



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Mejoramiento de la resistencia a la cavitación de recubrimientos de WC-Co a través del control de parámetros del proceso proyección térmica por *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF)

Manuel Alejandro Ramos Álvarez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2022

Mejoramiento de la resistencia a la cavitación de recubrimientos de WC-Co a través del control de parámetros del proceso proyección térmica por High Velocity Oxy-Fuel (HVOF)

Manuel Alejandro Ramos Álvarez

Propuesta de Trabajo Final de Maestría:
Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. Alejandro Toro

Línea de Investigación:

Desgaste por abrasión, erosión y cavitación

Grupo de Investigación:

Tribología y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al profesor Alejandro Toro por su paciencia, apoyo y dirección en este proceso y también por dejarme hacer parte de este gran grupo de trabajo. También agradezco a EPM y a su representante el ingeniero Pablo Gómez por haber hecho posible toda la financiación requerida para este proyecto.

A su vez agradezco a cada uno de los miembros del grupo de tribología y superficies por todo el apoyo y las asesorías cada vez que lo requería.

Agradezco a mi familia por toda la comprensión que tuvieron y el apoyo tan significativo en esta etapa de mi carrera.

Y deseo dar un agradecimiento especial a estos sujetos ya que hicieron los ratos de estudio mucho más agradables: Alexander Arboleda, Sebastián Sánchez, Sebastián Acosta, Jhonattan De La Roche, Carolina Chávez, Milena Gallego y Oscar Muñoz.

Mejoramiento de la resistencia a la cavitación de recubrimientos de WC-Co a través del control de parámetros del proceso proyección térmica por High Velocity Oxy-Fuel (HVOF)

Resumen

En la presente investigación se estudió la relación entre la resistencia a la cavitación de recubrimientos a base de WC-Co y los parámetros de proyección de la técnica de HVOF. Los recubrimientos fueron manufacturados con la pistola DJH-2600 la cual funciona con hidrógeno y oxígeno como gases de combustión. El proceso de proyección fue automatizado. Se obtuvieron tres repeticiones para cada condición de proyección para garantizar la repetibilidad de los experimentos. Se evaluó la resistencia a la cavitación mediante la prueba indirecta de la norma ASTM G-32 así como la rugosidad de los recubrimientos, la morfología superficial y la microestructura mediante SEM y microscopía óptica respectivamente. La porosidad de capa fue medida mediante tratamiento digital de imágenes. El análisis de las fases presentes en el recubrimiento fue llevado a cabo mediante XRD. Posteriormente los datos obtenidos se correlacionaron con los parámetros de proyección para así dar con la mejor receta. Se encontró que el parámetro que mayor efecto tuvo sobre todas las propiedades evaluadas fue el flujo total de combustión (FTC), mientras que la relación de combustión (RC) no tuvo un efecto estadísticamente significativo en los niveles evaluados en el plan experimental. Se logró mejorar la resistencia a la cavitación de los recubrimientos a base de WC-Co usando niveles elevados de FTC y una relación de combustión cercana al punto estequiométrico.

Palabras clave: *Proyección térmica por HVOF, recubrimientos a base de WC-Co, Cavitación, refinamiento Rietveld, porosidad, XRD.*

Improvement of the cavitation resistance of WC-Co coatings by the control of parameters of the thermal spray process High Velocity Oxy-Fuel (HVOF)

Abstract

In the present work, the relationship between the cavitation resistance of WC-Co based coatings and the thermal spraying parameters of the HVOF process was studied. The coatings were manufactured using DJH-2600 gun, which works with hydrogen and oxygen as combustion gases. The spraying process was automatized. Three repetitions were obtained for each projection condition to verify the experiments' repeatability. The resistance to cavitation was evaluated by the indirect test of the ASTM G-32 standard. The roughness of the coatings, its surface morphology and microstructure were studied with the aid of contact profilometer, SEM and optical microscopy. The porosity of the coatings was measured by digital image processing and the analysis of the phases present in the coating was carried out by XRD. Subsequently, the data obtained were correlated with the projection parameters to find the best spraying recipe. It was found that the total combustion flux was the parameter that had the strongest effect on every evaluated property, while the combustion ratio (RC) did not have a statistically significant effect on the levels evaluated in the experimental plan. It was possible to improve the cavitation resistance of the WC-Co based coatings using high levels of FTC and a combustion ratio close to the stoichiometric point.

Keywords: *HVOF thermal spraying, WC-Co based coatings, Cavitation, Rietveld refinement, porosity, XRD*

Contenido

1.	Introducción.....	12
1.1	Proyección térmica	12
1.1.1	La necesidad de recubrir	12
1.1.2	Principio de la Proyección térmica.....	12
1.1.3	Procesos de proyección térmica.....	13
1.2	Polvos de aporte.....	15
1.2.1	Polvos basados en WC-Co	15
1.3	Recubrimientos en base de WC-Co aplicados por HVOF	17
1.3.1	Propiedades Mecánicas de los recubrimientos aplicados por HVOF.....	17
1.3.2	Microestructura de los recubrimientos WC-Co.....	18
1.3.4	Descarburación de recubrimientos basados en WC	21
1.4	Tribología y tipos de Desgaste.....	24
1.4.1	Desgaste Adhesivo	24
1.4.2	Desgaste Abrasivo.....	25
1.4.3	Desgaste corrosivo.....	25
1.4.4	Desgaste por fatiga de contacto	25
1.4.5	Desgaste erosivo.....	25
1.4.6	Erosión por Cavitación	25
1.5	Desempeño tribológico y desgaste de los recubrimientos basados en WC-Co	27
1.5.1	Desgaste por cavitación de los recubrimientos basados en WC-Co.....	29
1.6	Comprensión actual de los efectos de los parámetros de proyección térmica por HVOF 32	
1.6.1	Caudal de Oxígeno	32
1.6.2	Caudal de Hidrógeno.....	32
1.6.3	Caudal de aire	33
1.6.4	Distancia de proyección	33
1.6.5	Tasa de Proyección de polvo (PFR)	33
2.	Motivación de la investigación	34
3.	Objetivos.....	35
3.1	Objetivo general	35
3.2	Objetivos Específicos	35
4.	Metodología.....	36
4.1	Procedimiento experimental	36
4.1.1	Caracterización de materia prima.....	36

4.1.2	Preparación superficial del sustrato	38
4.1.3	Determinación de los parámetros de proyección y aplicación de recubrimientos 40	
4.1.4	Caracterización química y microestructural de los recubrimientos aplicados	44
4.1.5	Caracterización topográfica, mecánica y tribológica	49
4.2	Análisis estadístico de los resultados	50
5.	Resultados y Análisis	51
5.1	Caracterización del polvo Woka 3653 fc.....	51
5.1.1	Morfología y composición química.....	51
5.1.2	Distribución de tamaño de partícula - DTP	52
5.1.3	Identificación de fases mediante difracción de rayos X.....	53
5.2	Resistencia adhesivo-cohesiva de los recubrimientos.....	55
5.3	Análisis morfológico y microestructural de los recubrimientos aplicados por HVOF. 56	
5.3.1	Porosidad.....	60
5.3.2	Calidad superficial.....	65
5.3.3	Espesor	69
5.3.4	Distribución de fases y descarburación.....	73
5.4	Análisis de propiedades de los recubrimientos.....	83
5.4.1	Dureza	83
5.4.2	Resistencia a cavitación.....	85
5.5	Relación entre la resistencia a la erosión por cavitación, las características de los recubrimientos aplicados y los parámetros de proyección.....	95
6.	Conclusiones	99
7.	Trabajos futuros	101
8.	Anexos	102
8.1	(Refinamiento Rietveld).....	102
8.2	Verificación de los supuestos del modelo.....	103
9.	Referencias	106

Lista de figuras

Fig. 1 Revisión de los diferentes procesos de proyección térmica [4].....	13
Fig. 2 Esquema del proceso de HVOF [6]	14
Fig. 3 Parámetros críticos de impacto para partículas esféricas [12]	16
Fig. 4 Comparación de las microestructuras de recubrimientos de WC-Co aplicados por APS a la izquierda y HVOF a la derecha [17].	19
Fig. 5 Difracción de rayos X a través de un cristal.	20
Fig. 6 Estructura hexagonal de β -W ₂ C. Átomos de tungsteno en negro formando una red secundaria metálica de HCP. átomos de carbono en gris los cuales son aleatorios y que dependiendo de su distribución se forman las diferentes fases de W ₂ C [9].	21
Fig. 7 Cortes isotérmicos del sistema ternario WC-Co a 2073,1773,1698, 1673, 1548, 1443°K. Las concentraciones se muestran en % en peso.(1)Co ₆ W ₆ Cy,(2)Co ₃ W ₃ Cy.[9].....	23
Fig. 8 Diagrama de Ellingham para las reacciones relevantes en un sistema W-C-Co [31]......	24
Fig. 9 Esquema del colapso de burbujas cerca de una superficie sólida [33].....	26
Fig. 10 Etapas características del patrón de tasa de erosión-tiempo y parámetros para la representación de la curva erosión por cavitación vs tiempo [35].	27
Fig. 11 Comparación del mecanismo de erosión en materiales dúctiles y frágiles[6].....	29
Fig. 12 Presentación esquemática del mecanismo de erosión por cavitación a) antes y b) durante la pérdida de material. 1) Grietas y poros existentes en el revestimiento, 2) salpicaduras superficies con unión débil, 3) grietas formadas por el desgaste por fatiga, 4) burbujas de cavitación y 5) superficie de fractura frágil [40].	30
Fig. 13 Morfologías transversales SEM típicas del revestimiento WC-10Co4Cr después de (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 15 h, (e) 25 h, y (f) 35 h de exposición a cavitación en el mismo punto de observación. Una comparación desde la a)- f) muestra claramente que los poros se expandieron a medida que aumentó el tiempo de erosión. Esto se resalta mediante el uso de rectángulos y círculos discontinuos. [18].....	31
Fig. 14 Diagrama de flujo experimental.....	36
Fig. 15 Medidor de espesores de corrientes inducidas Elcometer 456 Dual FNF.	44
Fig. 16 Sección de la micrografía escogida para el tratamiento digital de imágenes.....	46
Fig. 17 Histograma normalizado utilizado para el análisis de imagen.	46
Fig. 18 Procedimiento para el análisis digital de imagen para determinar la porosidad, a) imagen original a color, b) imagen en formato de 8 bits, c) imagen con histograma normalizado, d) imagen binarizada final con poros identificados en negro mediante threshold.	47
Fig. 19 Aspecto de las partículas del polvo Woka 3653 fc. SEM.	51
Fig. 20 Espectros EDS del polvo woka 3653fc en el cual se muestra las partículas donde fueron tomados los espectros.....	52
Fig. 21 Distribución de tamaño de partícula de polvo 3653fc.	52
Fig. 22 Identificación de fases y refinamiento Rietveld del polvo Woka 3653 fc. A) Identificación de fases, B) refinamiento completo, C) detalle de ajuste del modelo. Nótese que el Cr no se muestra en los difractogramas debido a su baja cantidad y a su combinación con el Co.....	55
Fig. 23 Imágenes de estereoscopio de la Falla causada por la prueba de resistencia adhesivo-cohesiva ASTM C633. A) y B) Cara del recubrimiento, C) y D) Contracara del adhesivo.	56
Fig. 24 Imagen de la sección transversal de la parte superior del recubrimiento. A) Poros, B) Frontera intersplat, C) Grietas, D) zonas ricas en la fase matriz, E) Óxidos, F) Partícula de WC. SEM.	57
Fig. 25 Sección transversal de la parte intermedia del recubrimiento. SEM.	57
Fig. 26 Micrografía SEM y mapa EDS de la sección transversal del recubrimiento. A) Porosidad debida a fusión insuficiente del polvo, B) Porosidad debida a óxidos ó atrapamiento de gases, C) Porosidad debida a desprendimiento de partículas sin fundir.	58
Fig. 27 Micrografía SEM en la sección transversal del recubrimiento con porosidad localizada mayormente en las capas superficiales, formando un gradiente de porosidad.	59
Fig. 28 Mapa SEM-EDS de la sección transversal de los recubrimientos aplicados revelando las Incrustaciones de corindón aplicadas mediante sandblasting.	60

Fig. 29 Imágenes binarizadas de la sección transversal de recubrimientos proyectados en diferentes condiciones (A, B, C, D, P). Microscopio óptico.....	61
Fig. 30 Secciones transversales de las condiciones proyectadas con un FTC 1250 LPM. (A y B) condición B, (C y D) condición A.....	62
Fig. 31 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la porosidad para un intervalo de confianza del 95%.....	62
Fig. 32 Comparación de medias para FTC vs Porosidad y RC vs Porosidad, usando el método de la diferencia mínima significativa (LSD) para un intervalo de confianza del 95% (utilizando el Software Minitab 19).....	63
Fig. 33 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la porosidad de los recubrimientos... 64	64
Fig. 34 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre Ra para un intervalo de confianza del 95%.....	66
Fig. 35 Comparación de medias para RC vs Rugosidad media (Ra), usando el método de la diferencia mínima significativa (LSD) para un intervalo de confianza del 95% (utilizando el Software Minitab 19).....	67
Fig. 36 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la rugosidad de los recubrimientos... 68	68
Fig. 37 Imagen y espectros composicionales EDS de la superficie del recubrimiento aplicado con la condición B.....	68
Fig. 38 Verificación de espesores mediante tratamiento digital de imágenes en la sección transversal... 70	70
Fig. 39 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para espesor usando un intervalo de confianza del 95%.....	71
Fig. 40 Gráficas de factoriales efectos para espesor.....	72
Fig. 41 Gráficas de comparación de medias de espesor para un intervalo de confianza del 95%.....	73
Fig. 42 Difractogramas de rayos X del polvo de aporte y de los recubrimientos representativos obtenidos en cada condición de proyección.....	74
Fig. 43 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición A. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.....	78
Fig. 44 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición B. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.....	78
Fig. 45 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición C. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.....	79
Fig. 46 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición D. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.....	79
Fig. 47 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición P del DOE. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.....	80
Fig. 48 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para contenido de WC usando un intervalo de confianza del 95%.....	81
Fig. 49 Gráficas de efectos factoriales para contenido de WC.....	82
Fig. 50 Gráficas de comparación de medias para %WC usando un intervalo de confianza del 95%.....	83
Fig. 51 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la dureza de los recubrimientos.....	84
Fig. 52 Pérdida de volumen acumulada de cada una de las condiciones proyectadas sometidas a desgaste erosivo por cavitación.....	85
Fig. 53 Tasa de desgaste por cavitación de cada una de las condiciones proyectadas.....	86
Fig. 54 Tasa de desgaste por cavitación de cada una de las condiciones proyectadas luego del período de inestabilidad al principio de la prueba.....	86
Fig. 55 Pérdida de volumen acumulada de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato sometidas a desgaste erosivo por cavitación.....	87
Fig. 56 Tasa de desgaste por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato.....	88
Fig. 57 Tasa de desgaste por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato luego del período de inestabilidad al principio de la prueba con intervalos de confianza del 95% calculados a partir de la media y la variabilidad natural.....	88
Fig. 58 Pérdida de volumen acumulada de las mejores condiciones proyectadas con y sin postratamiento vs el sustrato sometidas a desgaste erosivo por cavitación.....	89

Fig. 59 Tasa de erosión por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y su postratamiento vs el sustrato.....	90
Fig. 60 Tasa de erosión por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y su postratamiento vs el sustrato luego del período de inestabilidad al principio de la prueba.	90
Fig. 61 Profundidad de erosión media (MDE) para recubrimientos pulidos, no pulidos y sustrato después de 360min.	91
Fig. 62 Profundidad de erosión media (MDE) para recubrimientos pulidos, no pulidos y sustrato	91
Fig. 63 Daño causado por la erosión por cavitación a los recubrimientos con postratamiento. A) y B) Antes del ensayo, C) y D) a 360 minutos de ensayo.....	93
Fig. 64 Daño causado por la erosión por cavitación a los recubrimientos sin postratamiento. A) y B) a 360 minutos, C) antes del ensayo.....	93
Fig. 65 Daño de picadura causado por el fenómeno de erosión por cavitación sobre las muestras no pulidas después de 360min de ensayo. A y C)imágenes en electrones secundarios SEI, B y D)imágenes en electrones retrodispersados BEC.	94
Fig. 66 Relación entre la rugosidad media del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.	95
Fig. 67 Relación entre la porosidad del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.....	96
Fig. 68 Relación entre el espesor del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.....	96
Fig. 69 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para Erosión por cavitación EC usando un intervalo de confianza del 95%.....	97
Fig. 70 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la erosión por cavitación EC de los recubrimientos.	97
Fig. 71 Gráficas de comparación de medias para Erosión por cavitación usando un intervalo de confianza del 95%.	98
Fig. 72 Gráficos de residuos para Rugosidad.	103
Fig. 73 Gráficos de residuos para Espesor.....	104
Fig. 74 Gráficos de residuos para contenido de WC.	104
Fig. 75 Gráficos de residuos para la erosión por cavitación EC.	105
Fig. 76 Gráficos de residuos para porosidad.	105

Lista de Tablas

Tabla 1 Ficha técnica del polvo 3653fc suministrada por el fabricante[50].	37
Tabla 2 Composición química del acero AISI 420 utilizado como sustrato. Obtenida mediante espectrometría de emisión óptica en la UdeA.	38
Tabla 3 Factores y niveles usados para el proceso de proyección de los recubrimientos.	41
Tabla 4 Parámetros fijos de proyección para los recubrimientos aplicados.	43
Tabla 5 Plan experimental para proyecciones de los recubrimientos.	43
Tabla 6 Parámetros de las pruebas de desgaste por cavitación.	50
Tabla 7 Resultados de pruebas de resistencia adhesivo-cohesiva.	55
Tabla 8 Resumen de porosidad para cada condición de proyección.	64
Tabla 9 Resumen de resultados de mediciones de parámetros de rugosidad para cada condición de proyección.	65
Tabla 10 ANOVA de Rugosidad (Ra) vs. FTC; RC; PtCentral.	66
Tabla 11 Resumen de espesor para cada condición de proyección.	69
Tabla 12 Comparación entre técnicas de medición de espesores.	69
Tabla 13 ANOVA de Rugosidad (Ra) vs. Espesor(um); FTC; RC; PtCentral	70
Tabla 14 ANOVA de WC% vs. Espesor(um); FTC; RC; PtCentral.	71
Tabla 15 ANOVA de Espesor(um) vs. FTC; RC; PtCentral.	71
Tabla 16 Fases y fichas correspondientes a la base de datos utilizadas para la identificación de fases.	74
Tabla 17 Resumen de cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.	77
Tabla 18 Resumen de desviación estándar de la cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.	77
Tabla 19 Resumen de desviación estándar de la cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.	77
Tabla 20 ANOVA de WC% vs. FTC; RC; PtCentral.	81
Tabla 21 Resumen de medidas de microdureza para cada condición con su desviación estándar. Carga aplicada de 500gf.	84

1. Introducción

1.1 Proyección térmica

1.1.1 La necesidad de recubrir

Desde que ocurrió la revolución industrial los seres humanos han cambiado muchos aspectos de la vida, el mundo ha sufrido una creciente industrialización y evolución tecnológica generando también un aumento en la demanda energética necesaria para su funcionamiento y un aumento en el desarrollo de fuentes de energía. Debido a esto la energía hidroeléctrica ha sido utilizada como una fuente de energía renovable, teniendo un alto impacto en la producción energética mundial, la cual se estima que es de 1.31 TW que representa 16.3 % de la demanda de energía total y el 85% de la energía renovable total generada. Dado el potencial que posee la generación de energía hidroeléctrica para satisfacer la creciente demanda de energía requerida, las centrales son sometidas a mayores cargas de generación y a condiciones de trabajo más agresivas. En regiones como Sudamérica y Asia la generación de energía hidroeléctrica aún está en el desarrollo de nuevos proyectos para la identificación de problemas existentes y la mitigación de su severidad, estos problemas han demostrado que ciertas las aplicaciones exigen combinaciones de características del material que no se podían cumplir con el uso de cualquier material puro, único. Debido a esto, las modificaciones a las superficies y los recubrimientos han sido usados para producir componentes que combinan características de diferentes materiales (tenacidad, dureza, peso) [1], [2]. Estas son algunas ventajas de utilizar recubrimientos por proyección térmica:

1. Aumentar la vida útil de las piezas
2. Quitar la dependencia de un sustrato específico para ciertas funciones de la pieza.
3. Extender los límites operacionales y ambientales de las piezas.

1.1.2 Principio de la Proyección térmica

Proyección térmica es un término que se utiliza para nombrar un grupo de procesos de recubrimientos en los que se usa material metálico y no metálico. Estos procesos están agrupados en tres grandes categorías: Proyección térmica por llama, Proyección térmica por arco eléctrico y Proyección térmica por plasma. Estos tipos de proyección de térmica se usan para calentar el material de aporte hasta llevarlo a un estado fundido o semifundido, y las partículas calentadas son aceleradas y propulsadas hacia una superficie previamente preparada. Tras el impacto con la superficie las partículas se acumulan formando una estructura laminar o de "splats" [3].

1.1.3 Procesos de proyección térmica

Las diferentes técnicas de proyección térmica se pueden clasificar de acuerdo con la fuente de energía utilizada para calentar y acelerar las partículas. En la Fig. 1 se muestra una revisión de los diferentes procesos de proyección. En la industria de la generación de energía se usan preferencialmente los procesos por combustión y los de descarga de arco eléctrico [4].

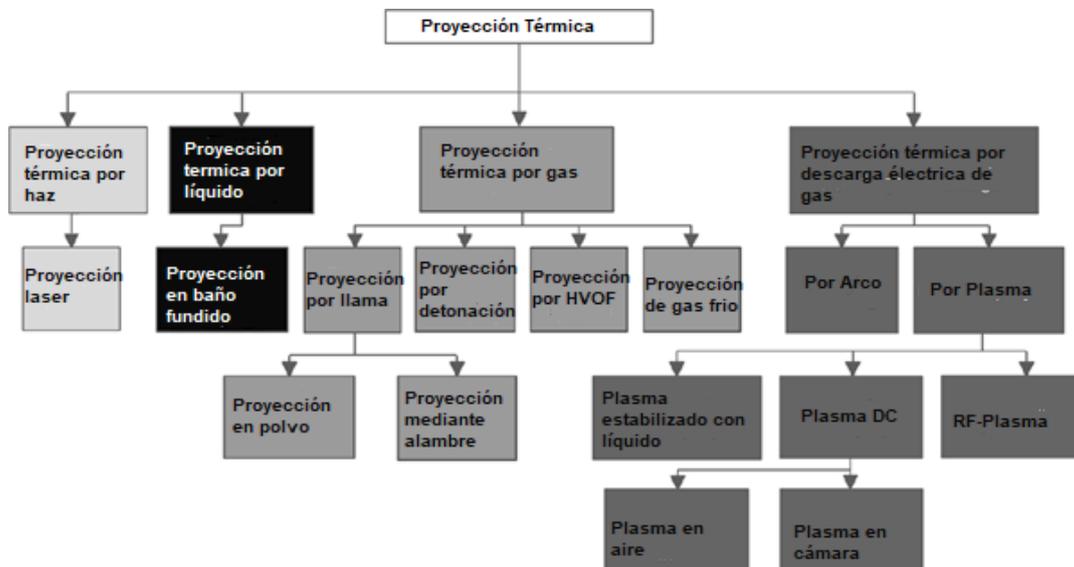


Fig. 1 Revisión de los diferentes procesos de proyección térmica [4]

1.1.3.1 Proyección por combustión de gas

Los procesos de proyección en los cuales se usa gas para crear una combustión son: Proyección por llama (Flame Spraying: FS), Proyección por detonación (Detonation Gun Spraying: D-Gun) y Proyección por combustión a alta velocidad (High-velocity Oxy Fuel: HVOF). Estos procesos aún son estudiados como es el caso de esta tesis en la que se evalúa el proceso de proyección por HVOF, debido a que la optimización de sus parámetros puede ayudar a evitar problemas como la oxidación y la reducción de la porosidad del recubrimiento final [5].

1.1.3.2 Proyección por llama (FS)

La proyección térmica por llama es cronológicamente la primera técnica de proyección térmica. Desarrollada por el ingeniero suizo Günther Schoop en 1917, este proceso fue usado inicialmente para fundir metales, pero luego se fue extendiendo para el desarrollo de metales refractarios e incluso cerámicos.

En la proyección térmica por llama se genera la combustión del combustible con el oxígeno para generar una llama, el gas entra de forma axial y el polvo del material de aporte puede entrar de forma axial o perpendicular al jet, (también puede ser usado alambre como material de aporte en lugar de polvo). Estas partículas se funden en la llama que puede estar entre 3000 y 3350 K y son aceleradas a velocidades de 80 a 100 m/s en dirección de la pieza de trabajo [5].

1.1.3.3 Proyección por detonación D-Gun

La D-Gun fue desarrollada a principios de la década de 1950 por Union Carbide (Poorman, 1955) y luego en 1960 en el instituto Paton en Kiev. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en la mezcla de oxígeno y acetileno que se carga en la cámara de combustión junto con el polvo, la mezcla de estos gases es encendida y explota de manera que la detonación acelera el polvo. Con el fin de que no se produzca el retroceso de llama en el uso de esta técnica, también se utiliza el nitrógeno para purgar el barril. Se ha reportado una temperatura de 4500K y velocidades 1000 hasta 3000 m/s [5].

1.1.3.4 Proyección por HVOF

La pistola de HVOF fue desarrollada a finales de la década de 1970 y a comienzos de 1980. En este proceso el combustible (hidrógeno, propano o propileno) y el oxígeno son usados para crear un jet de combustión que normalmente llega a temperaturas de 2773 a 3373°K, la combustión toma lugar en una cámara de combustión que está a alta presión, el jet sale por una pequeña boquilla que normalmente tiene entre 8 y 9 mm de diámetro lo que genera un flujo supersónico y la salida de las partículas del material de aporte a alta velocidad la cual se ha reportado que puede llegar a 1600 m/s. La cámara de combustión y la boquilla son intensamente refrigerados con agua. El esquema del proceso de HVOF se puede ver en la Fig. 2. La técnica de HVOF se ha convertido en un estándar para la obtención de recubrimientos de carburo de tungsteno para resistencia a abrasión y erosión y muchas aplicaciones en la industria aeronáutica en las que previamente se usaba cromo electrolítico han sido reemplazadas por carburos y aleaciones aplicadas por HVOF [5].

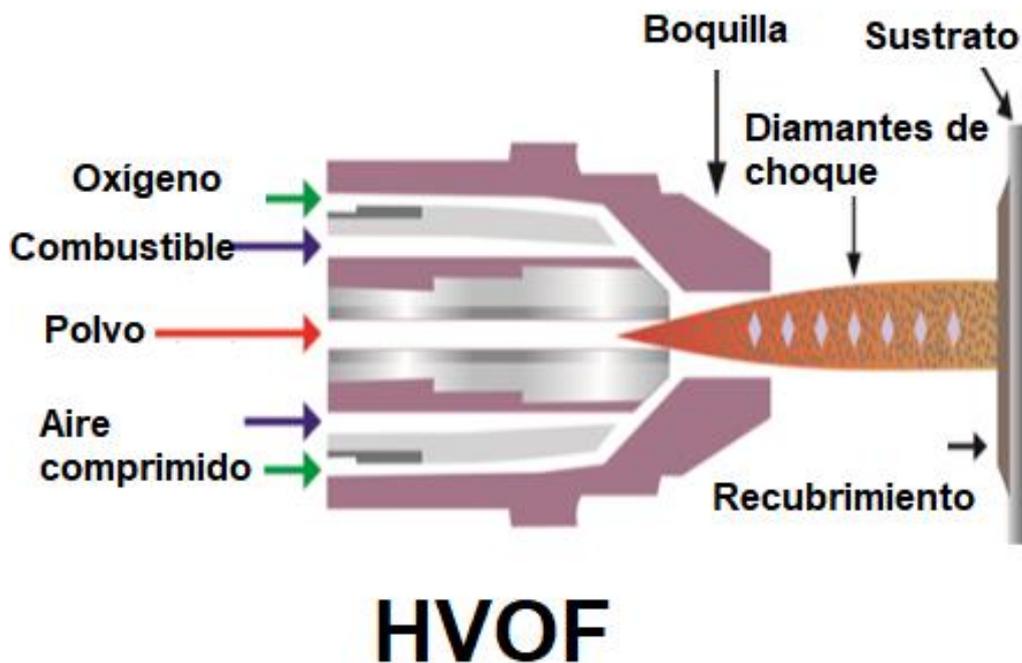


Fig. 2 Esquema del proceso de HVOF [6]

1.1.3.5 Proyección por plasma atmosférico (APS)

La pistola de proyección por plasma está basada en el generador de plasma tipo-Gerdien desarrollada en 1922. El proceso de proyección con el uso de plasma ha sido patentado por Gage, como también por Giannini y Ducati en 1960.

El generador de plasma consiste en un ánodo circular que generalmente es de cobre y un cátodo de tungsteno al torio. La descarga del arco eléctrico, soportada por un generador a través de los conectores calienta los gases de trabajo, que se expanden en la atmósfera formando un jet. El polvo, suspendido en un gas de soporte, se inyecta en el jet. Las partículas fundidas se aceleran hacia el sustrato y se forma el recubrimiento.

Las temperaturas reportadas normalmente en esta técnica llegan hasta los 14000 K y sus velocidades alcanzan los 800 m/s. Debido a su gran temperatura en materiales como el WC se genera una gran descarburación y alta oxidación[5], [7].

1.2 Polvos de aporte

Las características del material de aporte juegan un papel importante en las propiedades del recubrimiento ya que influye en la eficiencia de deposición y la tasa de deposición. Las propiedades del polvo más influyentes son:

- Morfología, La cual afecta la porosidad, espesor y esfuerzos residuales.
- Distribución de tamaño de partículas, la cual afecta en la velocidad y la temperatura de las partículas y en la cuantificación de fases.
- Propiedades transporte, las cuales son responsables de las fluctuaciones en la tasa de alimentación del polvo lo que hace que afecte la interacción entre las partículas y el jet.
- Composición química, ya que ciertos elementos químicos son sensibles a las elevadas temperaturas de las técnicas de proyección térmica lo que podría generar fases no deseadas y descomposición de las fases deseadas. [2]

1.2.1 Polvos basados en WC-Co

El polvo de carburo de tungsteno y cobalto es actualmente el material más utilizado para enfrentar condiciones de desgaste abrasivo y erosivo, no porque tenga la mayor dureza, la mayor tenacidad a la fractura o el mayor punto de fusión sino debido a que el Co no forma carburos y el W es parcialmente soluble en el Co lo que aumenta la cohesión entre ellos dos. Normalmente a estos polvos se les agrega Cr con el fin de aumentar su resistencia a la corrosión [8],[9]. Pero cuando este material se encuentra a temperaturas altas es propenso a oxidación y descarburación formando fases frágiles, lo que disminuye su resistencia al

desgaste; esto hace que sea complicado aplicar estos polvos bajo técnicas de plasma debido a la alta temperatura que se alcanza durante la proyección.

Los polvos de WC-Co se encuentran en varias distribuciones de tamaño de partículas. Esta característica afecta directamente el fenómeno de descarburación debido a que mientras las partículas sean más pequeñas se calentarán mucho más debido a que tienen una área específica mucho mayor, aparte de esto hay una gran relación entre la porosidad interna de las partículas de polvo y su dinámica de vuelo, algunos autores reportan que partículas más porosas alcanzan mucha más velocidad en el vuelo pero también mucha más temperatura debido también a su mayor área específica [2] y como resultado de estos estudios es recomendable utilizar tamaños de partículas con un diámetro promedio de 40 μm para disminuir la descarburación del recubrimiento. Pero también se ha estudiado que el uso de partículas más pequeñas da como resultado recubrimientos con mucha más resistencia adhesivo-cohesiva, de tal forma que optimizar los parámetros de proyección en polvos de más bajo tamaño podría llevar a mejoras significativas en la resistencia al desgaste del recubrimiento [2], [10], [11].

Como se puede observar en la Fig. 3, hay un aumento proporcional en la velocidad con un aumento en el tamaño de partícula y una disminución proporcional en la velocidad de las partículas (V_p) con el aumento temperatura de partícula (T_p) debido al ablandamiento térmico asociado [12].

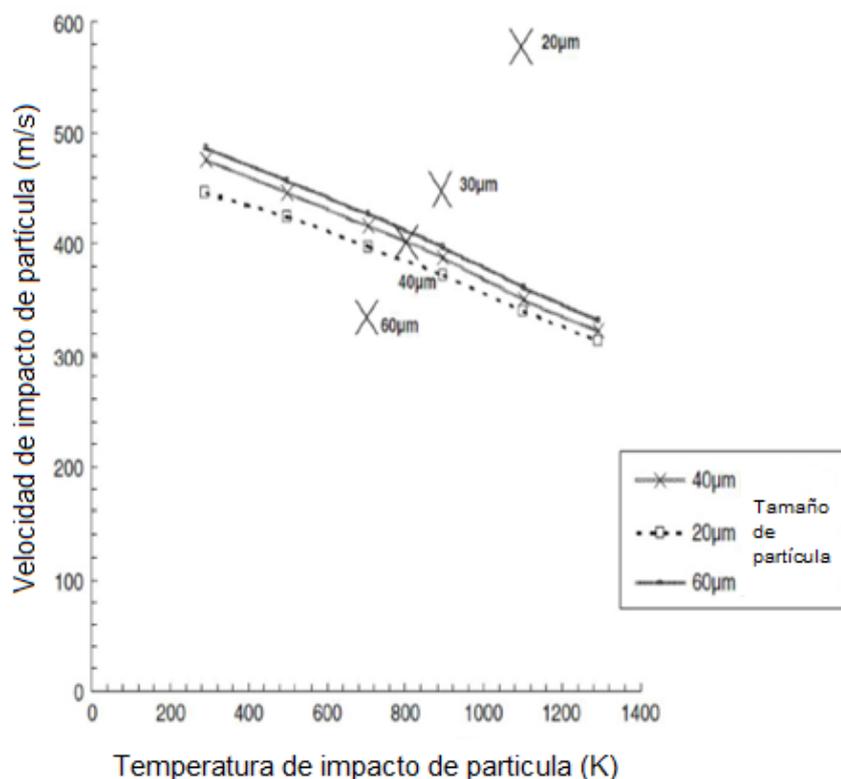


Fig. 3 Parámetros críticos de impacto para partículas esféricas [12]

1.3 Recubrimientos en base de WC-Co aplicados por HVOF

Cuando se utilizan parámetros de proyección optimizados la técnica de proyección térmica HVOF es una de las mejores técnicas para la aplicación de recubrimientos de WC-Co, debido a sus bajas temperaturas en relación con otras técnicas como APS, además de esto su alta velocidad permite que la microestructura obtenida tenga menores defectos que afectan la resistencia como porosidad, grietas y óxidos.

El proceso HVOF es complejo porque implica combustión, turbulencia, flujo compresible, flujo multicomponente, transformaciones de fase, transición subsónica / supersónica, fusión de material, deformación de gotas y solidificación. Los cuatro principales subprocesos fisicoquímicos que ocurren en el proceso HVOF pueden ser descritos como sigue [13], [14]:

- I. Transformación de la energía química en energía térmica del gas por oxidación del combustible en la cámara de combustión.
- II. Conversión de energía térmica en energía cinética del gas por expansión a través de la boquilla, incluyendo transferencia de energía del gas a las partículas durante este proceso de expansión.
- III. El régimen del flujo el cual depende fuertemente de la diferencia de presión entre la salida de la boquilla y presión atmosférica.
- IV. Conversión de energía cinética y térmica de las partículas en trabajo de deformación viscosa y energía superficial durante el depósito de recubrimiento.

1.3.1 Propiedades Mecánicas de los recubrimientos aplicados por HVOF

Una de las características mecánicas más importantes en los recubrimientos aplicados por HVOF es la presencia de tensiones residuales, las cuales provienen de tres fuentes diferentes, a saber: (i) los esfuerzos de solidificación, (ii) los esfuerzos de enfriamiento y (iii) las tensiones de granallado. Las tensiones de enfriamiento se generan a partir de la rápida solidificación de cualesquiera partículas fundidas que inciden en la superficie objetivo. Estas tensiones son siempre de naturaleza extensible ya que el sustrato de contacto sólido o el revestimiento subrayado no se adapta a la contracción del splat [15]. Sin embargo, su aparición es limitada en HVOF ya que la baja las temperaturas de deposición resultan en una fracción significativa de las partículas que inciden en estado sólido. Los esfuerzos residuales de enfriamiento son causados por las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato y pueden ser de naturaleza de compresión o tensión dependiendo de los coeficientes de expansión térmica. Los esfuerzos de solidificación y de enfriamiento forman los esfuerzos térmicos, estos pueden ser de compresión o de tensión dependiendo de las relaciones mencionadas anteriormente. Es esperado que los esfuerzos residuales térmicos de la técnica de HVOF sean mucho menores que los encontrados en técnicas de proyección basadas en

plasma debido a la baja temperatura de deposición. Finalmente, en el caso de la técnica de proyección HVOF las tensiones residuales de granallado o de preparación de superficies ejercen el papel dominante en la determinación del valor neto de las tensiones residuales de los recubrimientos, debido a la mayor velocidad de partículas proyectadas y a su menor temperatura como ya se explicó anteriormente, estos esfuerzos son generalmente de naturaleza compresiva. Además de esto los materiales aplicados con esta técnica son típicamente metálicos, con un mejor ajuste del coeficiente de expansión térmica [2], [16]

Generalmente las tensiones residuales de naturaleza compresiva son deseadas para los recubrimientos que se encuentran en condiciones de alto desgaste, debido a que estas suprimen las grietas. Por este motivo es necesaria su medida en muchas ocasiones para realizar un control de calidad en los recubrimientos.

Otra propiedad importante en los recubrimientos aplicados por HVOF es la dureza o micro dureza, la cual se utiliza mucho para medir la calidad de los recubrimientos utilizando la norma ASTM E-384 ya que esta medida es función de varias características para el rendimiento del recubrimiento ante el desgaste, algunas de estas características son:

- Contenido de WC
- Porosidad
- Cohesión intersplat
- Tensiones residuales
- Tamaño de grano de WC
- Endurecimiento de la fase aglutinante

1.3.2 Microestructura de los recubrimientos WC-Co

La microestructura de estos recubrimientos se caracteriza normalmente por su gran variación debido al tipo de polvo, los parámetros de proyección y la preparación superficial. Además, se ha estudiado que la microestructura que produce la técnica de HVOF es mucho mejor que la que producen otras técnicas como APS, ya que es mucho más homogénea y sin tantos defectos como se puede ver en la Fig. 4 [2], [17].

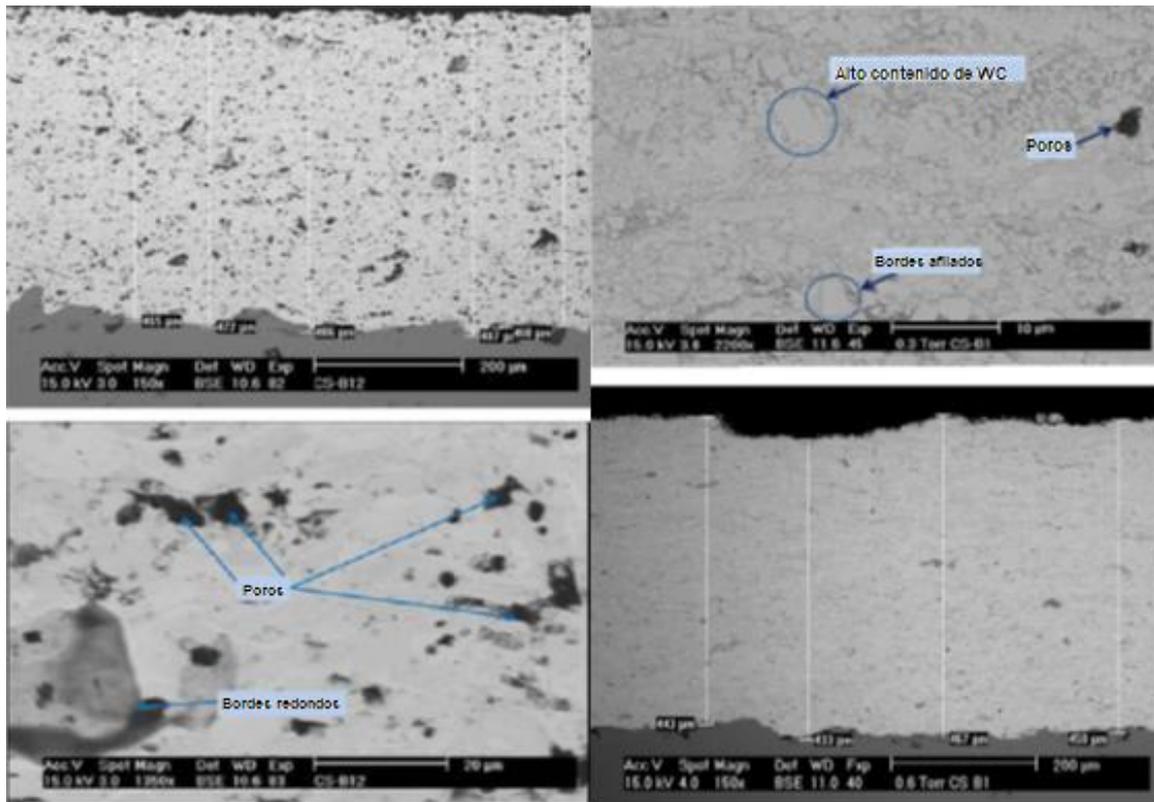


Fig. 4 Comparación de las microestructuras de recubrimientos de WC-Co aplicados por APS a la izquierda y HVOF a la derecha [17].

Normalmente la microestructura deseada en los recubrimientos de WC-Co es aquella que tiene alto contenido de la fase WC, es decir, que no presente variantes empobrecidas en carbono como W_2C o estructuras complejas fruto de procesos de oxidación. Otra característica importante en la microestructura de los recubrimientos que también tiene influencia en el desgaste y más aún en el desgaste por cavitación es la porosidad, ya que ésta promueve variaciones de presión en el fluido que resultan en la formación y posterior implosión de burbujas, con la correspondiente liberación de energía en la forma de ondas de choque que fatigan el material. La erosión por cavitación comienza inicialmente alrededor de los poros y grietas preexistentes y estos aumentan de tamaño durante el proceso de cavitación [18].

Según algunos estudios recientes sobre la microestructura de los recubrimientos de WC-Co los parámetros de proyección tienen gran influencia en las propiedades de los recubrimientos como su microestructura, dureza y por ende su resistencia al desgaste [16], [19], [20].

1.3.3 Identificación de fases de los recubrimientos basados en WC utilizando Difracción de rayos X (DRX).

Normalmente la técnica utilizada para la caracterización de las fases de los recubrimientos basados en WC es la difracción de rayos X, la cual es una técnica ampliamente utilizada para analizar las fases cristalinas presentes en los materiales. El concepto principal en la técnica de DRX es que los rayos X experimental interferencia con la estructura cristalina. La interferencia es constructiva si y solo si el espaciado de una determinada familia de planos de la red cristalina equivale a un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos incidentes (ver Fig. 5), esto es explicado por la ley de Bragg [21].

$$n\lambda = 2d_i \sin\theta \quad (4)$$

Donde n es un parámetro adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos incidentes, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia del haz.

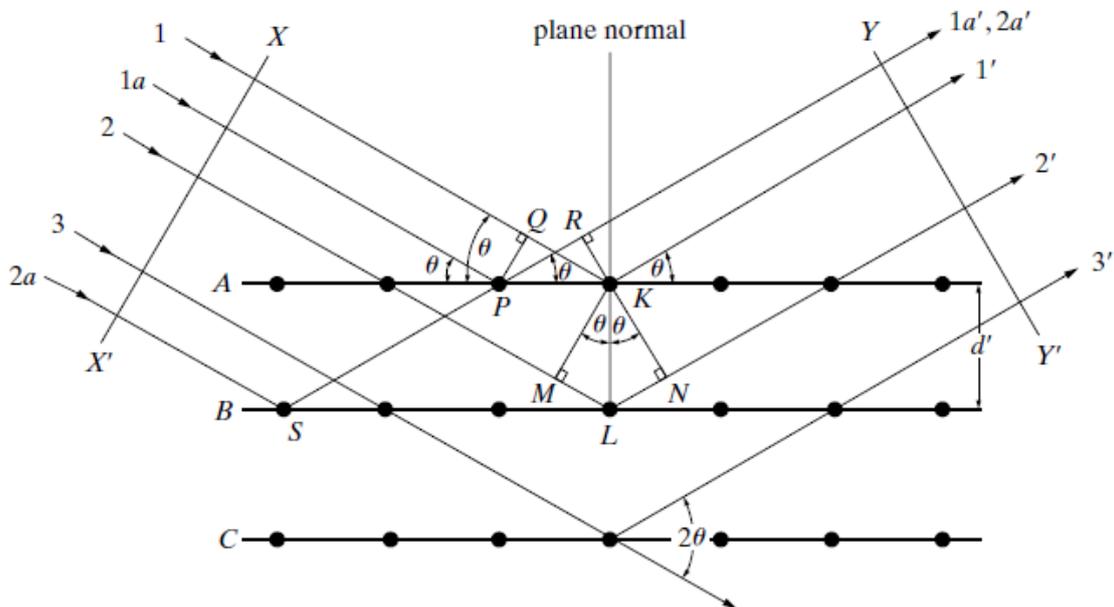


Fig. 5 Difracción de rayos X a través de un cristal.

1.3.4 Descarburación de recubrimientos basados en WC

En el sistema cermet WC-Co la descarburación puede ocurrir debido a dos mecanismos, una de ellas es la eliminación de carburos debido al rebote de las partículas de polvo en el sustrato y la otra es debido a reacciones que se dan cuando se alcanzan altas temperaturas provocando disolución y difusión generalmente cuando las partículas están en vuelo esta última es la causa más conocida en la literatura [22].

El sistema W-C incluye dos fases que influyen mucho en la resistencia al desgaste: W_2C y WC, cada uno con varias modificaciones estructurales, que son estables en ciertos rangos de temperatura y concentración. Se ha estudiado que la Fase W_2C tiene una naturaleza frágil lo que la hace más susceptible al desgaste. Se describen cuatro modificaciones para la fase W_2C . Tres de ellas son: β'' - W_2C de baja temperatura, β' - W_2C intermedio y β - W_2C de alta temperatura, que también fueron designados en los trabajos como α -, β - y γ - W_2C , respectivamente. Sin embargo, las estructuras de estas modificaciones fueron propuestas en base a datos experimentales limitados. La cuarta modificación es designada como ϵ - W_2C la cual solamente es detectada mediante difracción de rayos de neutrones. En todas las modificaciones de W_2C , los átomos de tungsteno forman una estructura hexagonal compacta HCP como se puede ver en la Fig. 6, cuya mitad de los intersticiales octaédricos están ocupados por átomos de carbono y la distribución de estos átomos de carbono causa la formación de fases diferentes de W_2C [23]–[26].

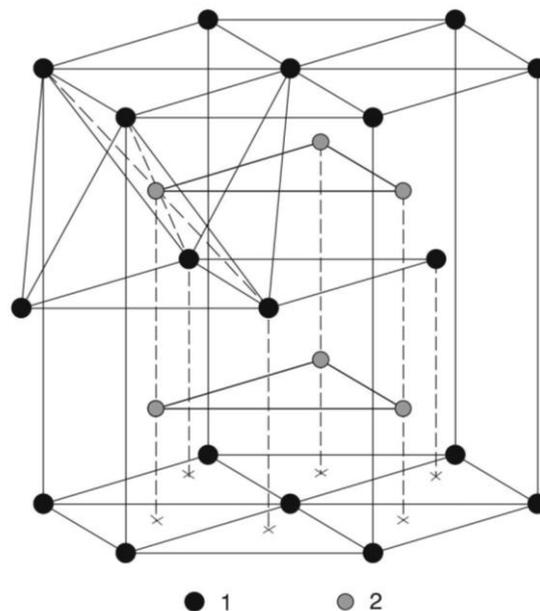


Fig. 6 Estructura hexagonal de β - W_2C . Átomos de tungsteno en negro formando una red secundaria metálica de HCP. átomos de carbono en gris los cuales son

aleatorios y que dependiendo de su distribución se forman las diferentes fases de W2C [9].

1.3.4.1 Mecanismo de rebote de Carbono

El mecanismo de descarburación por rebote en el proceso de HVOF sucede cuando la mayor parte de la pérdida de carburo ocurre después del impacto de partículas en la superficie y se ha estudiado que esto sucede debido a un tamaño de partícula muy grande de estos carburos.

El modelo analítico que proponen LI et al [27] explica bien el comportamiento de deposición de carburo. Cuando se está realizando la proyección los constituyentes de la matriz de aglutinante empiezan a aumentar y empieza a disminuir el contenido de carburo y carbono. En consecuencia, la densidad de las partículas de carburo en el recubrimiento se reducirá cada vez más en comparación con la del polvo y esto se ve mucho más drásticamente al aumentar el tamaño de las partículas de carburo en el polvo. Un recubrimiento de cermet de composición idéntica al polvo solo puede obtenerse con un polvo en el cual su tamaño de partícula sea menor al tamaño del Split. Además, se descubrió que los procesos de baja velocidad, como la proyección por plasma, pueden suprimir el rebote de las partículas de carburo durante la aplicación, pero produce mucha más disolución térmica y mucha más oxidación en comparación con el proceso de pulverización de alta velocidad HVOF [27].

1.3.4.2 Mecanismo de oxidación y disolución térmica de WC-Co

La descarburación por disolución térmica de los recubrimientos de WC-Co ha sido muy estudiada por diversos investigadores [28]–[30], y se han sugerido varios mecanismos para este fenómeno.

Aunque se espera que cualquier proceso de proyección térmica produzca más descarburación por disolución térmica que el HVOF debido a que este último presenta temperaturas mucho menores, también se han reportado fases de W2C en recubrimientos obtenidos por esta técnica. El WC normalmente se funde a los 3143°K y el cobalto a los 1770°K esto hace que el mecanismo por el cual se genera la fase W2C no sea específicamente por fusión del WC debido a que el HVOF normalmente alcanza temperaturas máximas de 2000°K, pero el WC se diluye cuando el Co se encuentra en estado líquido y esto si es posible en el proceso de proyección además de esto las partículas de polvo más pequeñas se funden mucho antes debido a su superficie específica mayor. Ya que la disolución del WC solo es posible si hay Co fundido en la técnica de proyección por HVOF se presenta esta disolución, pero no está muy detallado en la literatura si esto ocurre cuando las partículas están vuelo o durante la formación de los splats[22].

El conocimiento de las fases del sistema de WC-Co fue desarrollado antes de 1952, época en la cual los nuevos avances en caracterización de materiales permitieron entender mucho mejor la microestructura y la química de los materiales. Los resultados de estos estudios y estudios más modernos muestran que los sistemas WC-Co forman varios compuestos ternarios como: cúbicos $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, hexagonales CoW_3C , $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ y $\text{Co}_6\text{W}_{20}\text{C}_7$. Estos carburos muestran una notable deficiencia de carbono debido a que no son estequiométricos por lo tanto deben escribirse teniendo en cuenta la posible no estequiometría. Los carbonos $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}_y$ y $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}_y$ a menudo se unen en una sola fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$; cuando esta fase se encuentra con un contenido de carburo deficiente corresponde al carburo $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_y$ en los cortes isotérmicos del diagrama de fases ternario Co-W-C como se puede ver en la Fig. 7 [9]

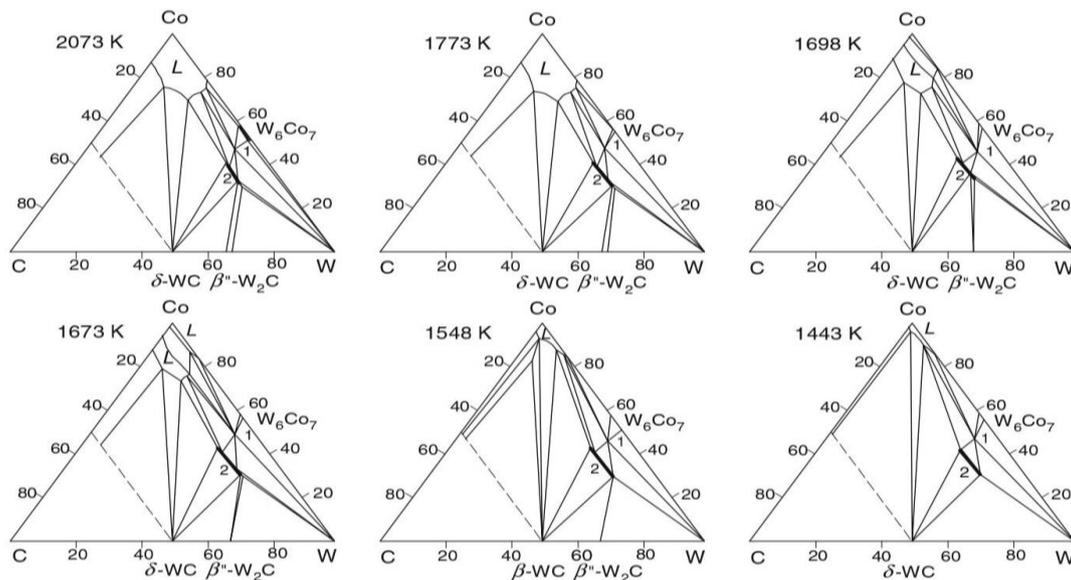


Fig. 7 Cortes isotérmicos del sistema ternario WC-Co a 2073, 1773, 1698, 1673, 1548, 1443°K. Las concentraciones se muestran en % en peso. (1) $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_y$, (2) $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$. [9]

Los diagramas de fase ternarios presentan las transformaciones de fase en diferentes temperaturas, la fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}_y$ debido a la descarburación y una fase sólida $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}_y$, estos compuestos ternarios se forman si el contenido de átomos de carbono es menor al contenido de átomos de tungsteno [9].

Las partículas más pequeñas son más sensibles a la descarburación debido a su área específica mayor y son más propensas a fundirse. Stewart et al [31] mostró que la oxidación del carbono es la reacción más favorable arriba de los 1000°K usando un diagrama de Ellingham como el que se presenta en la Fig. 8, Debido a las temperaturas del proceso de proyección el carbono comienza a agotarse por la oxidación en las intercaras del aglutinante expuesto con la mezcla de gases oxidantes, el paso final es la formación del splat y la rápida solidificación, lo que crea la fase amorfa de W-C-Co, la cual es más frágil y propensa a la propagación de grietas y de la cual se habló anteriormente. Además, la formación de la fase W_2C la cual también es frágil, depende del

tamaño de grano de WC ya que los granos más pequeños son rodeados por estructuras uniformes de W₂C y los granos más grandes por múltiples cristales de W₂C con una estructura columnar.

Considerando una estructura descarburada, cualquier tratamiento térmico (lo que pasa por un rápido o lento enfriamiento) promueve la formación de fases frágiles como las que se hablaron anteriormente Co₃W₃Cy, Co₆W₆Cy [2], [16].

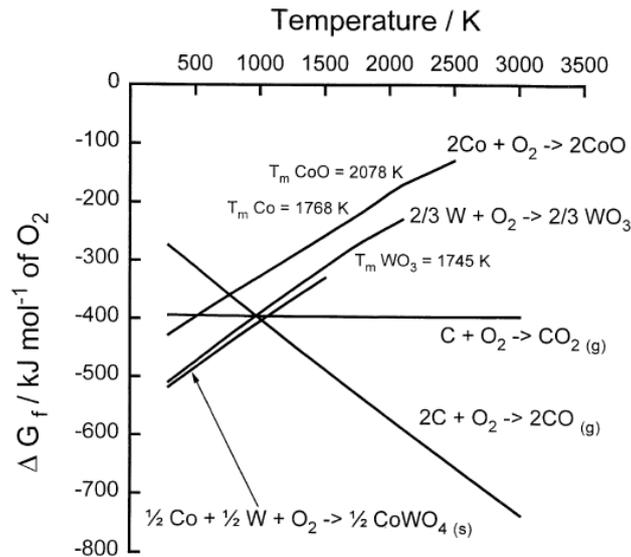


Fig. 8 Diagrama de Ellingham para las reacciones relevantes en un sistema W-C-Co [31]

1.4 Tribología y tipos de Desgaste

La tribología es definida como la ciencia que estudia la interacción entre superficies en movimiento y las practicas relacionadas a ello, en general cuando existe un sistema tribológico en el cual hay una interacción entre dos superficies en movimiento, se generan algunas perturbaciones ya sea por vibración, calor o el ambiente lo que genera una pérdida de masa y de energía, esto es lo que se denomina desgaste y se clasifica debido al mecanismo físico por el cual se da la pérdida material. Los mecanismos de desgaste básicos son [32]:

1.4.1 Desgaste Adhesivo

En este mecanismo de desgaste la pérdida de material ocurre debido a la afinidad química entre dos materiales ya que el hecho de que dos superficies de peguen es atribuido a las fuerzas interatómicas y estas son más fuertes cuando las dos superficies son químicamente similares [32].

1.4.2 Desgaste Abrasivo

Es asociado con el corte o el arado en la superficie desgastada, generalmente ocurre cuando hay una diferencia muy significativa entre las durezas de las superficies que interactúan, pero también es muy importante la rugosidad de estas y su forma [32].

1.4.3 Desgaste corrosivo

Este tipo de desgaste este asociado a la acción combinada de la corrosión y el desgaste por deslizamiento, este último desprende fácilmente los óxidos generados por la corrosión [32].

1.4.4 Degaste por fatiga de contacto

El cual ocurre cuando hay una propagación de grietas debido a cargas bajas pero repetitivas a bajas o altas frecuencias en el material, estas grietas generalmente se generan en la superficie y se magnifican gracias concentraciones de esfuerzos en el material como poros [32].

1.4.5 Desgaste erosivo

este tipo de desgaste podría ser una variación del desgaste abrasivo. Ocurre cuando hay un impacto significativo de partículas en la superficie dependiendo en gran medida del ángulo de impacto de estas, debido a que en materiales blandos el ángulo de impacto más agresivo es normalmente inferior a 90 grados generando micro corte y en materiales frágiles los ángulos de impacto normales a la superficie provocan mayor daño generando microgrietas [32].

1.4.6 Erosión por Cavitación

La erosión por cavitación se presenta en componentes como tuberías, hidroturbinas, válvulas, entre otros. Este fenómeno es una derivación de los desgastes por fatiga y erosivo, ya que este mecanismo de desgaste es generado por la fluctuación de presión local en el fluido que generan burbujas, estas burbujas implosionan y generan ondas ultrasónicas a muy altas frecuencias que fatigan el material y provocan la pérdida de material causando la pérdida de eficiencia de los componentes descritos anteriormente e incluso fallas catastróficas y pérdida total del componente, el esquema del colapso de las burbujas en una superficie solida se puede observar en la Fig. 9 [33]. Generalmente este tipo de desgaste está acompañado de erosión por partículas ya que el fluido que normalmente se encuentra en máquinas hidroeléctricas está acompañado de lodo y sedimentación [32].

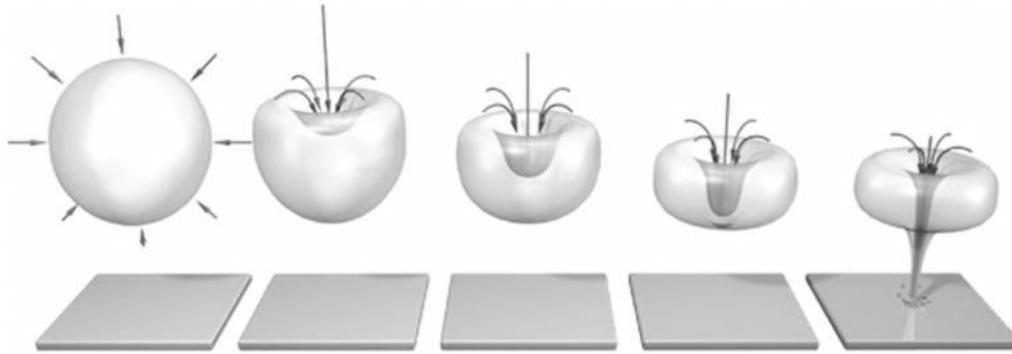


Fig. 9 Esquema del colapso de burbujas cerca de una superficie sólida [33].

Cuando ocurre el fenómeno de erosión por cavitación el colapso violento de las burbujas o cavidades en el fluido va acompañado de pulsos de flujo repentino que causa esfuerzos en la superficie capaces de generar deformación plástica. La magnitud de estos esfuerzos va desde unos pocos cientos a 1000 Mpa, lo cual es suficiente para generar daños en las diferentes aleaciones [34]. La selección de materiales más resistentes a este tipo de desgaste requiere una comprensión de los mecanismos de erosión y de respuesta del material a la exposición de las tensiones generadas por la cavitación. Muchos materiales han sido estudiados bajo condiciones de erosión por cavitación a lo largo de los años como: aleaciones basadas en Al, Co y Ni además algunos carburos cementados, cerámicos, y algunos materiales compuestos. Cabe señalar que los materiales que muestran una mejor resistencia a la erosión por cavitación generalmente están relacionados con bajas energías de falla de apilamiento dando mayores deslizamientos de planos, mayor endurecimiento por trabajo y mayores transformaciones de fase, todo esto ayuda a la absorción de energía de la superficie cuando es bombardeada con esfuerzos por cavitación [34]. Este será el tipo de desgaste a estudiar en esta tesis y será profundizado en los recubrimientos basados en WC-Co en la sección 1.5.1.

Durante el fenómeno de erosión por cavitación se reconocen cinco etapas: incubación, aceleración de pérdida de masa, máxima tasa de pérdida de masa, desaceleración de pérdida de masa, y etapa terminal o de estabilización. En la Fig. 10 pueden visualizarse las etapas mencionadas. Tanto el periodo de incubación como la etapa de aceleración de pérdida de masa son de especial relevancia en la resistencia de un material a la cavitación. El periodo de incubación determina la capacidad de un material a transformar la energía de las ondas ultrasónicas en deformación plástica sin crear grietas, mientras que la etapa de aceleración de pérdida de masa se da cuando el material ya no puede deformarse plásticamente, se genera entonces una fatiga superficial que conlleva a la formación de grietas que promueven la pérdida de material [35].

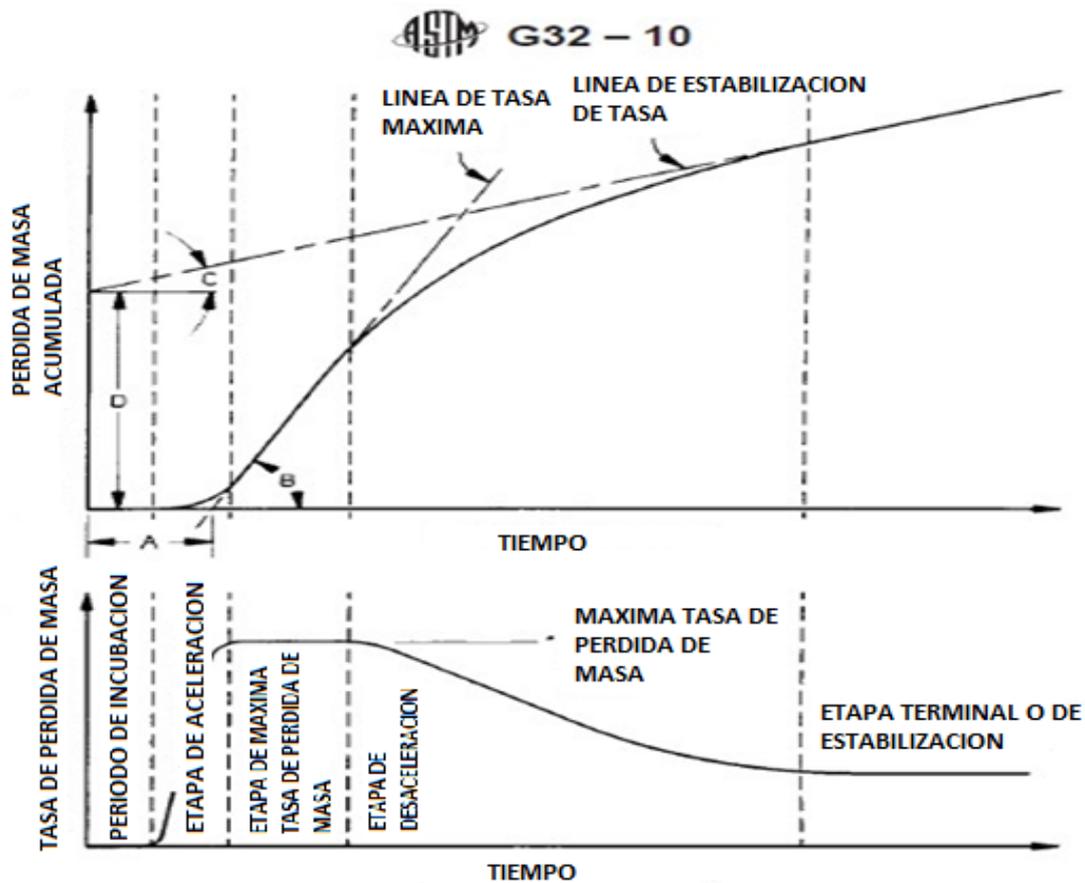


Fig. 10 Etapas características del patrón de tasa de erosión-tiempo y parámetros para la representación de la curva erosión por cavitación vs tiempo [35].

1.5 Desempeño tribológico y desgaste de los recubrimientos basados en WC-Co

Uno de los métodos para aumentar la vida útil de las hidro turbinas son las técnicas de proyección térmica, de estas sobresalen el APS (Atmospheric Plasma spray) o el HVOF (High Velocity Oxy-fuel) que han sido utilizadas para reducir todo tipo de desgaste tribológico, de estas dos técnicas se ha observado que los recubrimientos aplicados por HVOF presentan una mejor microestructura, debido a su baja porosidad, alta densidad, buena adhesión y buena resistencia a la fractura [17]. Los materiales de aporte más utilizados en recubrimientos para combatir la erosión en hidro turbinas son los recubrimientos basados en carburo de tungsteno WC-Co [36]. A estos materiales normalmente les agregan Cr en muy bajas cantidades para ayudar un poco en la resistencia a la corrosión [37].

El rendimiento tribológico de los recubrimientos WC-Co de HVOF ha sido estudiado en los últimos años tanto sus propiedades mecánicas, así como con los parámetros de deposición, microestructura y composición real. Se ha observado que la microestructura anisotrópica de los recubrimientos WC-Co-Cr pulverizados térmicamente, en particular la baja tenacidad a la fractura en una dirección paralela al sustrato afecta la naturaleza de la formación de grietas en

condiciones de erosión. Estas grietas se inician principalmente en huecos y ocasionalmente otras características microestructurales (es decir, lagos de cobalto, límites de salpicaduras, inclusiones interfaciales) en el recubrimiento actúan como sitios de inicio de grietas. La tasa de erosión puede estar dominada por grietas dentro de la profundidad de micras de la superficie. En el caso del desgaste erosivo la influencia del ángulo de chorro de lodo es más pronunciada en condiciones de baja energía donde la erosión máxima ocurre a 90 y la mínima a 30 debido a la naturaleza frágil del recubrimiento de WC-Co en contraste con las tasas de erosión de lodo de mayor energía que fueron independientes del ángulo de chorro esto se puede observar en la Fig. 11. Esto refleja los niveles más bajos de tensiones fluctuantes impartidas al recubrimiento durante los impactos de lodos de baja energía que conducen al ángulo de impacto que tiene un mayor efecto en la tasa de crecimiento de grietas subcríticas que en condiciones de mayor energía [19].

La resistencia a la abrasión de estos revestimientos es comparable a los cermets sinterizados de la misma composición. Se ha encontrado que Los efectos sinérgicos tribo-corrosión entre micro y macro abrasión y corrosión para recubrimientos WC – 10Co – 4Cr rociados con pistola de detonación (pistola D) son significativos y dependen del medio ambiente. También el efecto del tamaño de las partículas abrasivas depende de la microestructura y el tamaño del splat, así como la propensión de las diversas fases a pasivarse para controlar los niveles de corrosión. Las comparaciones entre las superficies de revestimiento expuestas y recién pulidas en soluciones fuertes de NaOH (pH 11) muestran que se observaron tasas de desgaste significativamente más bajas para la superficie expuesta debido a la eliminación selectiva de la fase y los efectos de la pasivación localizada. La resistencia al desgaste por deslizamiento en seco y húmedo de estos revestimientos es alta con coeficientes moderados de niveles de fricción entre 0.2 y 0.5. La presencia de óxidos en las fases aglutinantes parece influir en los niveles de fricción y desgaste. El mecanismo de desgaste parece ser por eyección de carburo y / o por procesos triboquímicos. Los procesos de eliminación de material triboquímico probablemente incluyen una oxidación mejorada de los componentes de la superficie para formar películas de óxido múltiple de CoO (o Co (OH) 2) y WO₃ en condiciones acuosas y su formación y eliminación controla el rendimiento del tribocontacto [19].

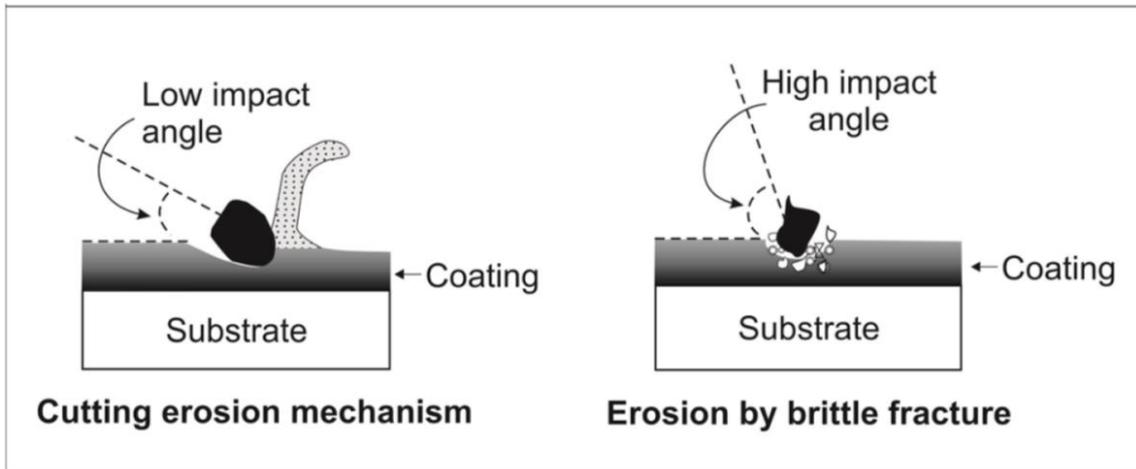


Fig. 11 Comparación del mecanismo de erosión en materiales dúctiles y frágiles[6].

1.5.1 Desgaste por cavitación de los recubrimientos basados en WC-Co

La cavitación sucede cuando en un fluido se encuentra una estructura bifásica (líquido y vapor) debido a una reducción de la presión del fluido por debajo de su presión de vapor. Esta reducción puede ser debida a cambios relacionados con la hidrodinámica del flujo y a su régimen de turbulencia. Todo esto puede hacer que se presenten diferentes características en el proceso de cavitación el cual se puede observar en la Fig. 12. En la cavitación hidrodinámica, se distinguen dos pasos en su desarrollo): 1) aparición de burbujas de vapor, 2) desarrollo de la cavitación con permanencia en la zona de vapor del líquido lo que significa una variación en su volumen y su extensión lo que lleva a que la estructura del flujo sea muy compleja. En ciertos casos, esto ocasiona un acoplamiento fluido-estructura (lock-in) lo que puede llevar a la falla del material. El posterior colapso de estas burbujas cerca de las paredes del sustrato, cuando el flujo avanza a zonas en donde la presión es mayor, produce su implosión generando pulsos de presión de alta frecuencia que ocasionan la falla por fatiga del material sólido, lo que conduce a la pérdida de rendimiento y daño mecánico en turbomáquinas [38], [39].

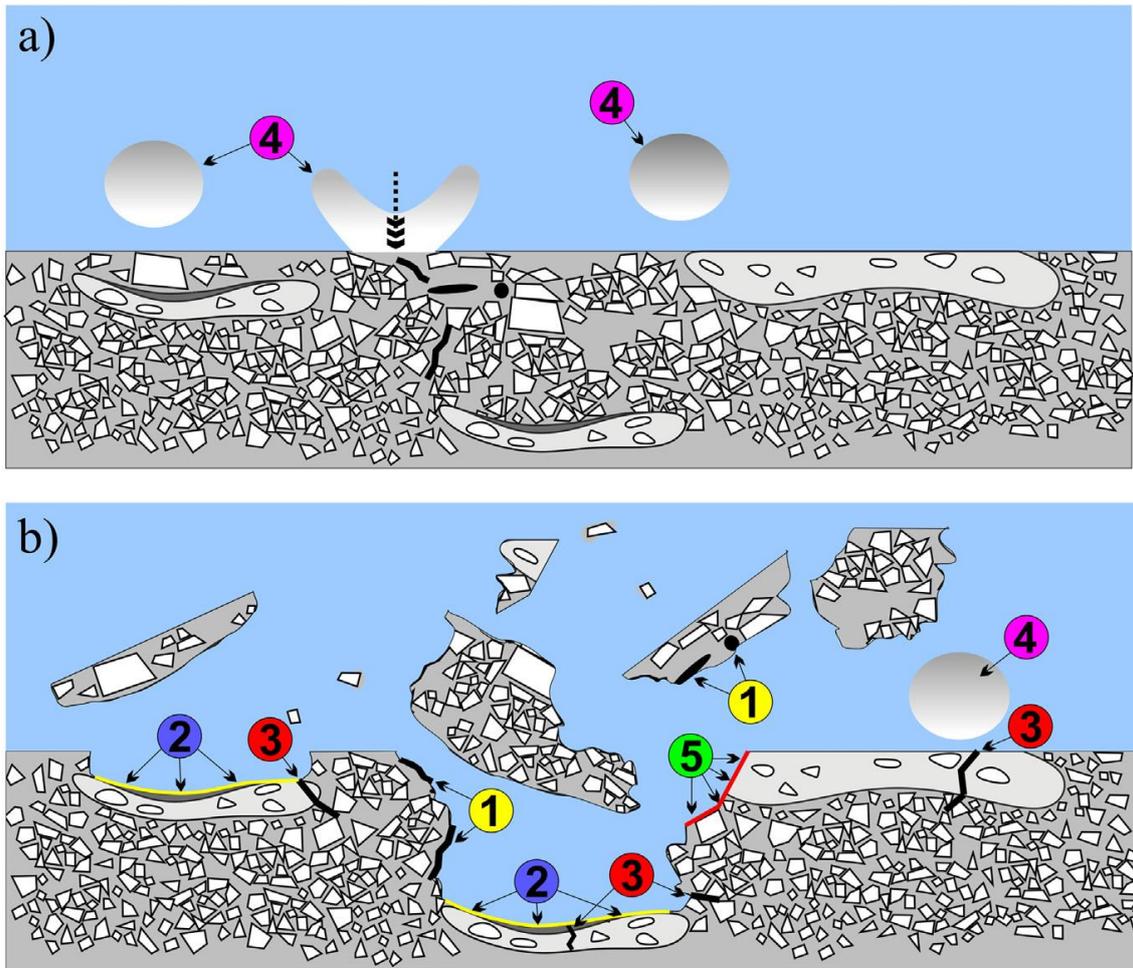


Fig. 12 Presentación esquemática del mecanismo de erosión por cavitación a) antes y b) durante la pérdida de material. 1) Grietas y poros existentes en el revestimiento, 2) salpicaduras superficies con unión débil, 3) grietas formadas por el desgaste por fatiga, 4) burbujas de cavitación y 5) superficie de fractura frágil [40].

En los recubrimientos WC-Co el daño por erosión asociada a la cavitación ocurre inicialmente en o alrededor de los poros y grietas preexistentes y luego se extiende a las regiones adyacentes. Una vez que se inicia la cavitación, la presión alternante causada por las ondas de ultrasonido resulta en la nucleación y el colapso de las burbujas, cuando el recubrimiento analizado presenta defectos preexistentes como grietas y poros estos promueven la nucleación de más burbujas alrededor de estos defectos, luego de que la nucleación se produzca la carga repetida y las tensiones inducidas debido a las ondas de choque que actúan en la superficie tienen un efecto muy notable el cual consiste en la transformación de los poros en cráteres, esto se puede observar en la Fig. 13 donde se muestra el proceso del daño por cavitación en un ensayo de laboratorio de 35 horas. Las grietas, los poros y los cráteres expandidos se conectan y provocan el desprendimiento y la pérdida del material de recubrimiento [18].

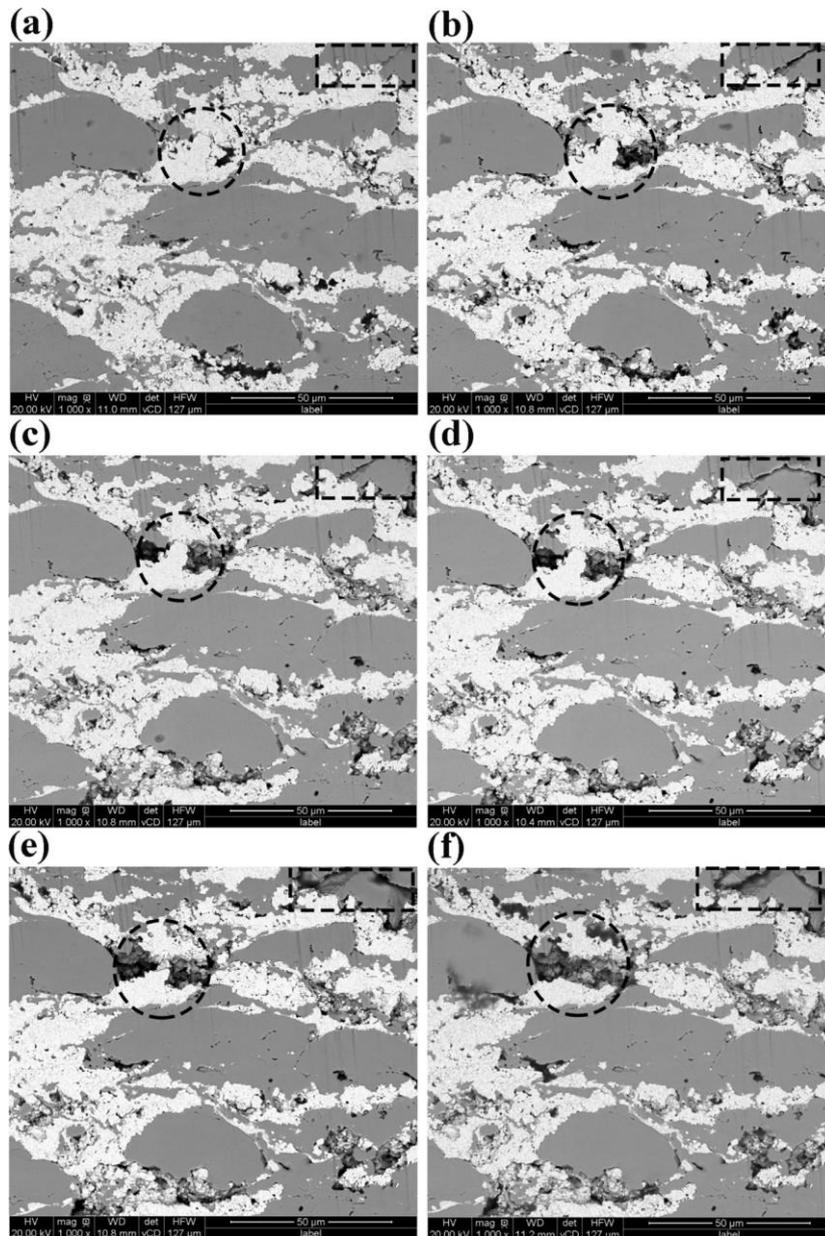


Fig. 13 Morfologías transversales SEM típicas del revestimiento WC-10Co4Cr después de (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 15 h, (e) 25 h, y (f) 35 h de exposición a cavitación en el mismo punto de observación. Una comparación desde la a)- f) muestra claramente que los poros se expandieron a medida que aumentó el tiempo de erosión. Esto se resalta mediante el uso de rectángulos y círculos discontinuos. [18]

Se ha demostrado que la resistencia al desgaste por cavitación en diversos materiales, especialmente en los metales, se puede probar fácilmente con unidades de ultrasonido[35], [38]. Existen dos tipos de prueba de acuerdo con la norma ASTM G-32, directa e indirecta, la primera hace referencia al uso de la punta que está vibrando como muestra de prueba en los procedimientos de pesaje, la indirecta especifica el uso de una muestra que permita tener una superficie paralela a la superficie plana de la punta que está vibrando. En el laboratorio de tribología siempre se realizan pruebas indirectas debido a que en muchos casos el objeto de estudio son superficies con tratamientos especiales

como texturizados, recubrimientos por aspersión, soldadura, materiales frágiles, pinturas, etc [35]. Se ha observado que al realizar una prueba de cavitación en los recubrimientos basados en WC-Co se puede fijar en un tiempo de 120 min, esto debido a que se ha observado en la literatura y en ensayos previos que la tasa de pérdida de masa se estabiliza después de los 100 minutos de ensayo [11], [41], [42].

Como se explicó anteriormente los recubrimientos basados en WC se usan normalmente para aumentar la resistencia al desgaste por corrosión, erosión y abrasión debido a que las partículas de WC tienen una alta dureza y resistencia al desgaste, mientras que el aglutinante metálico (Co, Ni o Co-Cr) proporciona la tenacidad a la fractura necesaria[40], [43]. Sin embargo, en las tecnologías tradicionales de proyección térmica, la baja velocidad y la alta temperatura conducen a recubrimientos con muchos más defectos como grietas y una alta porosidad interna además de que la fase de WC tiende a descomponerse en W₂C la cual es una fase mucho más frágil lo que afecta directamente la resistencia a la cavitación de los recubrimientos y no los hace una técnica muy viable para combatir este problema. Debido a esto la tecnología de HVOF ha atraído mucha atención porque puede proporcionar recubrimientos mucho más densos y con una muy buena adhesión además de esto con un detallado conocimiento del proceso y una buena manipulación en los parámetros de proyección podría conducir a una mejora considerable de la resistencia a la cavitación de los recubrimientos de WC-Co [19], [44]. El estado actual de entendimiento de los efectos de los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos se explicará a continuación.

1.6 Comprensión actual de los efectos de los parámetros de proyección térmica por HVOF

En investigaciones recientes se ha encontrado que la pistola DJH-2600 de HVOF la cual se utilizó en este trabajo, presenta una gran sensibilidad a los parámetros de proyección dado que estos influyen en gran manera en la velocidad y temperatura de las partículas, lo que desencadenaría efectos en las propiedades de los recubrimientos. A continuación, se discuten los parámetros más importantes en este proceso.

1.6.1 Caudal de Oxígeno

El aumento del caudal de oxígeno bajo un caudal de hidrógeno constante presenta un aumento en la temperatura de las partículas lo que probablemente desencadenaría en recubrimientos mucho más duros, pero a su vez más frágiles promoviendo la aparición de fases indeseadas como W₂C [16], [45]–[47].

1.6.2 Caudal de Hidrógeno

El aumento del caudal de hidrógeno bajo un caudal constante de oxígeno también causa el efecto del aumento de la temperatura y la velocidad de las

partículas estabilizándose en el punto en el cual la relación de combustión se acerca al punto estequiométrico teórico [16], [45]–[47]

1.6.3 Caudal de aire

Aumentar el caudal de aire en el proceso de proyección aparte de presentar un gran efecto en la velocidad y la temperatura de las partículas presenta una gran influencia en la porosidad del recubrimiento, por tal motivo puede ser el parámetro más influyente en la resistencia a la cavitación de los recubrimientos de WC-Co, ya que como se habló anteriormente la presencia de defectos como poros o grietas acelera y promueve el desgaste por cavitación [16], [47]

1.6.4 Distancia de proyección

la distancia de proyección también tiene una gran influencia en las propiedades de los recubrimientos ya que su aumento hace que la temperatura y la velocidad de las partículas disminuyan de una forma casi lineal, además el aumento de la distancia de proyección puede afectar en la formación de splats ya que las partículas de polvo pueden salirse del jet, lo que reflejaría una pérdida de eficiencia y una pérdida de propiedades del recubrimiento. La distancia recomendada en este proceso es de 260mm según la literatura [16], [45], [47]. según algunos estudios las distancias de proyección más alejadas al sustrato producen microestructuras menos densas debido a que las partículas se enfrían en su viaje hacia el sustrato y no se pueden generar los splats no se pueden generar correctamente generando gran cantidad de partículas sin fundir en el recubrimiento final; Por su parte las distancias de proyección más cercanas generan recubrimientos más densos pero con un nivel de descarbonización más alto, lo que podría generar recubrimientos más frágiles[2], [22].

1.6.5 Tasa de Proyección de polvo (PFR)

la tasa de proyección es un parámetro bastante importante ya que la variación de este influye directamente en la velocidad de las partículas, tasas de proyección más bajas podrían aumentar la velocidad de las partículas ya que el jet de la pistola DJH-2600 puede transportarlas más fácilmente lo que podría generar recubrimientos con mejores propiedades mecánicas pero tasas de proyección muy bajas contribuyen a un tiempo de proyección mucho más largo lo que a su vez incrementa el consumo de los gases y su costo de proyección [16], [45], [47].

2. Motivación de la investigación

Los problemas descritos anteriormente motivan la realización de este trabajo debido a que la evaluación de los parámetros del proceso de proyección térmica para una aplicación específica, como en este caso los recubrimientos HVOF en base WC para hidro turbinas, está fundamentada principalmente en las propiedades finales y el comportamiento en servicio de dichos recubrimientos. De igual forma, esto varía en función de la microestructura, que a su vez depende de las condiciones de proyección usadas al momento de aplicarlos [16]. Esto ha llevado a que en la última década se hayan realizado numerosos estudios orientados a mejorar las condiciones de aplicación de proyección térmica HVOF, pero estos estudios se han centrado mayormente en el estudio del efecto de diferentes parámetros operacionales y su efecto sobre la integridad microestructural de los recubrimientos [48], analizando el efecto sobre las partículas proyectadas y en menor medida sobre algunas propiedades específicas relacionadas con el comportamiento de los recubrimientos.

Este trabajo busca analizar la correlación que existe entre los parámetros de proyección térmica por HVOF y la resistencia a la cavitación de recubrimientos de tipo WC-Co. Los objetivos de este proyecto son de gran interés científico e industrial, ya que debido al incremento de las condiciones cada vez más agresivas a las que se ven sometidas los componentes de las hidro turbinas, como se dijo anteriormente, se podrá aumentar la vida útil de los mismos, evitando paros inesperados y reducción en costos de reparación, sin perder el punto de vista de la seguridad y la fiabilidad. Además de esto debido a que las técnicas de proyección térmica tradicionalmente han causado problemas en la resistencia a la cavitación de recubrimientos en base WC causados por defectos tales como porosidad, morfología de splats inadecuada fases indeseadas y a pesar de que la técnica de HVOF es una técnica muy prometedora para aliviar estos problemas, estudiar sus parámetros más influyentes es necesario para que de esta manera se pueda lograr una optimización completa de la técnica y así cumplir con la motivación de esta trabajo que es desarrollar recubrimientos de WC-CO más resistentes a cavitación de manera que se pueda ampliar su espectro de uso en componentes de hidrogenación [19], [44], [49].

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Establecer correlaciones entre parámetros de aspersion térmica y resistencia a la cavitación de recubrimientos de WC-Co aplicados por HVOF sobre acero inoxidable martensítico.

3.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un protocolo de proyección (limpieza, activación de la superficie, aplicación del recubrimiento, postratamientos) para recubrimientos de WC-Co depositados por HVOF sobre acero inoxidable martensítico.
- Caracterizar los cambios microestructurales, morfológicos y químicos del recubrimiento en función de los parámetros de proyección.
- Evaluar la resistencia a la cavitación de los recubrimientos obtenidos con diferentes características microestructurales, morfológicas y químicas.

4. Metodología

4.1 Procedimiento experimental

En la Fig. 14 se presenta el diagrama de flujo experimental que se utilizó en esta tesis de maestría en el cual se muestran las etapas experimentales en orden descendente con su respectiva descripción. Cada etapa es descrita en detalle a continuación.

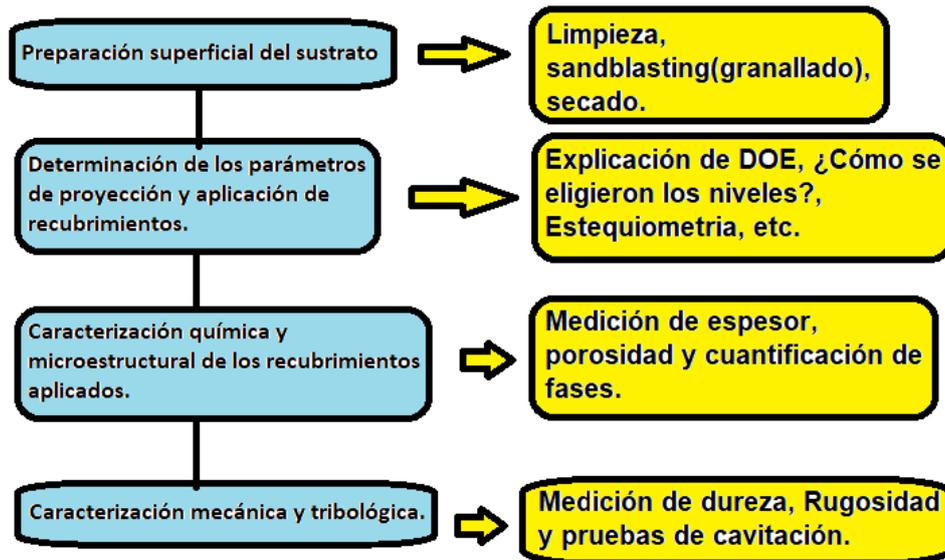


Fig. 14 Diagrama de flujo experimental.

4.1.1 Caracterización de materia prima

Se realizó la caracterización del polvo a base de WC-Co utilizado para la proyección del recubrimiento por HVOF. Se implementó una aleación comercial de acero inoxidable martensítico AISI 420 como sustrato. La descripción técnica de la materia prima y las técnicas utilizadas para la caracterización del sustrato y de los polvos se exponen a continuación:

4.1.1.1 Polvo de proyección

El polvo de proyección utilizado ha sido un material tipo cermet a base de WC-Co. El material de aporte seleccionado fue el polvo comercial Woka 3653fc con una composición de 86%WC-10%Co-4%Cr, fabricado por la empresa Oerlikon Metco mediante un proceso de aglomerado y sinterizado presentando una granulometría comprendida entre 10 y 38 μm . En la Tabla 1 se indica la ficha técnica suministrada por el fabricante.

Ficha técnica Carburo de tungsteno- 10% Co- 4%Cr	
clasificación	Carburo de tungsteno
Composición química	86% WC, 10%Co, 4%cr
proceso de fabricación	Aglomerado y sinterizado
morfología	esférica
Aplicaciones	Hidroturbinas
densidad aparente	4,8-5,8 g/cm ³
granulometría	(-45+11) μ m
temperatura de servicio	<500°C
proceso	HVOF

Tabla 1 Ficha técnica del polvo 3653fc suministrada por el fabricante[50].

4.1.1.2 Análisis granulométrico

El análisis de granulometría laser permite la determinación exacta de la distribución de tamaño de partícula del polvo, este análisis fue realizado a partir de una muestra de 5 g en un sistema mastersizer 2000 ubicado en las instalaciones de la empresa SUMICOL.

4.1.1.3 Análisis de DRX del polvo

Con el fin de identificar las fases presentes en el material de aporte se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X realizando un barrido en un ángulo de 20°- 80° según la literatura [2], [16] y procurando que los picos principales sean debidamente identificados. Este ensayo fue realizado en un equipo X'pert Pro MPD ubicado en la Universidad Nacional de Colombia. En este ensayo se utilizaron los siguientes parámetros:

- Barrido 2 θ 20°- 80°
- Tamaño de paso: 0.013°
- Tiempo por paso: 59 segundos
- Radiación K α 1/K α 2 de cobre
- Voltaje de generación: 40 kV

4.1.1.4 Análisis SEM del polvo de proyección.

El polvo de proyección fue analizado mediante SEM y EDS con el fin de identificar la morfología, verificar el tamaño de partícula y conocer la composición química de este. El equipo utilizado para este análisis es un JEOL JSM-5910LV, que cuenta con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) OXFORD con resolución de 127 eV.

4.1.1.5 Selección del Sustrato

El sustrato utilizado para el proceso de proyección de los recubrimientos fue el acero AISI 420 de fabricación comercial debido a su aplicación específica sobre componentes de turbinas hidroeléctricas. El sustrato fue caracterizado previamente para saber su composición química y su dureza para garantizar el cumplimiento de las especificaciones de los fabricantes de turbinas hidroeléctricas. En la Tabla 2 puede observarse la composición química realizada por espectrometría de emisión óptica la cual fue realizada en la Universidad de Antioquia.

Elemento	%p/p	Elemento	%p/p
Carbono (C)	0.360	Arsénico (As)	0.0027
Silicio (Si)	0.934	Boro (B)	<0.00010
Manganeso (Mn)	0.486	Cobalto (Co)	0.016
Fósforo (P)	0.018	Niobio (Nb)	0.011
Azufre (S)	0.0027	Plomo (Pb)	0.0018
Cromo (Cr)	13.63	Estaño (Sn)	0.0025
Molibdeno (Mo)	0.110	Titanio (Ti)	0.0042
Níquel (Ni)	0.200	Vanadio (V)	0.302
Cobre (Cu)	0.071	Tungsteno (W)	0.0024
Aluminio (Al)	0.046	-----	-----

Tabla 2 Composición química del acero AISI 420 utilizado como sustrato. Obtenida mediante espectrometría de emisión óptica en la UdeA.

Para la realización de este estudio de tesis se utilizaron muestras cuadradas de 20x20x5 mm las cuales permitieron realizar los ensayos de cavitación y sus respectivas caracterizaciones morfológicas y químicas todo esto con respecto a la norma ASTM G32.

4.1.2 Preparación superficial del sustrato

la preparación superficial de los sustratos es una de las partes más cruciales en el proceso de proyección térmica, ya que un buen proceso de preparación superficial permite que el sustrato obtenga una rugosidad idónea para un buen anclaje y libre de contaminantes (aceites, óxidos, lubricantes, humedad, granalla, etc.)[3]–[5].

Para mejorar la adherencia de los recubrimientos se diseñó un proceso de limpieza y activación del sustrato cuya efectividad se validó mediante la evaluación de la integridad microestructural de la intercara sustrato-recubrimiento y también a través de ensayos de resistencia adhesivo-cohesiva siguiendo la norma ASTM C633.

Se diseñó un protocolo de preparación superficial para garantizar una adherencia de los recubrimientos basados en WC-Co superior a los 60 MPa el cual se describe a continuación.

- Se desengrasaron las muestras o piezas con solventes para limpieza realizando baño ultrasónico en alcohol isopropílico durante 3 minutos.
- La superficie fue activada mediante sandblasting, haciendo uso de corindón blanco tamaño F24 (700 a 1000 μm) con un ángulo de 90° por 1 min como lo recomiendan M.F. Bahbou et al y Mellali et al en sus trabajos [51], [52] .
- Se realizó una limpieza mediante baño ultrasónico en alcohol isopropílico durante 5 minutos y luego con acetona durante otros 5 minutos para remover impurezas de la superficie. Estos dos compuestos al tener afinidad con el agua se disuelven fácilmente en el proceso de hidrolavado.
- Las incrustaciones fueron removidas de la superficie haciendo uso de hidrolavadora, proyectando el jet de agua a un ángulo entre 30° y 70° durante mínimo un minuto.
- Luego la humedad del proceso de hidrolavado fue removida con aire seco a presión para evitar oxidación.
- Se midió la rugosidad en la superficie, garantizando que el parámetro Ra presente un valor mayor 10 μm .
- Se conservaron las muestras en un desecador hasta el momento de ser proyectadas, lo cual en ningún caso sucedió después de un tiempo mayor a 1 hora. Esto se debe a que las superficies activadas son susceptibles a sufrir un proceso de oxidación acelerado.
- Antes de iniciar la proyección térmica, el sustrato fue precalentado a una temperatura de 100-120 $^\circ\text{C}$ por un minuto con el fin de evitar choques térmicos y esfuerzos residuales de las partículas que impactan el sustrato.
- Inicio de la proyección térmica.

Las pruebas de adhesión fueron realizadas en los recubrimientos aplicados con la condición B de proyección ya que estas condiciones presentaron la menor porosidad y cantidad de defectos (ver sección 5.3) además de un espesor promedio de 282 μm . Estas pruebas fueron realizadas siguiendo el protocolo de preparación superficial y siguiendo la norma ASTM C633

4.1.3 Determinación de los parámetros de proyección y aplicación de recubrimientos

Las proyecciones fueron llevadas a cabo en un equipo de HVOF fabricado por SULZER-METCO utilizando la pistola “Diamond Jet Hybrid” modelo 2600DJM de hidrógeno y está equipado con un brazo robótico FANUC el cual es necesario para controlar parámetros de proyección muy importantes como la distancia de proyección (D_p) o a la velocidad de pase relativa al sustrato (V_{rs}), este equipo se encuentra ubicado en el taller industrial de EPM, Medellín, Antioquia. Se realizó el ajuste de los parámetros de proyección por HVOF para la posterior aplicación de los recubrimientos. Esta etapa de obtención de los parámetros y aplicación de recubrimientos exigió la realización de las siguientes etapas previas:

- Búsqueda de bibliografía sobre el proceso de proyección térmica por HVOF, así como la optimización de este proceso.
- Estudio y comprensión de los parámetros más influyentes en el proceso de proyección térmica por HVOF.
- Montaje y capacitación en el manejo del equipo de HVOF.
- Análisis, comprensión de la combustión y Selección de los parámetros más influyentes en el equipo de HVOF utilizado el cual funciona con Hidrógeno como combustible.
- Determinación del intervalo de utilización según la industria, la literatura y las capacidades técnicas del equipo.
- Preparación superficial y proyección térmica de las recetas utilizadas en el diseño de experimentos, el cual es descrito en las siguientes páginas.

Después de haber encontrado un rango de utilización según la literatura y las capacidades técnicas del equipo fue llevado a cabo un diseño de experimentos de dos factores utilizando los parámetros más influyentes en la combustión del HVOF (el cual se puede observar en la Tabla 3): Flujo total de combustión (FTC) y relación de combustión (RC) O_2/H_2 , cada uno con dos niveles, para obtener una combinación de diferentes parámetros que dan como resultado 4 condiciones de proyección y un punto central para dar con una quinta condición de proyección con el fin de verificar si el comportamiento de las variables de respuesta tiene una curvatura significativa. El flujo total de combustión modifica la energía de la llama de combustión pero su influencia máxima se encuentra en la velocidad de las partículas dado que a altos FTC la velocidad de las partículas es mucho mayor que a bajos FTC[47]; a su vez, la relación de combustión modifica la entalpía de la llama y la energía calorífica que absorben las partículas durante el proceso[53], [54]. Se hicieron tres replicas por cada condición de proyección para verificar la repetibilidad de los experimentos efectuados. Después de haber realizado las proyecciones se midieron las variables de respuesta directas las cuales fueron: la rugosidad superficial del recubrimiento, el porcentaje de fases de cada condición y el espesor del recubrimiento. Después fueron medidas las variables respuesta indirectas

las cuales fueron medidas solamente en una muestra de cada condición debido a que los resultados de las variables directas demostraron que cada replica estuvo sometida bajo la misma condición, estas variables indirectas fueron: la porosidad y la dureza del recubrimiento. En la Tabla 4 se pueden observar los parámetros usados en las proyecciones.

Relación de combustión (RC)	Flujo Total de combustión (FTC)
0.35	1086
0.42	1250

Tabla 3 Factores y niveles usados para el proceso de proyección de los recubrimientos.

El nivel bajo de la relación de combustión (0.35) fue elegido debido a las recomendaciones de OERLIKON METCO para polvos con tamaños de partículas similares al Woka 3653fc y fabricados mediante el proceso de aglomerado y sinterizado, estas recomendaciones se encuentran en su hoja de datos para el equipo de proyección por HVOF con la pistola híbrida DJM2600.

Este nivel bajo de relación de combustión aporta una menor energía térmica a las partículas debido a que está más alejado del punto estequiométrico $RC \approx 0.5$. Teniendo en cuenta esto, es posible que el polvo de carburo de tungsteno tenga una tasa de absorción de calor menor y por consiguiente, se funda con menor facilidad lo generaría un contenido de WC más alto en el recubrimiento final.

El criterio para la elección del nivel alto de la relación de combustión (0.42), fue a partir de la revisión bibliográfica. Algunos estudios indican que en el proceso de proyección térmica por HVOF con hidrógeno como combustible el nivel máximo de energía térmica y temperatura se encuentra en esta relación de combustión debido a disociación de gases primarios en el proceso[16].

El nivel alto de flujo total de combustión (1250 LPM) fue elegida en base a pruebas previas, las cuales dieron como resultado que 1250 LPM era el flujo máximo posible alcanzado por el equipo en el cual eran estables los gases de oxígeno, hidrógeno y aire. También se realizó una revisión bibliográfica para soportar este nivel, Vackel y sus colaboradores encontraron que el FTC óptimo para generar recubrimientos menos porosos era de 1257LPM [47], Miquel Punset en su tesis trabajo con FTC de 1173 LPM a 1257LPM encontrando que los mejores recubrimientos se obtenían con el máximo FTC [16], un flujo total de combustión máximo puede generar recubrimientos más densos y con mayor adherencia [55], ya que la velocidad de las partículas aumenta y debido a que para este nivel de FTC es necesario un caudal de hidrógeno mucho más alto la energía térmica de las partículas también aumenta, esto se puede observar en la ecuación 1.

$$E = v * \frac{y_{stoich}}{y} * \Delta H_c \quad (1)$$

Donde " v " es el flujo de combustible, " y_{stoich} " es la relación estequiométrica para la combustión de hidrógeno, " y " es la relación de combustión utilizada en la proyección y ΔH_c es el calor de combustión del hidrógeno por litro[53].

El último nivel escogido fue el nivel bajo de FTC (1086 LPM). El criterio para seleccionar este nivel fue obtener un rango experimental donde se pudieran observar efectos significativos sobre las variables de respuesta escogidas, y también obtener resultados que permitan realizar análisis y conjeturas sobre puntos medios en la región experimental que permitan discutir si la relación que hay entre los parámetros de proyección es lineal o posee una curvatura significativa, además de esto al ser un nivel que implica menores caudales de gases de combustión tiene un menor impacto económico en el proceso.

Como se puede observar en la tabla 4, se reportan los parámetros fijos utilizados en el proceso de proyección. La distancia de proyección fue fijada en 230 mm, esta distancia se escogió debido a que es la distancia óptima para obtener una microestructura densa según pruebas previas realizadas en el equipo y revisión bibliográfica además esta distancia de proyección se encuentra en el rango recomendado por OERLIKON METCO.

La velocidad del robot relativa al sustrato (V_r), la tasa de alimentación (PFR) y el número de pases fueron fijados realizando pruebas previas tratando de seguir las recomendaciones de OERLIKON METCO para que el espesor por pase fuera inferior a 12 μm y obtener recubrimientos con un espesor de más de 250 μm para poder realizar una correcta caracterización microestructural para realizar esto el tamaño del spot de proyección fue medido previamente en una placa aplicando 1, 2 , 5 pases dando como resultado un spot de 9mm y luego se configuro el programa del robot para que este no se traslapara más de 9mm y finalmente se verifico el espesor por pase de 12 μm . Además los recubrimientos con una tasa de proyección más baja presentan una microestructura más densa con menos porosidad y agrietamiento según los estudios de Bouaricha et al [56].

Finalizando con los parámetros fijados para proyectar los recubrimientos se fijaron las presiones de los gases presentes en el proceso de proyección siguiendo la ficha técnica del equipo, también se fijó el caudal de aire en 344 LPM siguiendo las recomendaciones de OERLIKON y de algunos estudios resultados de la literatura [16], [47].

Parámetro	Valor
Distancia de proyección (D_p)	230 mm
Velocidad del robot (V_r)	1 m/s
Tasa de alimentación de polvo (PFR)	10 g/min
Numero de pases proyección (N_p)	25
Presión O ₂	180 PSI

Presión H2	140 PSI
Presión Aire	105 PSI
Presión N2	150 PSI
Caudal de aire	344 LPM

Tabla 4 Parámetros fijos de proyección para los recubrimientos aplicados.

La Tabla 5 reporta el plan experimental implementado para estudiar los efectos del FTC y la RC sobre la Rugosidad, la microestructura, el índice de retención de WC para de esta forma poder correlacionar estos datos con la resistencia a la cavitación de los recubrimientos basados en WC-Co. Se pudo observar que las corridas del experimento se ejecutaron de una manera aleatoria lo que permite que el error inducido por factores no controlables o por parte del investigador se distribuya de manera homogénea en cada una de las condiciones [57].

Muestra	FTC (LPM)	RC (O2/H2)	O2(LPM)	H2 (LPM)	Condición
1	1250	0.35	230	676	A
2	1250	0.42	263	643	B
3	1168	0.385	224	600	P
4	1168	0.385	224	600	P
5	1168	0.385	224	600	P
6	1086	0.35	187	555	C
7	1086	0.35	187	555	C
8	1250	0.35	230	676	A
9	1086	0.42	214	528	D
10	1250	0.35	230	676	A
11	1086	0.42	214	528	D
12	1086	0.35	187	555	C
13	1086	0.42	214	528	D
14	1250	0.42	263	643	B
15	1250	0.42	263	643	B

Tabla 5 Plan experimental para proyecciones de los recubrimientos

4.1.4 Caracterización química y microestructural de los recubrimientos aplicados

Después de realizar el proceso de proyección de los recubrimientos se realizó la caracterización morfológica, química y microestructural de las muestras y a continuación se presenta en detalle la descripción de cada una de las técnicas utilizadas.

El espesor de los recubrimientos proyectados se midió utilizando un equipo de corrientes inducidas modelo Elcometer 456 Dual FNF con sonda integrada como se puede observar en la Fig. 15. Para garantizar un valor preciso de espesor de los recubrimientos se realizaron 15 medidas por cada muestra proyectada.



Fig. 15 Medidor de espesores de corrientes inducidas Elcometer 456 Dual FNF.

Las técnicas de corrientes de inducidas han sido muy utilizadas en la industria para medir los espesores de recubrimientos de una forma no destructiva. Una bobina de cable fino que conduce una corriente de alta frecuencia se utiliza para configurar un campo magnético alterno en la superficie de la sonda. Cuando esta sonda se acerca a un material conductor el campo magnético crea corrientes inducidas en la superficie. Debido a que los recubrimientos evaluados en este trabajo poseen una conductividad y permeabilidad magnética diferente en comparación con el sustrato que es una aleación ferrosa como se describió anteriormente, estas corrientes inducidas tendrán una propagación diferente dentro de ambos materiales. Estos cambios de amplitud e intensidad son detectados por el equipo determinando a que profundidad se presentan, lo que a su vez determina el espesor del recubrimiento. La tolerancia típica de estos equipos es de $\pm 1\%$ y las pruebas son sensibles a la rugosidad de la superficie, la curvatura, el grosor del sustrato, el tipo de sustrato metálico y la distancia desde un borde.

Al finalizar las proyecciones a cada muestra se le realizó difracción de rayos X y a su vez se escogió una muestra de cada condición de proyección, la cual fue

cortada, pulida y luego se realizó la cuantificación de porosidad, todo este proceso se explica en detalle a continuación.

Para la observación de la sección transversal de los recubrimientos aplicados fue necesario realizar una preparación previa de las muestras, siguiendo toda una secuencia de pasos que van desde el montaje en resina de las muestras, pasando por el corte y finalizando por el pulido, estos pasos se llevaron a cabo siguiendo algunas recomendaciones de la norma ASTM E1920-03 [58].

Con el fin de que las muestras obtuvieran las dimensiones correctas para posibilitar el corte y el pulido estas fueron montadas en frío mediante un equipo de impregnación al vacío utilizando la resina epóxica de Buehler Epoxi thin 2. La resina fue preparada utilizando 40 partes de endurecedor por cada 100 partes de resina. Esta preparación está pensada para causar el mínimo daño posible en el proceso de corte y pulido, ya que al hacerse al vacío se garantiza que la resina va a impregnar toda la superficie del recubrimiento, además de esto se utilizó esta fórmula en la mezcla de la resina para garantizar un secado lento de 8 horas lo que garantiza la impregnación.

Después de tener las muestras polimerizadas de forma correcta fueron cortadas en una cortadora de precisión Buehler ISOMET-1000 haciendo uso de un disco de corte de diamante también de la marca Buehler, la velocidad de corte del disco fue fijada en 975 rpm. El corte fue realizado de esta forma debido a que hay varios estudios que respaldan que los recubrimientos realizados con las técnicas de proyección térmica y en especial los recubrimientos basados en WC-Co son muy propensos a generar delaminación en los bordes y desprendimientos de partículas lo que afectaría directamente la calidad de las micrografías y una mala estimación de la porosidad de los recubrimientos, además cortando de esta forma se obtiene una superficie más lisa con menos surcos provocados por el corte lo que facilita el pulido [59], [60].

Después de haber cortado las muestras estas fueron pulidas de forma manual haciendo uso de paños Microcloth de la marca Buehler usando suspensión de 9, 3 y 1 μm . El pulido con el paño de 9 μm fue de 20 min, el paño de 3 μm fue usado por 10 minutos y el paño de 1 por 15 minutos. Cabe resaltar que en el proceso de pulido no fue utilizado papel de lija ya que las lijas pueden ocasionar desprendimientos y defectos como lo citan algunos investigadores [59], [60].

La microscopía electrónica de barrido SEM fue utilizada para evaluar la superficie de los recubrimientos y de esta forma identificar la morfología de los splats partículas semifundidas y sin fundir esta información ayuda a complementar las medidas de rugosidad para verificar el grado de fusión de las partículas para cada condición. Además de evaluar la superficie de los recubrimientos también el SEM se utilizó para el análisis de las secciones transversales y de esta forma identificar la cantidad de defectos como: la porosidad de capa, la presencia de grietas y la calidad de la interfase capa/sustrato mediante el tratamiento digital de imágenes y compararlos con los datos obtenidos por el microscopio óptico. El equipo utilizado para este análisis es un JEOL JSM-5910LV que cuenta con un detector EDS Oxford.

La microscopia óptica fue usada para complementar los resultados de espesor de capa obteniendo micrografías a lo largo del perfil. Además de esto, también se realizó el análisis cuantitativo de la porosidad, obteniendo así información sobre cómo afectan los parámetros en la microestructura de los recubrimientos. El equipo utilizado fue Nikon Eclipse LV 100.

Las imágenes obtenidas en la microscopia óptica fueron recortadas para remover las imperfecciones generadas por corte y el pulido ver Fig. 16. La porosidad de los recubrimientos aplicados fue determinada usando el software gratuito de análisis digital de imagen ImageJ. Este programa, permite convertir las imágenes a color del microscopio óptico en un formato de 8 bits lo que permite obtener las imágenes en una escala de grises (Fig. 18a y Fig. 1816b), luego se normalizo el histograma saturando el 0,4% de los pixeles de la imagen (Fig. 18c), después se utilizó la función de *threshold* en un rango de 80 a 100 en el histograma del *stack* como se puede observar en la Fig. 17, en este rango se obtuvo el mejor contraste de la imagen con respecto a la imagen original lo que a su vez mejoro la identificación de poros en cada una de las micrografías(Fig. 18d). En el microscopio óptico fueron tomadas un total de 10 imágenes para garantizar la obtención de un valor medio representativo.



Fig. 16 Sección de la micrografía escogida para el tratamiento digital de imágenes.

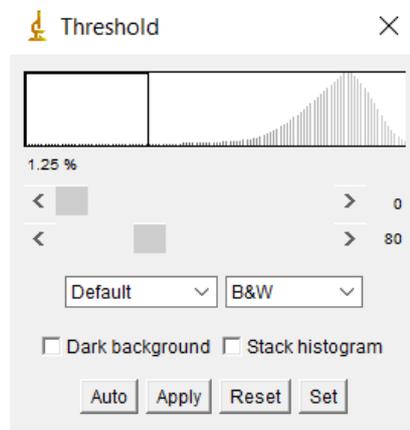


Fig. 17 Histograma normalizado utilizado para el análisis de imagen.

También se realizó la cuantificación de porosidad utilizando micrografías tomadas por el microscopio electrónico de barrido esto con el fin de comparar los resultados en ambas técnicas de microscopia, además de tener una visión más generalizada en comparación con la literatura. En el SEM se tomaron 10 fotos a 300x. Debido a que el microscopio electrónico entrega las imágenes en 8 bits por defecto simplemente de le realizo la normalización del histograma y se utilizó la herramienta de threshold como se indicó anteriormente. Al finalizar estos procedimientos en ambas técnicas de microscopia, se realizó el análisis de partículas para cuantificar la porosidad de cada una de las fotos tomando las áreas en negro como poros y el área blanca como la parte densa.

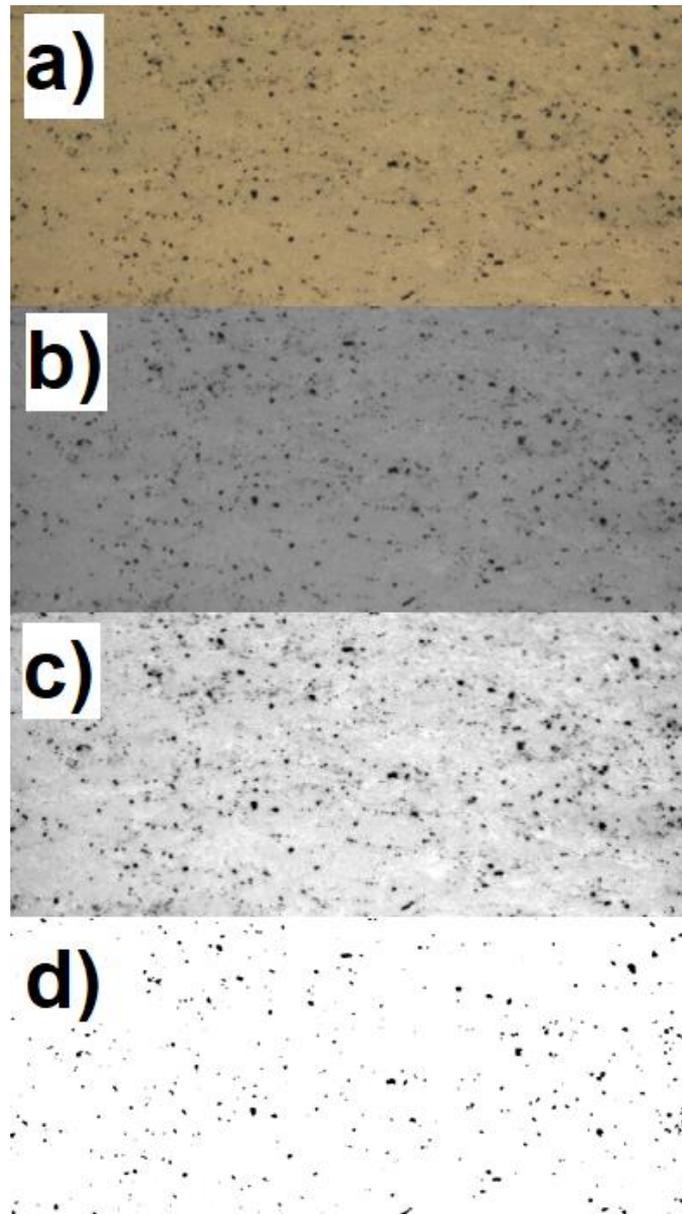


Fig. 18 Procedimiento para el análisis digital de imagen para determinar la porosidad, a) imagen original a color, b) imagen en formato de 8 bits, c) imagen con histograma normalizado, d) imagen binarizada final con poros identificados en negro mediante threshold.

Para analizar los resultados se utilizó un intervalo de confianza del 95% que resulta a partir de la desviación estándar obtenida en las mediciones[7], como se muestra en la ecuación 2.

$$IC95\% = \frac{t.S}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Donde t es un multiplicador para el intervalo de confianza del 95% el cual se puede ver en la norma ASTM E2109-01, S es la desviación estándar y n es el número de imágenes a analizar.

Una vez calculado el intervalo de confianza se calculó el porcentaje de precisión relativa como se indica a continuación.

$$\%PR = \frac{IC95\%}{X} . 100 \quad (3)$$

Donde x es el promedio de las mediciones de porosidad obtenidas para cada condición de proyección. Se considera que un %PR<10% es aceptable[7].

4.1.4.1 Identificación y cuantificación de fases utilizando Difracción de rayos X (DRX)

En el análisis por difracción de rayos X de los recubrimientos aplicados se utilizó un equipo que utiliza una fuente de Cu para crear la radiación de una longitud de onda de $\lambda=0,15406$ nm.

Con base en la literatura se escogió un barrido de 2θ de 20° a 80° , rango en el cual se obtienen los picos más característicos de este tipo de materiales tipo cermet basados en WC-Co, haciendo uso del difractómetro X'Pert Pro MDP. Este procedimiento se realizó para las 15 muestras obtenidas y fueron superpuestos con el fin de garantizar la repetibilidad de los experimentos.

Los patrones de difracción obtenidos fueron analizados y refinados siguiendo el método Rietveld usando el software Highscoreplus X'pert [61]. En este método es calculado un patrón de difracción teórico usando un modelo estructural y unas cartas de identificación de fases apropiadas. El modelo luego es refinado utilizando algoritmos de mínimos cuadrados hasta que se obtiene el mejor ajuste posible entre el patrón calculado y el patrón original.

En el proceso de iteración se pueden modificar los parámetros principales y el orden de iteración para obtener un mejor ajuste. Estos parámetros incluyen todas las propiedades generales de la muestra como: Estructura cristalina,

parámetros de la microestructura, tamaño de grano y tamaños de los átomos de cada fase [56].

Para la aceptación del modelo simulado se tienen varios índices de aceptación, pero en el programa Highscoreplus hay dos que son los más importantes, estos son el GOF (*goodness of fit*) y el WRP (*weighted residual*). Para el GOF lo recomendado es que debe ser <4 . Por su parte el WRP debe ser menor al 10% este índice de aceptación es el más importante ya que algunos detectores más modernos están dejando atrás el uso del GOF[61]. Además de esto también se debe hacer una verificación visual del ajuste del modelo. Revisando todo esto se puede estimar la veracidad de los datos que entrega el refinamiento.

El paso a paso del proceso de refinamiento se puede observar en el anexo 1.

4.1.5 Caracterización topográfica, mecánica y tribológica

La medición de la rugosidad de los recubrimientos se llevó a cabo en un rugosímetro portátil de contacto modelo Mahr - MarSurf PS-10. Se realizaron 3 mediciones de rugosidad por cada muestra con el fin de obtener un resultado más confiable. Las mediciones se llevaron a cabo en una longitud de muestreo de 15 mm para obtener el perfil de toda la muestra. Estas mediciones fueron realizadas con el fin de mantener un control en cada una de las muestras obtenidas, verificando así que cada una de las réplicas fueran sometidas a las mismas condiciones de proyección las cuales son (A, B, P, C, D). La medición de la rugosidad de cada una de las muestras permitió obtener un primer acercamiento a la información de cómo se comportaron las partículas del polvo en cada condición y por lo tanto da información de gran valor sobre la porosidad de los recubrimientos, ya que la rugosidad está altamente enlazada con la microestructura de los recubrimientos.

Después se realizó la medida de la microdureza de los recubrimientos con el fin de determinar el efecto que tienen los parámetros sobre esta propiedad mecánica. Se realizaron 6 medidas por muestra para garantizar un promedio confiable. La prueba se llevó a cabo usando una carga de 500 g y un tiempo de sostenimiento de 10 segundos. Solo se tomaron las huellas que fueron debidamente generadas en el proceso. El microdurómetro utilizado fue un Zwick/Roel indentec Zhu.

4.1.5.1 Pruebas de erosión por cavitación

Para analizar la resistencia al desgaste de los recubrimientos de aplicados se llevaron a cabo pruebas de Cavitación bajo la norma ASTM G32 y las condiciones generales de la prueba se muestran en la Tabla 6. Además de esto se utilizó la variación natural del ensayo en los recubrimientos basados en WC-Co la cual ya ha sido caracterizada por otros autores la cual oscila normalmente entre un 5 a 9.8 % para la tasa de desgaste y un 12 a 17% en la pérdida acumulada de volumen en todo el ensayo[62]–[64], esto con el fin de calcular los intervalos de confianza para cada condición.

Tipo de prueba (directa/indirecta)	ASTM G 32 Indirecta
Tiempo de prueba 1	200 (min)
Tiempo de muestreo 1	2, 4, 8, 16, 30, 60, 120, 180, 200 (min)
Tiempo de prueba 2	360 (min)
Tiempo de muestreo 2	2, 4, 8, 16, 30, 60, 120, 180, 200, 240, 300, 360 (min)
Frecuencia	20 KHz
Amplitud programada (calibrada en micras)	49 % (25-35 μm P-P)
Temperatura del fluido	25 °C \pm 1°
Distancia de trabajo	500 μm
Presión de aire de refrigeración del convertidor.	10 kPa

Tabla 6 *Parámetros de las pruebas de desgaste por cavitación.*

4.2 Análisis estadístico de los resultados

El análisis estadístico de los resultados fue llevado a cabo mediante el software estadístico *Minitab 19* el cual permitió realizar un análisis de varianza de los resultados obtenidos. Del análisis de varianza se obtuvieron los gráficos de Pareto respectivos mostrando la significancia de los factores FTC y RC en cada una de las variables de respuesta en el plan experimental. Además de esto se realizó la comparación estadística de las medias obtenidas en cada uno de los niveles evaluados en las variables FTC (1250, 1168 y 1086 LPM) y RC (0.42, 0.385 y 0.35 O₂/H₂) mediante el método de la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher esto con el fin de crear intervalos de confianza para todas las diferencias entre las medias de los niveles de los factores, controlando el error individual en un nivel especificado. Posteriormente, el método LSD de Fisher utiliza el error individual y varias comparaciones para calcular el nivel de confianza para todos los intervalos de confianza. Este nivel de confianza simultáneo es la probabilidad de que todos los intervalos de confianza contengan la diferencia verdadera[57], [65].

5. Resultados y Análisis

5.1 Caracterización del polvo Woka 3653 fc

5.1.1 Morfología y composición química

El aspecto típico de los polvos se presenta en la Fig. 19, en donde se puede observar una morfología principalmente esférica con partículas con un tamaño de aproximadamente 45 μm . Además, se pueden observar algunas irregularidades y la presencia de partículas más pequeñas. Cada partícula ya sea grande o pequeña está principalmente compuesta de carburo de tungsteno (WC). Las partículas se aglomeran debido a la fase metálica de Cobalto Co y aunque este polvo también presenta una pequeña cantidad de Cr, ésta solo contribuye en el aumento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos [8]. Esta morfología es característica del proceso de aglomerado y sinterizado utilizado generalmente para la fabricación de polvos tipo cermet y más generalmente la fabricación de polvos basados en WC-Co.

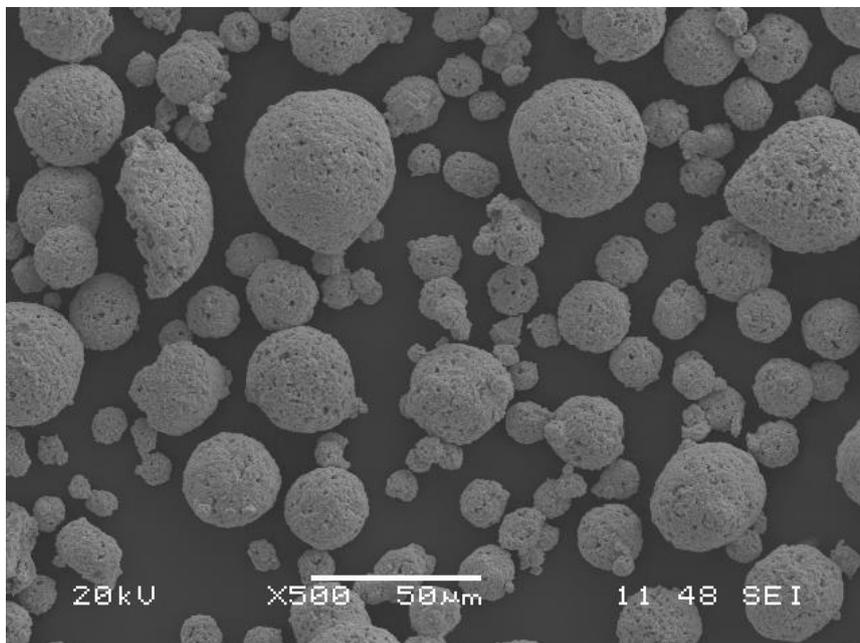


Fig. 19 Aspecto de las partículas del polvo Woka 3653 fc. SEM.

Mediante el uso de la técnica de EDS se pudo obtener una distribución de los elementos químicos que conforman las partículas de los polvos (ver Fig. 20). Los espectros (ver Fig. 20) muestran picos característicos de W, C, Co y Cr y no se identifican impurezas.

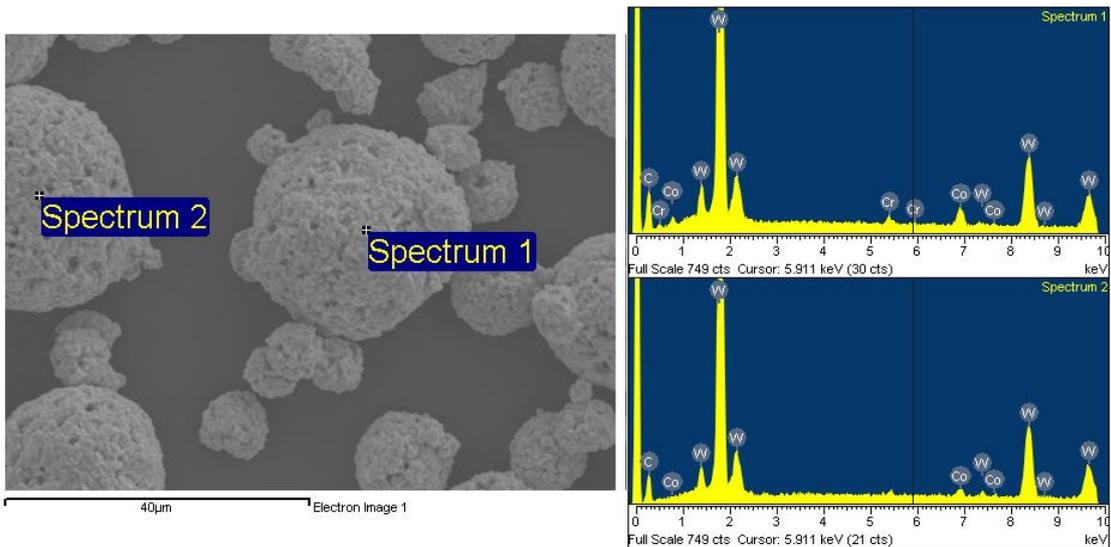


Fig. 20 Espectros EDS del polvo woka 3653fc en el cual se muestra las partículas donde fueron tomados los espectros.

5.1.2 Distribución de tamaño de partícula - DTP

El Análisis DTP indica el diámetro medio de las partículas de polvo de Woka 3653fc $d(0.5)$ el cual se encuentra alrededor de 31.5 μm ; además también se midieron los diámetros derivados $d(0.1)$ y $d(0.9)$ de 16.1 y 53.1 μm respectivamente. La curva de distribución de tamaño de partícula se puede observar en la Fig. 21.

Dx(10)um	Dx(50)um	Dx(90)um
16,1	31,5	53,1

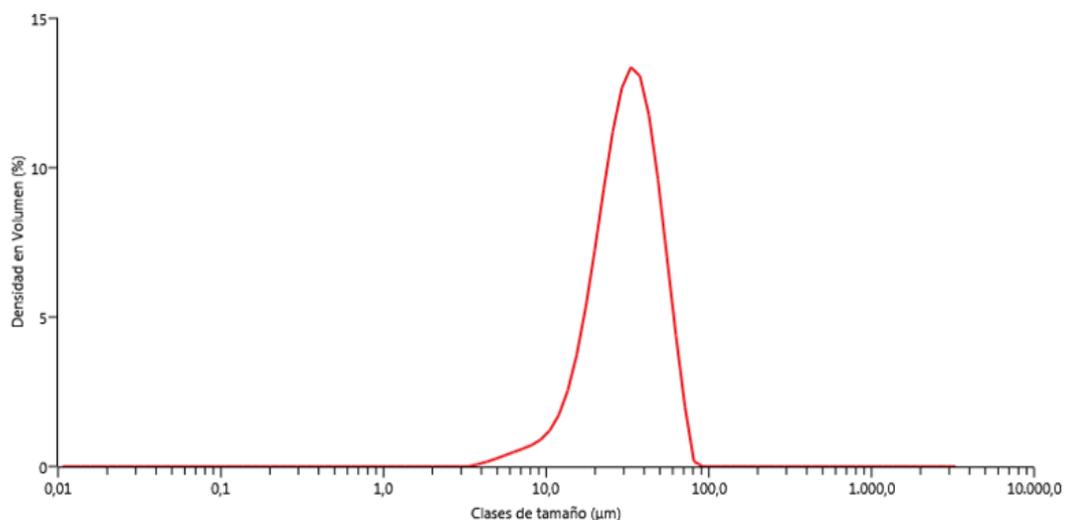


Fig. 21 Distribución de tamaño de partícula de polvo 3653fc.

5.1.3 Identificación de fases mediante difracción de rayos X.

La identificación de las fases del polvo de aporte puede verse en la Fig. 22. Se tuvo una clara identificación de las fases principales del polvo utilizado. En el espectro de difracción se puede observar la presencia de picos de alta intensidad que están relacionados a la fase principal WC, pero a su vez se pueden observar picos más débiles los cuales están asociados a la fase de cobalto cubico y a las fases nanocristalinas $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ y $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, las cuales solo son distinguibles entre sí por medio de difracción de neutrones [66]. Las fases nanocristalinas probablemente se produjeron durante la fabricación del polvo debido a las altas temperaturas de sinterización, aunque según la cuantificación de fases se encontró una cantidad pequeña de este compuesto como se puede ver en la Fig. 22a. En el análisis también se identificó la fase del aglomerante metálico Co, la cual debería aparecer según las especificaciones del fabricante [50].

Los resultados de la cuantificación de fases del polvo 3653fc realizados mediante la técnica de refinamiento Rietveld se reportan en la Fig. 22b. Los resultados son similares a la información suministrada por el fabricante en el caso de la fase de WC que presenta un 84.9% de porcentaje en masa, a su vez los resultados de la fase de cobalto también coinciden con los datos suministrados por el fabricante ya que presenta un porcentaje del 13.5%. No se encontraron picos representativos de Cr como fase cristalina independiente ya que normalmente el Cr se encuentran combinado con el Co, esto concuerda con el resultado obtenido por Punset que tampoco encontró picos representativos de la fase cristalina de Cr en el polvo Woka 3655 [16]. La fase nanocristalina presentó una cantidad muy baja de porcentaje de fase. Estos resultados son similares a los reportados por Verdon y sus colaboradores en [66]. El resultado mostrado de la cuantificación de fases garantiza un excelente ajuste como se puede observar en la Fig. 22c, además tiene unos índices de aceptación GOF y WRP de 2.066 y 7.23 respectivamente garantizando un ajuste correcto [61].

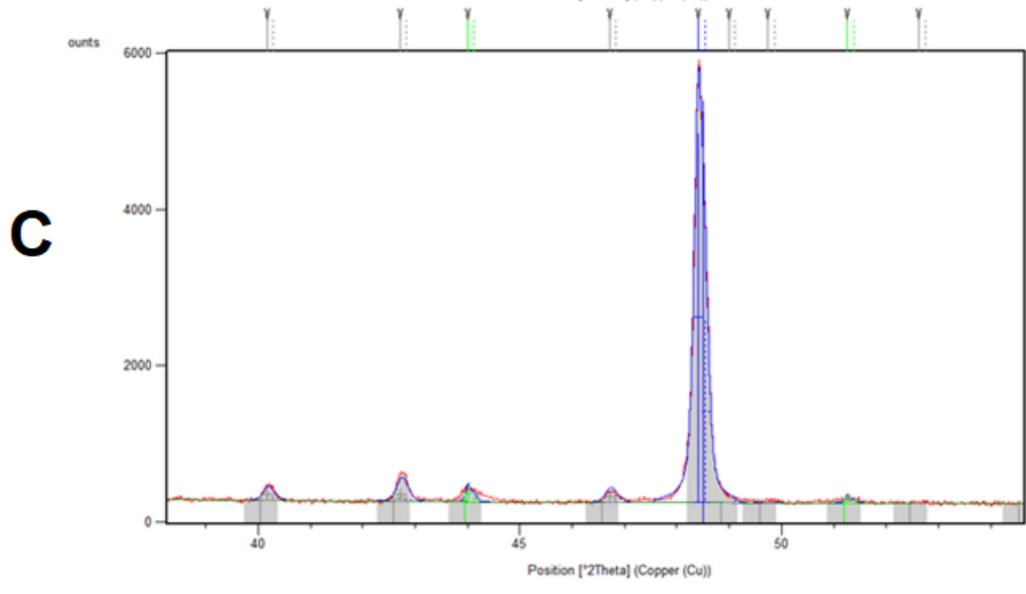
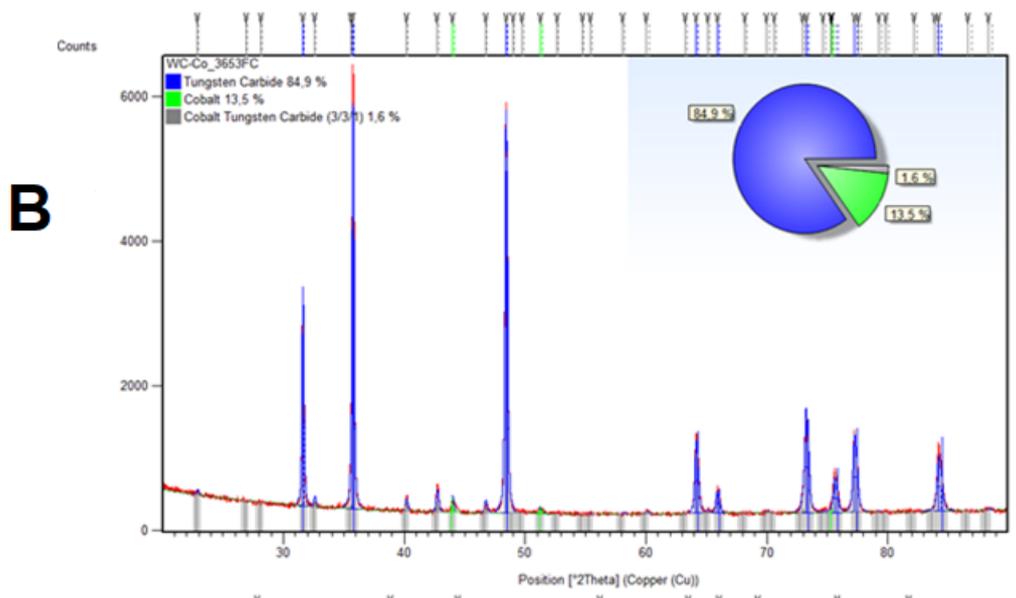
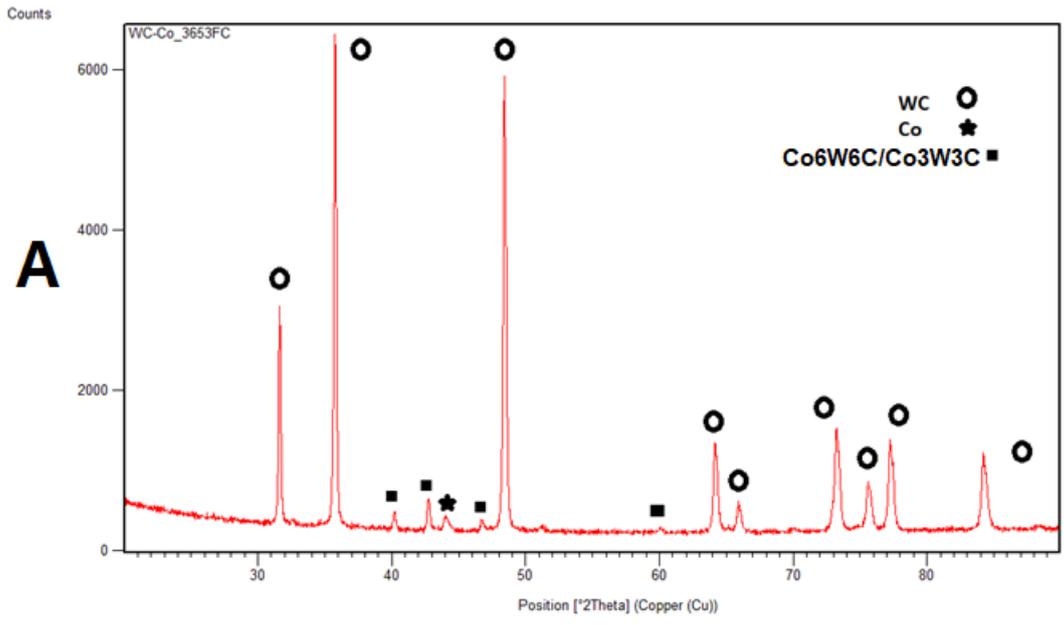


Fig. 22 Identificación de fases y refinamiento Rietveld del polvo Woka 3653 fc. A) Identificación de fases, B) refinamiento completo, C) detalle de ajuste del modelo. Nótese que el Cr no se muestra en los difractogramas debido a su baja cantidad y a su combinación con el Co.

5.2 Resistencia adhesivo-cohesiva de los recubrimientos.

la preparación superficial es una parte crucial en las técnicas de proyección térmica para garantizar una buena resistencia adhesivo-cohesiva y que los recubrimientos no sufran delaminaciones cuando están en operación. Se encontró que el protocolo descrito anteriormente garantiza una superficie activada correctamente para la aplicación de los recubrimientos basados en WC-Co y una buena resistencia adhesivo-cohesiva como se explica a continuación.

y se pueden observar en la Tabla 7.

Muestra	Fuerza Aplicada KN	Resistencia Adhesivo-cohesiva, MPa	Promedio Fuerza, KN	Promedio Resistencia Adhesivo-cohesiva, MPa	Desviación, MPa
1	31.9	64.9	30.15	61.40	6.70
2	26.1	53.2			
3	33.6	68.4			
4	29.0	59.1			

Tabla 7 Resultados de pruebas de resistencia adhesivo-cohesiva.

Los modos de falla de las muestras sometidas a la prueba de resistencia adhesivo-cohesiva ASTM C633 se pueden ver en la Fig. 23, donde se observa la cara del recubrimiento, la cual quedó intacta sin signos de delaminación. También se pueden ver pequeñas partes blancas sobre el recubrimiento las cuales son porciones del adhesivo que no se despegaron totalmente, y a pesar de que el pegamento no alcanza los 70MPa de resistencia en las pruebas con los recubrimientos estos resultados indican que la resistencia adhesivo-cohesiva del recubrimiento es de hecho mayor a la reportada en la Tabla 7 ya que en todos los casos la falla se presentó en el adhesivo. La Fig. 23 también permite ver la cara del adhesivo en la cual se logra observar parte del sustrato, reafirmando la falla adhesiva del pegante utilizado.

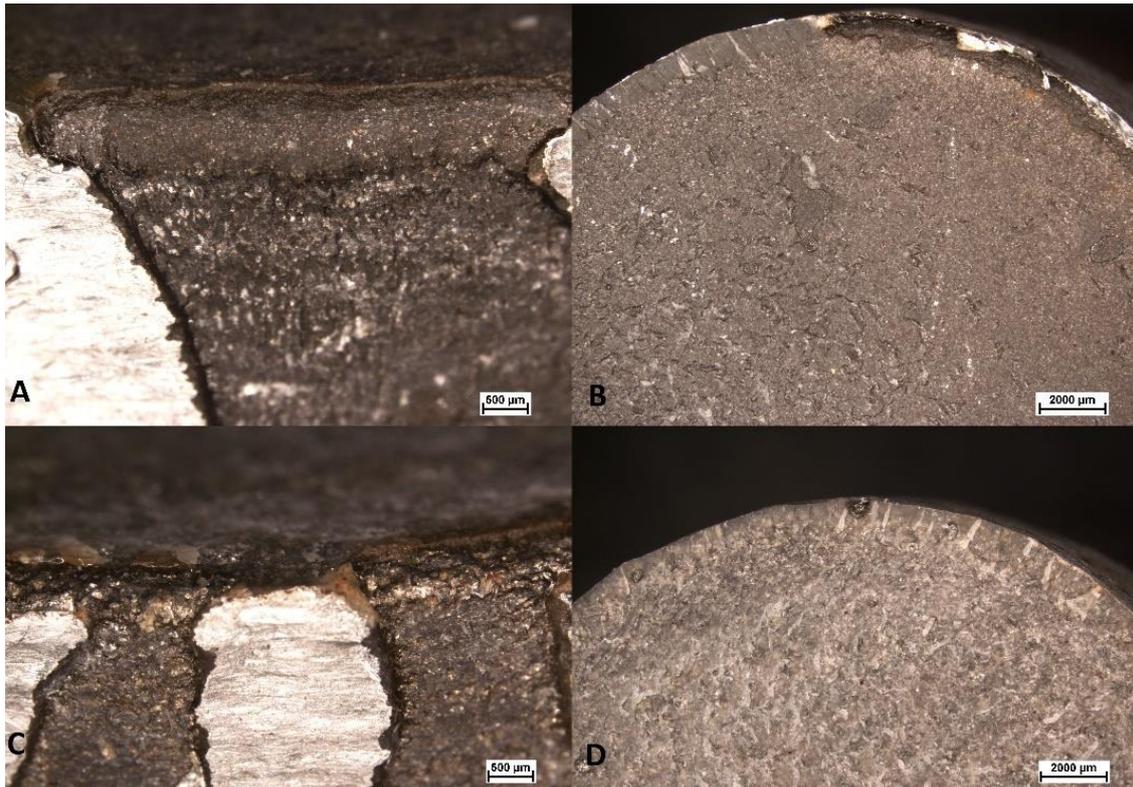


Fig. 23 Imágenes de estereoscopio de la Falla causada por la prueba de resistencia adhesivo-cohesiva ASTM C633. A) y B) Cara del recubrimiento, C) y D) Contracara del adhesivo.

5.3 Análisis morfológico y microestructural de los recubrimientos aplicados por HVOF.

Del análisis microestructural de los recubrimientos se pueden extraer los siguientes resultados:

A nivel general los recubrimientos mostraron un buen anclaje mecánico con el sustrato ya que no se presentaron delaminaciones, fisuras, discontinuidades o grietas en zonas de recubrimiento/sustrato. La naturaleza anisotrópica de los recubrimientos basados en WC-Co aplicados mediante la técnica de HVOF se ve reflejada en la presencia de su microestructura “lamelar” que se puede observar en la dirección paralela al sustrato y en la parte más superficial del recubrimiento donde el recubrimiento posee menos tenacidad a la fractura. Esta anisotropía se ve reflejada en la presencia de defectos como: poros, partículas sin fundir, grietas, lugares aislados de fase matriz, espacios de remoción de partículas sin fundir por el corte y pulido, ya que la preparación de las muestras puede afectar más esta zona (ver Fig. 24).

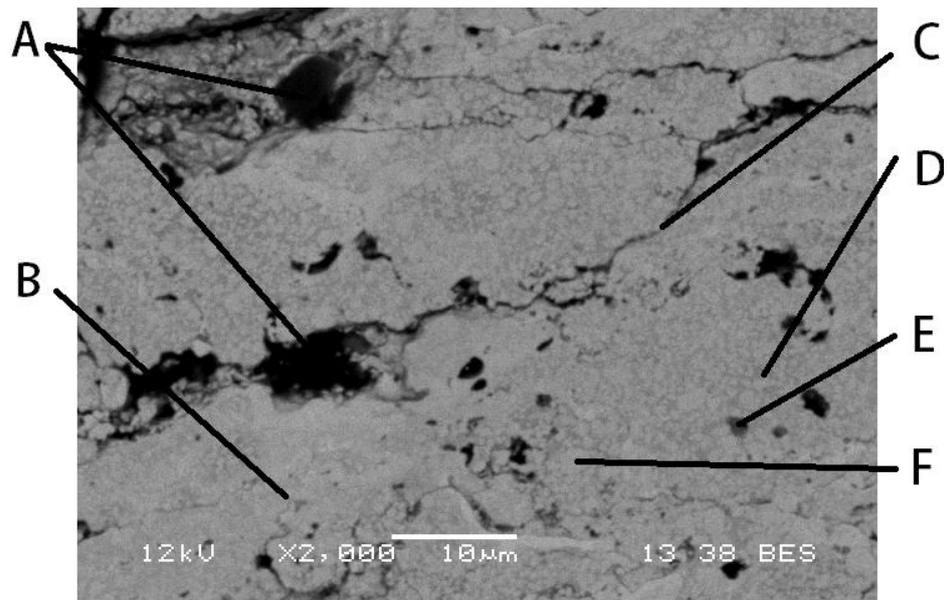


Fig. 24 Imagen de la sección transversal de la parte superior del recubrimiento. A) Poros, B) Frontera intersplat, C) Grietas, D) zonas ricas en la fase matriz, E) Óxidos, F) Partícula de WC. SEM.

Estos defectos característicos no son tan visibles en las zonas más intermedias del recubrimiento y en la región cercana a la intercara recubrimiento/sustrato como se puede observar en la Fig. 25.

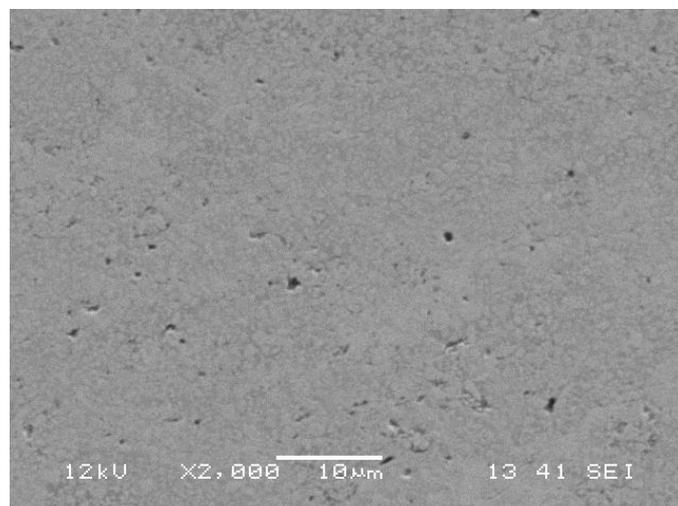


Fig. 25 Sección transversal de la parte intermedia del recubrimiento. SEM.

Los recubrimientos proyectados muestran pequeñas franjas de color blanco las cuales están presentes mayormente en las zonas intersplats. Estas zonas más brillantes están asociadas a una elevada presencia de WC diluido en la fase matriz metálica de CoCr. Según algunos autores esto estaría relacionado con un sobrecalentamiento de las partículas de polvo lo que a su vez produce una descomposición térmica de la fase WC diluyéndose en la fase matriz de CoCr[67].

La porosidad fue medida de manera satisfactoria mostrando algunos aspectos generales en la mayoría de los recubrimientos aplicados: El primer aspecto general es la generación de porosidad debido a la fusión insuficiente de polvo, este tipo de poros por lo general se encuentran rodeados de la fase matriz de tonalidad más oscura (Fig. 26). También se manifestó un segundo tipo de poros que se presentan normalmente rodeados de zonas más blancas, esto podría estar relacionado a inclusiones de óxidos o atrapamiento de gases debido a las altas temperaturas en el proceso de proyección (Fig. 26). Otro tipo de porosidad que fue observada fue la presencia de agujeros muy esféricos lo que normalmente se relaciona a desprendimientos de partículas sin fundir durante el pulido de las muestras (Fig. 26 y Fig. 24). En la Fig. 26 también se puede observar el mapa EDS de los recubrimientos aplicados mostrando una mayor cantidad de W en las partes más brillantes de la imagen y una mayor cantidad de Co y Cr en las partes más grises y la confirmación de cada uno de los tipos de porosidad. En la Fig. 26 también se observa una clara segregación de Cr formando una línea en la frontera intersplat rodeada de partículas de WC lo cual está relacionado a disolución, descarburación y reprecipitación de las partículas de WC formando pequeños cristales de W_2C que se aglomeran con el Cr como lo explican en su trabajo Wang et al [68].

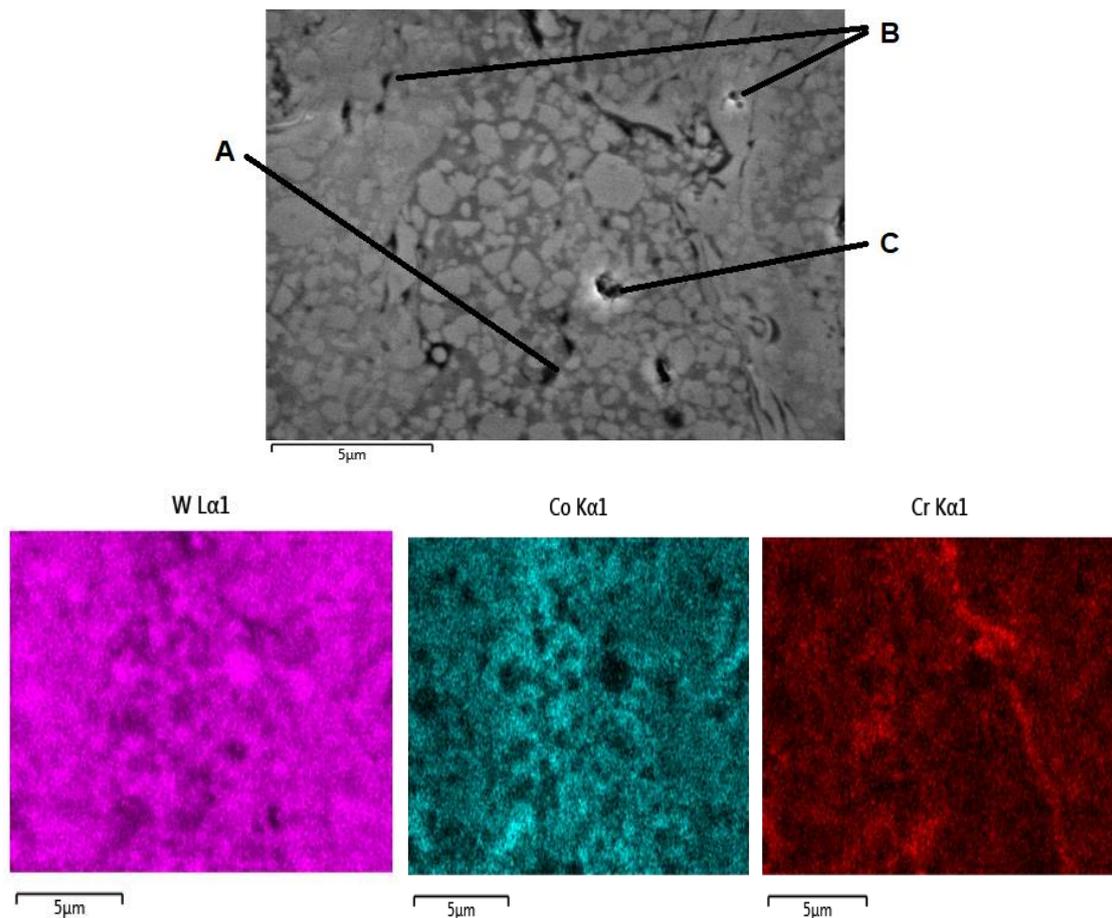


Fig. 26 Micrografía SEM y mapa EDS de la sección transversal del recubrimiento. A) Porosidad debida a fusión insuficiente del polvo, B) Porosidad debida a óxidos ó atrapamiento de gases, C) Porosidad debida a desprendimiento de partículas sin fundir.

En general se observó una tendencia al aumento gradual de la porosidad de los recubrimientos en las últimas capas depositadas. Esto se debe a que en el proceso de proyección todas las capas no presentan los mismos niveles de compactación, ya que en las capas más superficiales de los recubrimientos no hay suficiente compresión de capa sobre capa lo que genera este gradiente de densidad observado en la mayoría de los recubrimientos, esto se puede observar en la Fig. 27. Solamente se llegó a observar una porosidad homogénea en los recubrimientos proyectados con el máximo FTC ya en estas condiciones se presentan altas velocidades y temperaturas de las partículas, lo que provoca una alta compactación y niveles mínimos de porosidad ver Fig. 30. No se observaron pérdidas en el control de la deposición ya que esta se verificó pesando las muestras antes y después obteniendo un peso promedio de recubrimiento de 1.638 ± 0.127 gramos en todas las condiciones de proyección.

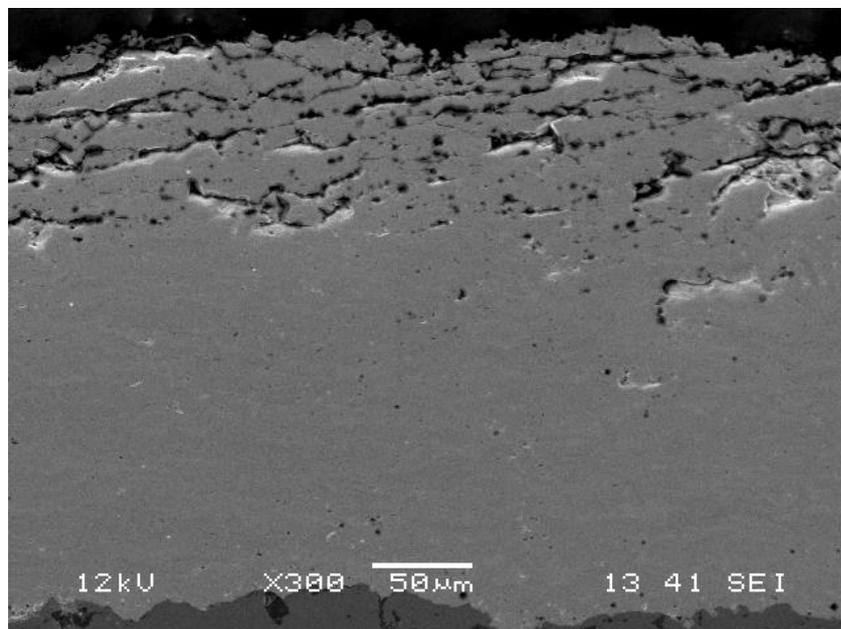


Fig. 27 Micrografía SEM en la sección transversal del recubrimiento con porosidad localizada mayormente en las capas superficiales, formando un gradiente de porosidad.

A pesar de la preparación superficial que garantiza una excelente resistencia adhesivo-cohesiva explicada en la sección 5.2 de este texto, se pudo observar que a lo largo de la intercara de las secciones transversales presenta incrustaciones de corindón que no pudieron ser removidas por el proceso de hidrolavado sin embargo esto no afecta la resistencia adhesivo-cohesiva de los recubrimientos, ya que los resultados mostrados confirman una resistencia mayor a los 60 MPa (ver Fig. 28 y Fig. 29). Estas incrustaciones son reveladas mediante el proceso de pulido ya que en estas zonas el recubrimiento puede estar más débil debido a que en estas zonas este es más delgado y cuando se realiza el pulido se puede desprender con mayor facilidad dejando visibles las partículas de corindón.

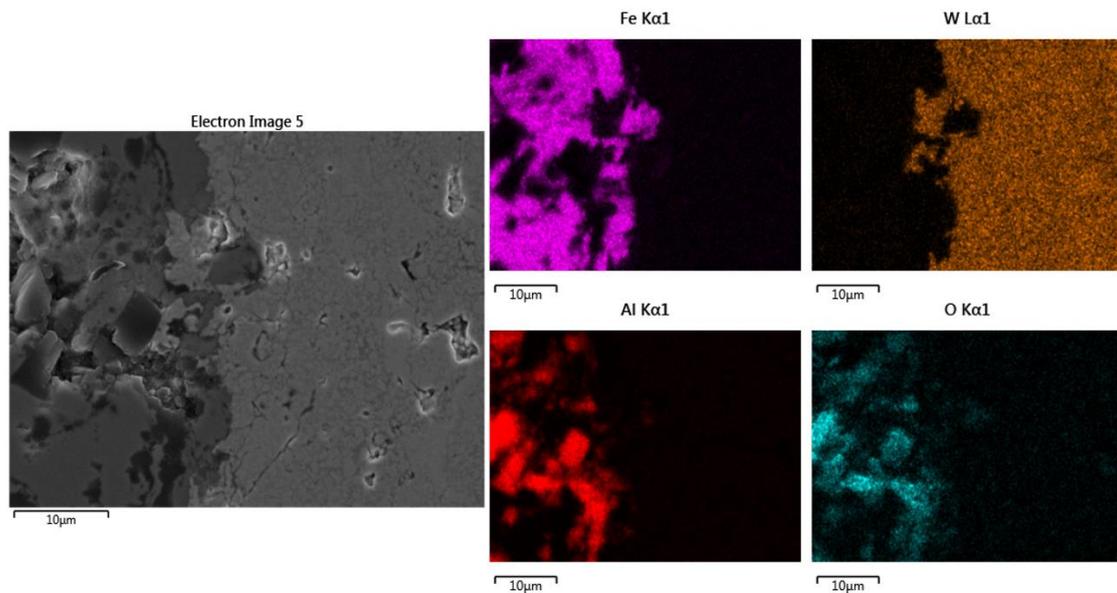


Fig. 28 Mapa SEM-EDS de la sección transversal de los recubrimientos aplicados revelando las Incrustaciones de corindón aplicadas mediante sandblasting.

5.3.1 Porosidad

La Fig. 29 presenta la microestructura de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos con las diferentes condiciones de proyección en este trabajo. Como se dijo anteriormente la mayoría de los recubrimientos presentan un aumento de porosidad en la zona cercana a la superficie con excepción de la condición B que presenta una porosidad homogénea y baja en la mayor parte del recubrimiento.

Las condiciones de alto flujo total de combustión (FTC=1250 LPM), las cuales produjeron una menor cantidad de defectos, se caracterizaron mediante SEM para garantizar la continuidad de la intercara del recubrimiento demostrando que no hay desprendimientos en esta zona del recubrimiento (ver Fig. 30). En la Fig. 30a y la Fig. 30b se observan las micrografías realizadas a la condición B de proyección la cual muestra una porosidad muy baja y una muy buena integridad en la parte superior del recubrimiento dando a entender que en esta condición de proyección los polvos fueron fundidos de una mejor manera y se presenta una mejor compactación entre capas. A su vez la Fig. 30c y la Fig. 30d muestran la condición de proyección A la cual también fue aplicada con un FTC de 1250 pero con una relación de combustión de 0.35 (O₂/H₂), esta condición también muestra una porosidad muy baja en la parte intermedia del recubrimiento, pero esto se contrasta con una alta porosidad en la parte superior de éste debido a una energía térmica más baja y por consiguiente una menor compresión entre capas.

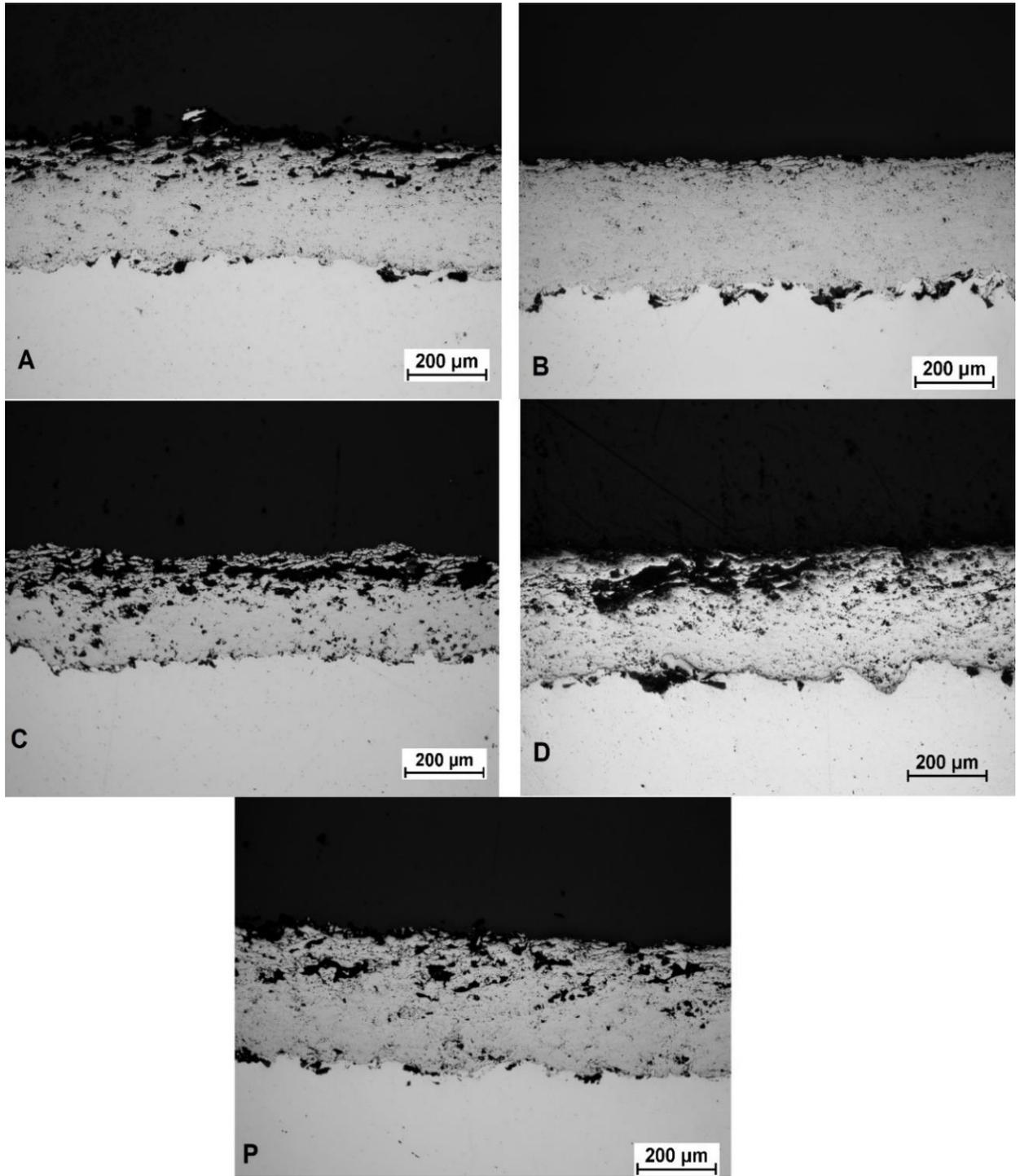


Fig. 29 *Imágenes binarizadas de la sección transversal de recubrimientos proyectados en diferentes condiciones (A, B, C, D, P). Microscopio óptico.*

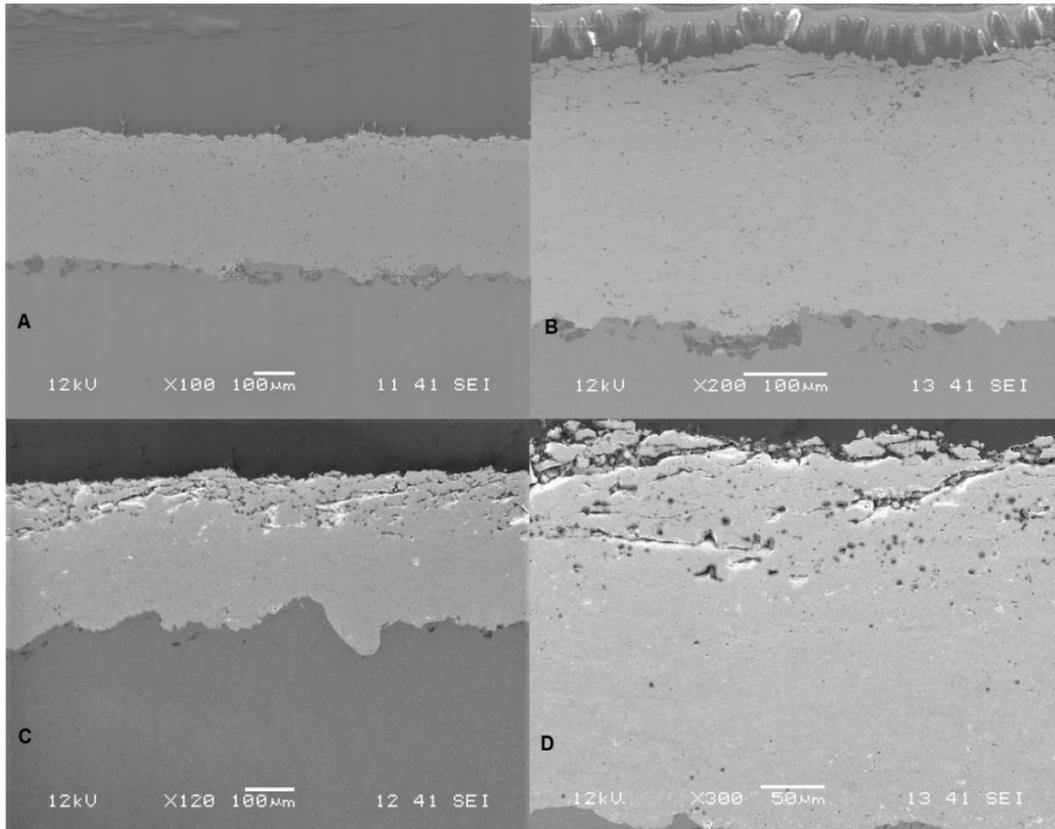


Fig. 30 Secciones transversales de las condiciones proyectadas con un FTC 1250 LPM. (A y B) condición B, (C y D) condición A.

Se observó que el parámetro más influyente en la porosidad de los recubrimientos aplicados por HVOF utilizando un intervalo de confianza del 95% es el flujo total de combustión FTC, como se puede observar en el diagrama de Pareto de la Fig. 31. Esto significa que en el análisis de la varianza $p < \alpha$ para un $\alpha = 0.05$ [57]. Además de esto, según el método de comparación LSD de Fisher (ver Fig. 32) la porosidad en los niveles de FTC escogidos en el diseño de experimentos 1086 y 1250 LPM es significativamente diferente con una confianza del 95%.

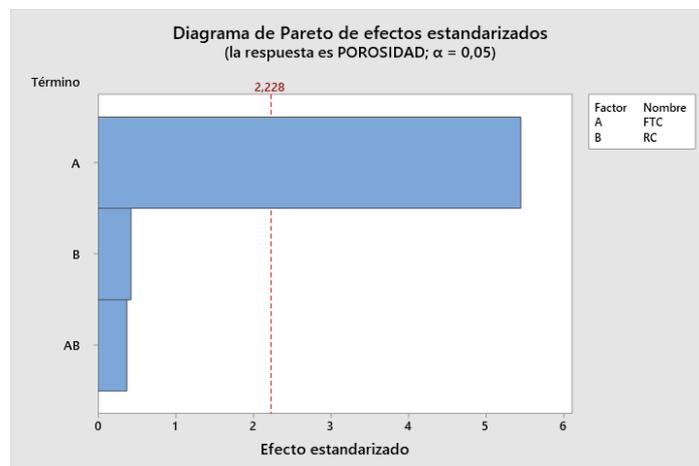


Fig. 31 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre la porosidad para un intervalo de confianza del 95%.

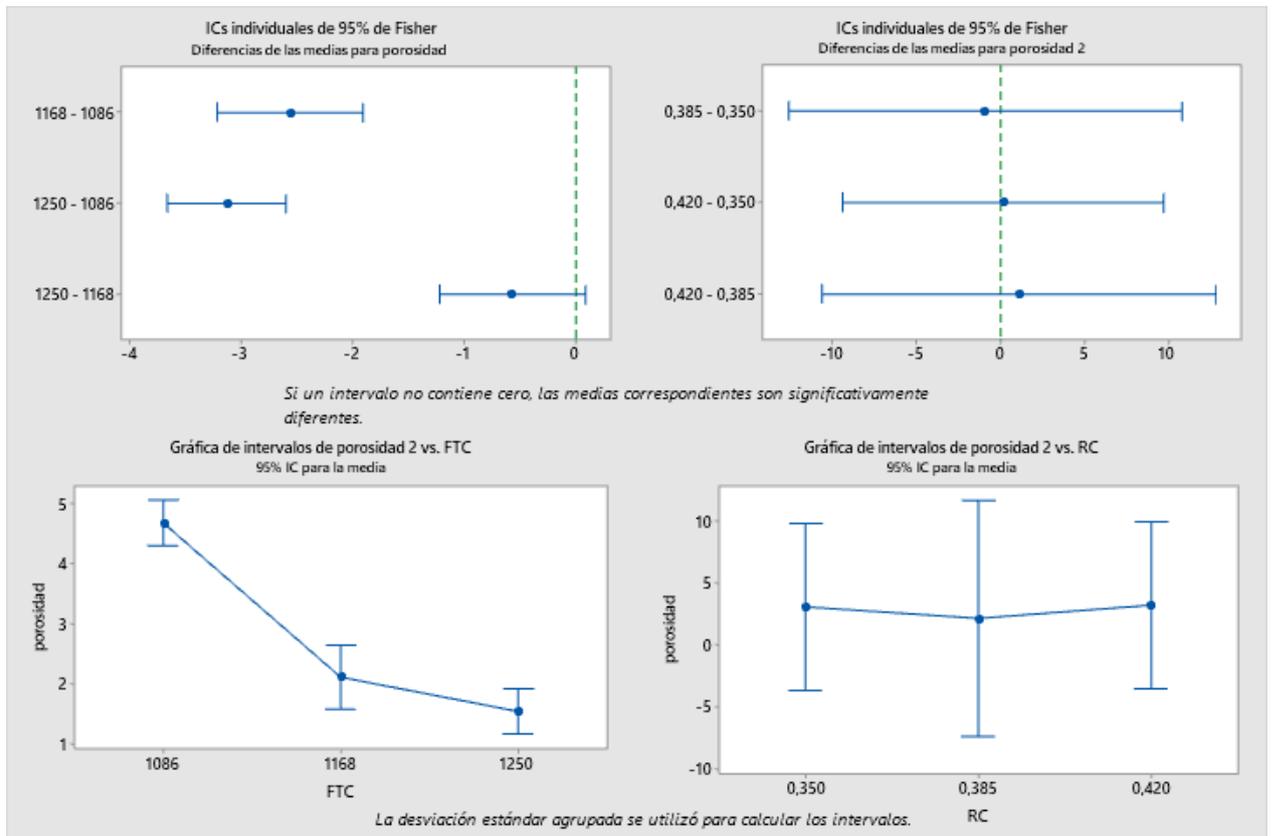


Fig. 32 Comparación de medias para FTC vs Porosidad y RC vs Porosidad, usando el método de la diferencia mínima significativa (LSD) para un intervalo de confianza del 95% (utilizando el Software Minitab 19).

En la Fig. 33 se pueden observar los efectos combinados del FTC y RC sobre la porosidad y el efecto del FTC en la porosidad. Los recubrimientos aplicados con el FTC más alto de 1250 LPM presentaron la menor porosidad como es el caso de la muestra 2 que presentó porosidades de 1.5% cuando fueron medidas con el microscopio óptico. También se observó una estabilización después del punto central en 1168 LPM lo que da a entender que estadísticamente no hay diferencias significativas entre el punto central y el FTC a 1250 LPM. La relación de combustión según el diagrama de Pareto (ver Fig. 31) no es estadísticamente influyente en el rango utilizado de proyección lo que da a entender que la porosidad de los recubrimientos de WC son mucho más susceptibles a la energía cinética suministrada por el FTC. El resumen de la porosidad en cada condición se puede observar en la Tabla 8.

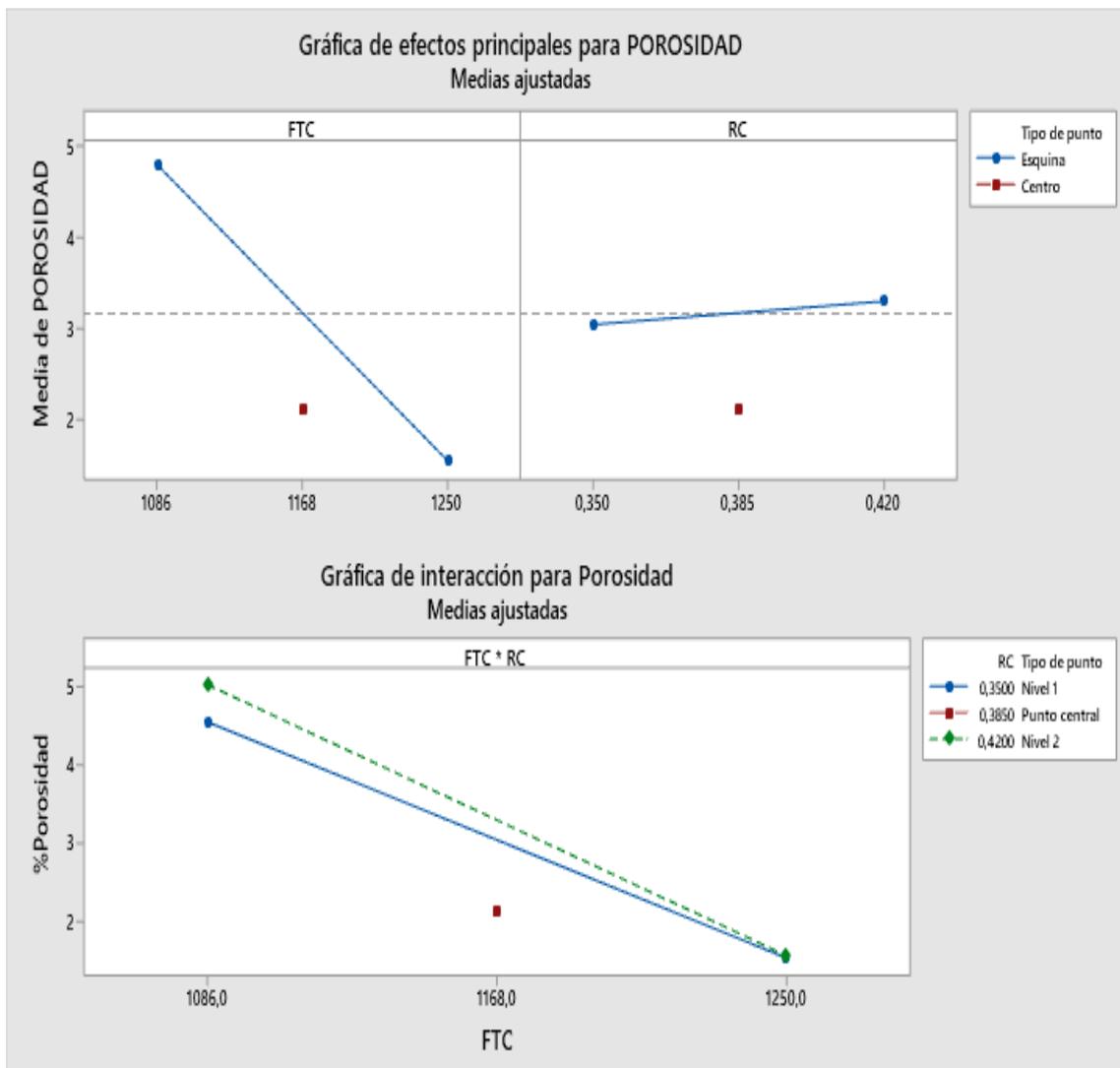


Fig. 33 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la porosidad de los recubrimientos.

MUESTRA	CONDICIÓN	POROSIDAD PROMEDIO (%)	DESVIACIÓN
10C	A	1.53	0.58
2C	B	1.56	0.39
6C	C	4.55	0.96
13C	D	4.80	1.05
5C	P	2.11	0.69

Tabla 8 Resumen de porosidad para cada condición de proyección.

Los resultados descritos anteriormente son consecuentes con los obtenidos en las mediciones de rugosidad y con los resultados de la cuantificación de fases por medio de difracción de rayos X los cuales sugieren una menor fusión de las

partículas cuando se usa un FTC más bajo. Estos resultados son analizados en la sección 5.5 de este trabajo.

5.3.2 Calidad superficial

En la Tabla 9 se encuentra el resumen de las mediciones de rugosidad para cada condición de proyección. Se midió el Ra (rugosidad media), Rt (distancia máxima pico-valle), RSm (distancia media entre picos), RPc (densidad de picos).

CONDICIÓN	Ra PROM (μm)	DESV-EST (μm)	Rt PROM (μm)	DESV-EST	RSm PROM (μm)	DESV-EST (μm)	RPc PROM (1/cm)	DESV-EST (μm)
A	6.080	0.225	47.41	3.84	442.23	33.90	55.33	3.06
B	5.708	0.182	44.23	3.07	341.54	43.30	66.50	16.26
C	7.724	0.184	55.09	6.46	582.81	86.51	52.67	5.13
D	8.129	0.117	55.41	7.65	479.34	75.82	56.00	4.36
P	6.697	0.115	42.55	3.31	427.39	7.31	58.67	6.03

Tabla 9 Resumen de resultados de mediciones de parámetros de rugosidad para cada condición de proyección.

Los recubrimientos proyectados con un FTC de 1250 LPM presentaron la menor rugosidad media (Ra) seguido del punto central. La condición B presentó valores más altos de RPc y valores más bajos de RSm, lo que muestra una mayor densidad de picos combinándose con una altura máxima de pico-valle más baja que las condiciones con FTC bajo. Estos resultados demuestran una menor cantidad de partículas sin fundir, ya que los picos y los valles son mucho más pequeños y su cantidad más alta es producto de encontrar una superficie más uniforme. Las otras condiciones de proyección no mostraron una diferencia apreciable en los parámetros medidos de picos. El resultado obtenido en el Ra de los recubrimientos concuerda con las investigaciones de Punset [16]. Es esperado que los recubrimientos menos porosos presenten una menor rugosidad debido a que las partículas de polvo presentarían una mejor fusión y formación de splats. Por este motivo solo se verificó la influencia de los parámetros sobre el Ra, ya tiene gran influencia en la porosidad de los recubrimientos basados en WC-Co[16].

Según el diagrama de Pareto y el ANOVA para la variable respuesta Rugosidad Ra (ver Fig. 34 y la Tabla 10) El parámetro más influyente es el FTC en los niveles escogidos en el plan experimental seguido de la interacción entre FTC y RC, estos resultados comprueban que es más importante la energía cinética que se aporta en el proceso de proyección por HVOF que la energía térmica para la obtención de recubrimientos de mejor calidad. Además de esto no se encontró una curvatura significativa en el análisis del punto central del ANOVA dando como resultado un efecto lineal de los parámetros de proyección evaluados sobre el Ra.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	12,9551	3,2388	112,01	0,000
Lineal	2	12,3926	6,1963	214,29	0,000
FTC	1	12,3918	12,3918	428,56	0,000
RC	1	0,0008	0,0008	0,03	0,872
Interacciones de 2 términos	1	0,4533	0,4533	15,68	0,003
FTC*RC	1	0,4533	0,4533	15,68	0,003
Curvatura	1	0,1092	0,1092	3,78	0,081
Error	10	0,2892	0,0289		
Total	14	13,2443			
		R²			
S	R²	(ajustado)			
0,170044	97,82%	96,94%			

Tabla 10 ANOVA de Rugosidad (Ra) vs. FTC; RC; PtCentral.

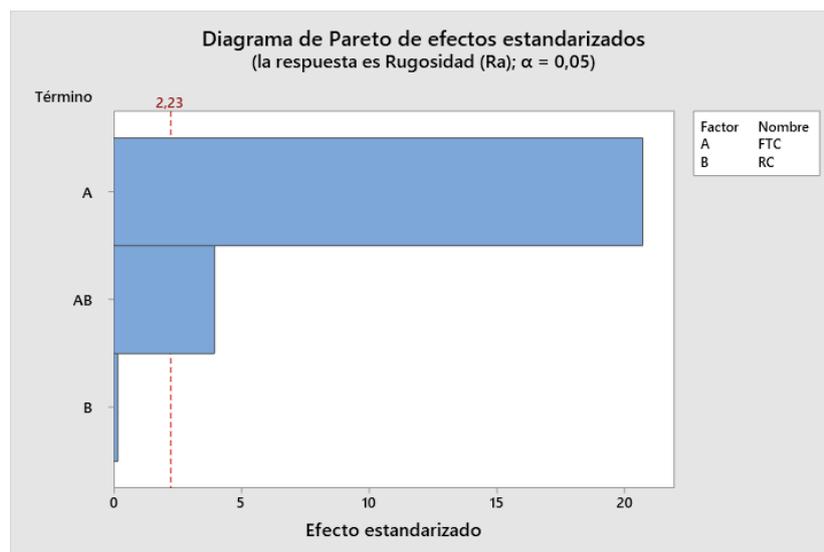


Fig. 34 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados sobre Ra para un intervalo de confianza del 95%.

Los resultados de rugosidad media (Ra) observados anteriormente son consistentes con los resultados obtenidos por Liu et al [69], quienes obtuvieron rugosidades medias de 5 a 7 μm relacionando estos niveles de Ra directamente con la porosidad. Estos resultados de la rugosidad media de los recubrimientos aplicados se deben a la preparación superficial, la cual se realizó con un sandblasting de alta presión presentando rugosidades medias (Ra) de 12 a 14 en el sustrato, lo que genera un efecto en la rugosidad final del recubrimiento ya que la ondulación y la textura del sustrato se ve reflejada en cierta medida en la rugosidad de recubrimientos tan delgados como lo son los aplicados por las técnicas de proyección térmica. Para garantizar una diferencia significativa entre

los niveles escogidos en el diseño experimental, se realizó la comparación de medias usando el método LSD de Fisher (ver

Fig. 35) mostrando una diferencia significativa entre los niveles usados en el FTC, pero no en los usados para RC.

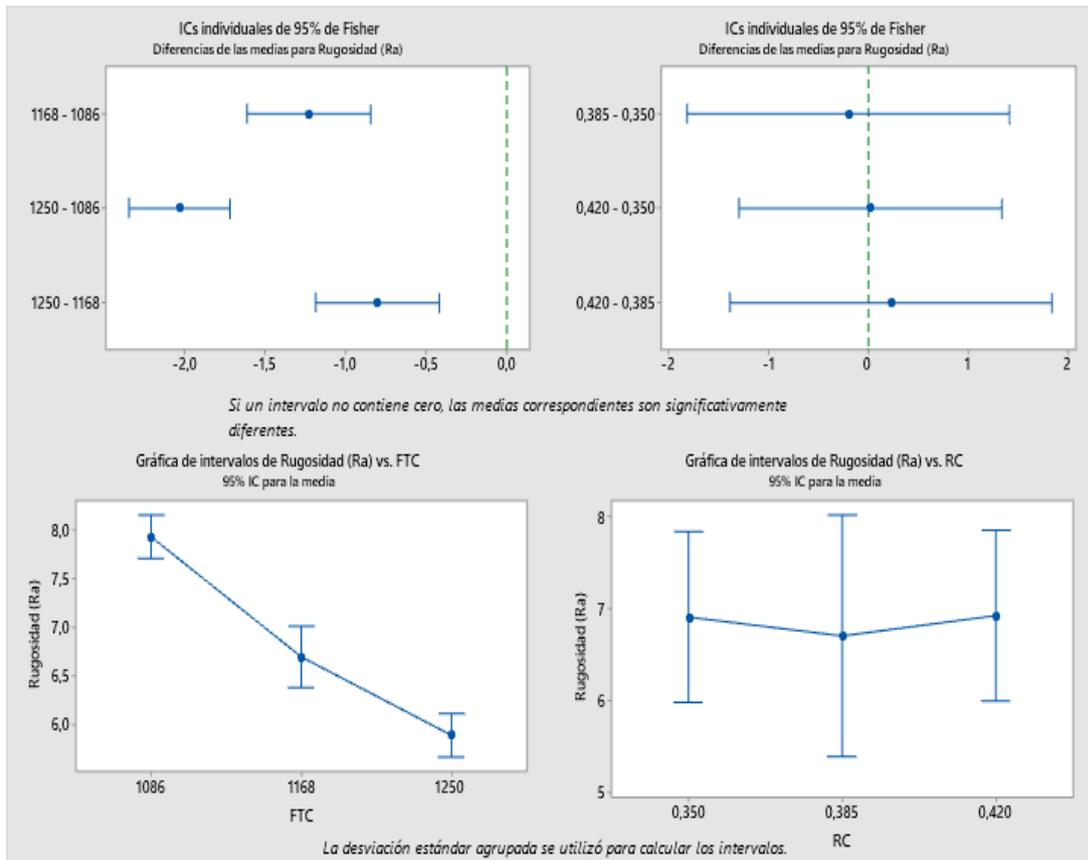


Fig. 35 Comparación de medias para RC vs Rugosidad media (Ra), usando el método de la diferencia mínima significativa (LSD) para un intervalo de confianza del 95% (utilizando el Software Minitab 19).

El efecto de los parámetros de proyección en la rugosidad de los recubrimientos se puede observar en la Fig. 36. El análisis de efectos del FTC sobre la rugosidad media (Ra) reportado anteriormente muestra que la rugosidad de los recubrimientos va disminuyendo a medida que se aumenta el FTC presentando el comienzo de la estabilización en el punto central. Además, en la Fig. 36, se observa la interacción entre los dos parámetros evaluados mostrando una reducción de la rugosidad cuando se utiliza la relación de combustión de 0.42 y un FTC de 1250LPM pero no se detectó. Estos resultados tienen sentido ya que según algunos estudios la relación de combustión donde se alcanza la máxima temperatura en el proceso de proyección por HVOF es 0.42, lo que garantiza una buena fusión de las partículas [16]. Esto no sucede cuando se utiliza la combinación de FTC=1086LPM y RC=0.35 ya que las partículas no poseen la energía cinética suficiente para formar una estructura lamelar de buena calidad.

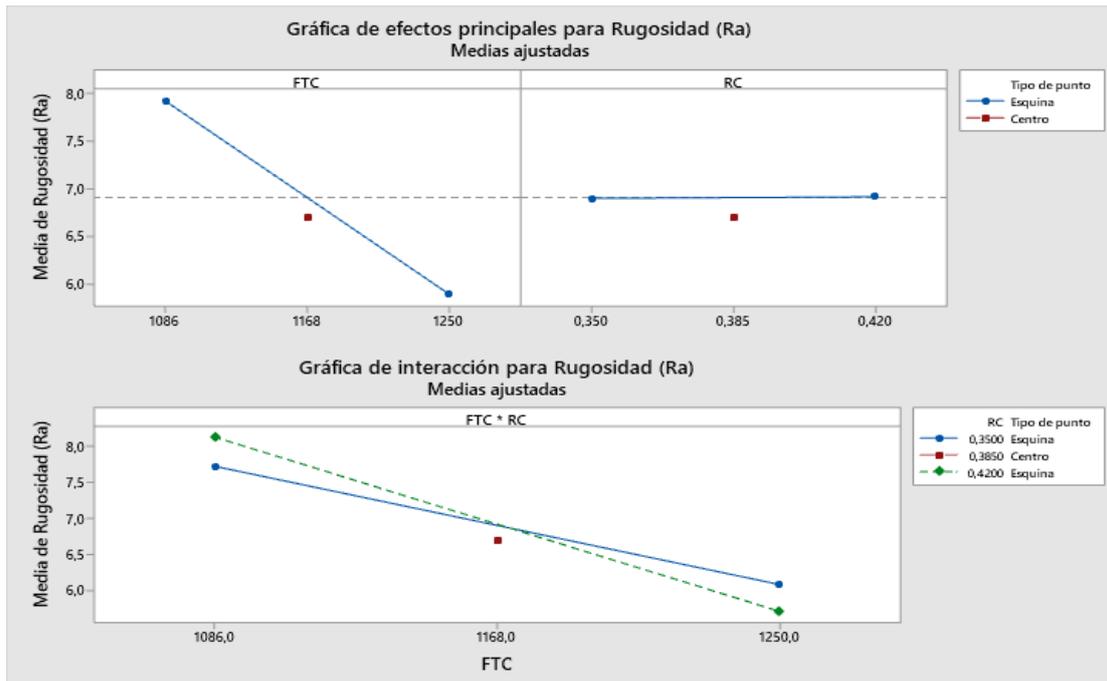


Fig. 36 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la rugosidad de los recubrimientos.

La Fig. 37 presenta la superficie obtenida en el recubrimiento con menor rugosidad media (Ra) y sus correspondientes espectros EDS. En esta imagen se observan zonas de alto contenido de WC las cuales son de una tonalidad más clara con respecto a la matriz metálica [2], [22]. Esto se puede observar más claramente los espectros EDS (ver Fig. 37) en el cual el tungsteno se observa con una alta presencia en recubrimiento con algunas zonas oscuras que normalmente serian grietas o poros, algunas de estas zonas oscuras tienen contenido de Co y Cr, pero en general estos elementos se encuentran rodeando los granos de WC.

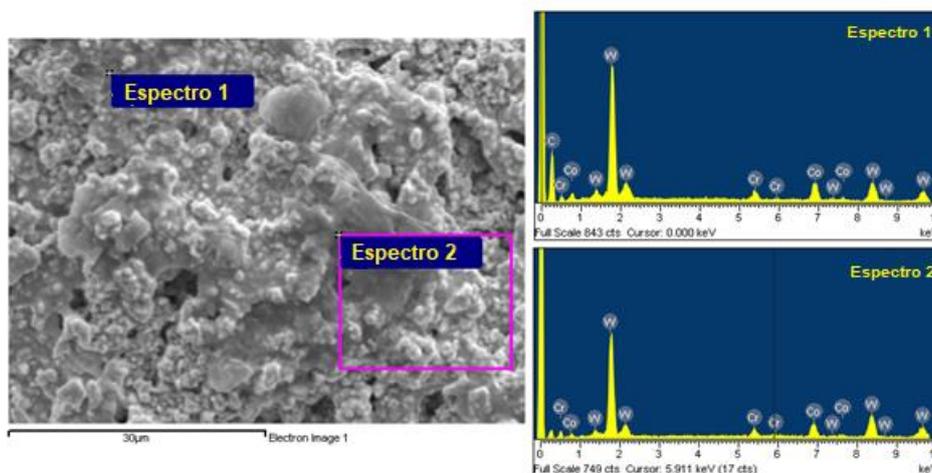


Fig. 37 Imagen y espectros composicionales EDS de la superficie del recubrimiento aplicado con la condición B.

5.3.3 Espesor

El espesor de los recubrimientos también fue analizado en función de los parámetros de proyección y su resumen se puede observar en la Tabla 11. La comparación de los niveles de FTC y RC en relación con el espesor de los recubrimientos permitió observar una cierta tendencia en la reducción del espesor con el aumento progresivo de FTC, es decir que los valores mínimos de espesor se dieron cuando la velocidad y la temperatura de las partículas eran mayores (ver Fig. 40). Esto podría explicarse teniendo en cuenta que una estructura lamelar más compacta y con menos defectos va a tener un volumen inferior a una estructura más porosa y con más partículas sin fundir por este motivo los recubrimientos menos porosos reportados en este trabajo también tuvieron el menor espesor.

Condición	Espesor promedio (µm)	Desviación (µm)
A	289.00	12.75
B	284.93	25.42
C	332.9	9.85
D	302.03	10.6
P	330.87	14.20

Tabla 11 Resumen de espesor para cada condición de proyección.

En la Tabla 12 y la Fig. 38 se puede observar la verificación del espesor de los recubrimientos mediante el tratamiento digital de imágenes en la sección transversal en muestras de diferentes condiciones con el fin de comprobar el buen funcionamiento del medidor de espesores Elcometer 456. Los resultados muestran un buen funcionamiento y buena confiabilidad de las medidas con una desviación estándar máxima de 12.45 µm.

Condición	Muestra	Espesor µm Elcometer 456	Espesor µm TDI	Desviación estándar
B	2A	313.5	302.9	7.49
D	13A	308.6	302.9	4.03
P	5A	342.1	324.5	12.45

Tabla 12 Comparación entre técnicas de medición de espesores.

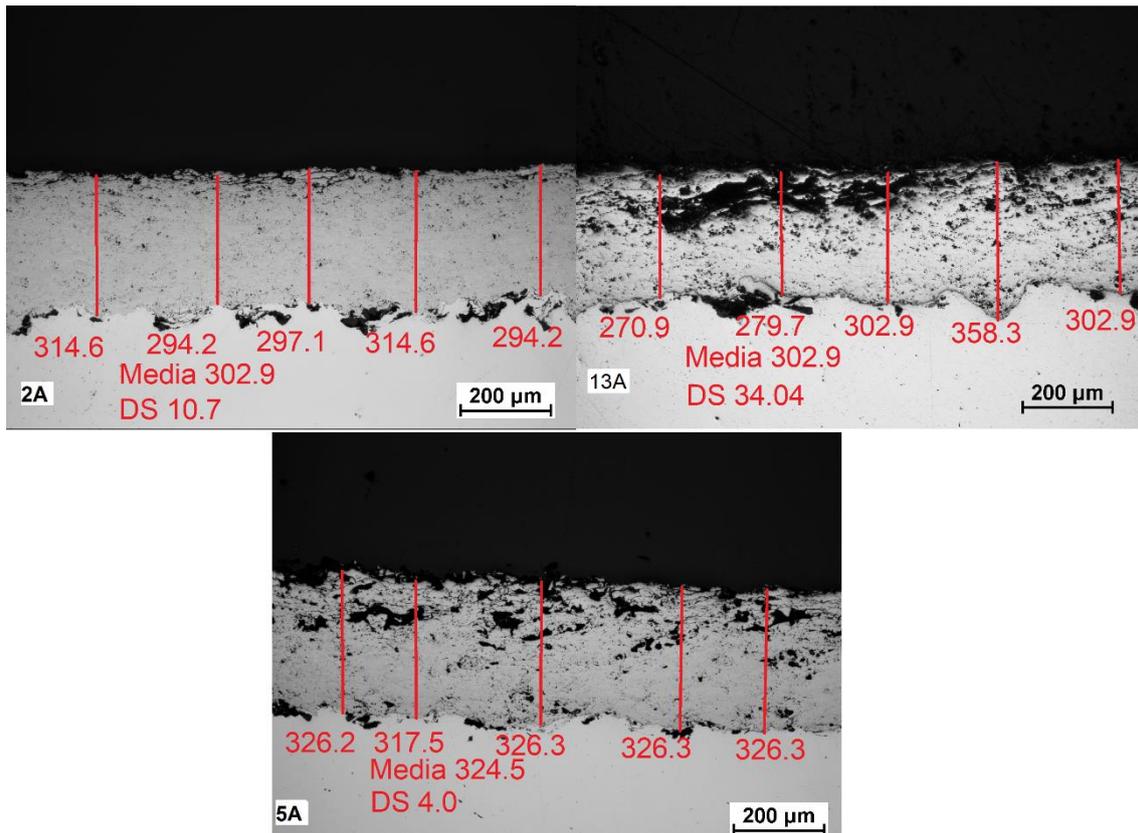


Fig. 38 Verificación de espesores mediante tratamiento digital de imágenes en la sección transversal.

También se puede observar que la tendencia a la disminución del espesor de los recubrimientos con el aumento del FTC no es lineal, ya que el punto central posee el máximo espesor medido en los recubrimientos, pero el espesor reportado en cada uno de los niveles es satisfactorio para aplicaciones industriales por lo que no se consideró necesario realizar más ensayos para estudiar más a fondo esta variable, a pesar de esto se realizó un análisis de varianza “ANOVA” teniendo en cuenta el espesor como covariable en las respuestas directas del plan experimental (Rugosidad media Ra y contenido de WC) dando como resultado que el espesor no es estadísticamente significativo dado que el valor $p > 0.05$ en cada una de las variables de respuesta evaluadas (Tabla 13 y Tabla 14). Este comportamiento es normal debido a la naturaleza anisotrópica de los recubrimientos por lo que en general los cambios en el espesor debido a la variación en los parámetros de proyección utilizados en el plan experimental no son muy significativos, ya que el parámetro que tiene mayor efecto en el espesor de los recubrimientos aplicados con proyección térmica es la tasa de alimentación de polvos [7].

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Covariables	1	0,0746	0,07459	3,13	0,111
Espesor(um)	1	0,0746	0,07459	3,13	0,111

Tabla 13 ANOVA de Rugosidad (Ra) vs. Espesor(um); FTC; RC; PtCentral

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Covariables	1	0,680	0,6797	0,25	0,632
Espesor(um)	1	0,680	0,6797	0,25	0,632

Tabla 14 ANOVA de WC% vs. Espesor(um); FTC; RC; PtCentral

Estadísticamente el efecto de la relación de combustión no fue significativo como se puede observar en el diagrama de Pareto y el ANOVA para el espesor (ver Fig. 39 y la Tabla 15) aunque mirando los efectos de las variables puede verse una pequeña tendencia a reducirse el espesor cuando se acerca a la relación de combustión de 0.42 pero no es estadísticamente significativo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	6218,4	1554,6	6,37	0,008
Lineal	2	3707,3	1853,7	7,59	0,010
FTC	1	2793,8	2793,8	11,44	0,007
RC	1	913,5	913,5	3,74	0,082
Interacciones de 2 términos	1	540,0	540,0	2,21	0,168
FTC*RC	1	540,0	540,0	2,21	0,168
Curvatura	1	1971,1	1971,1	8,07	0,018
Error	10	2441,3	244,1		
Total	14	8659,8			
S	R²	R² (ajustado)			
15,6247	71,81%	60,53%			

Tabla 15 ANOVA de Espesor(um) vs. FTC; RC; PtCentral

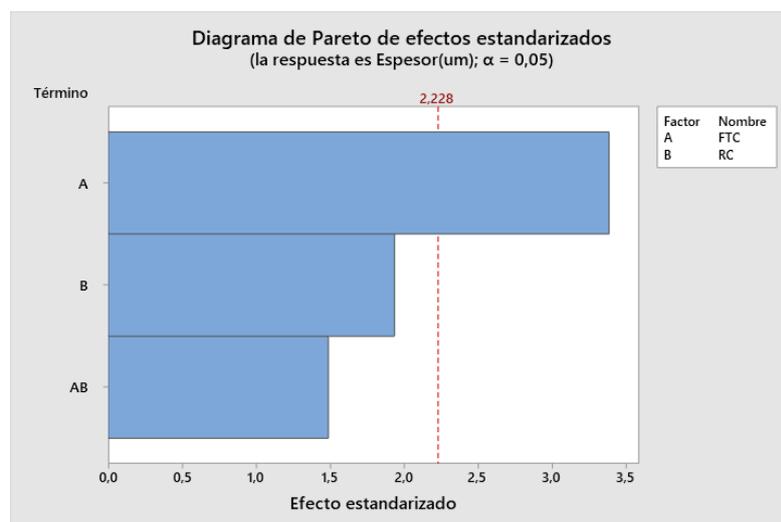


Fig. 39 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para espesor usando un intervalo de confianza del 95%.

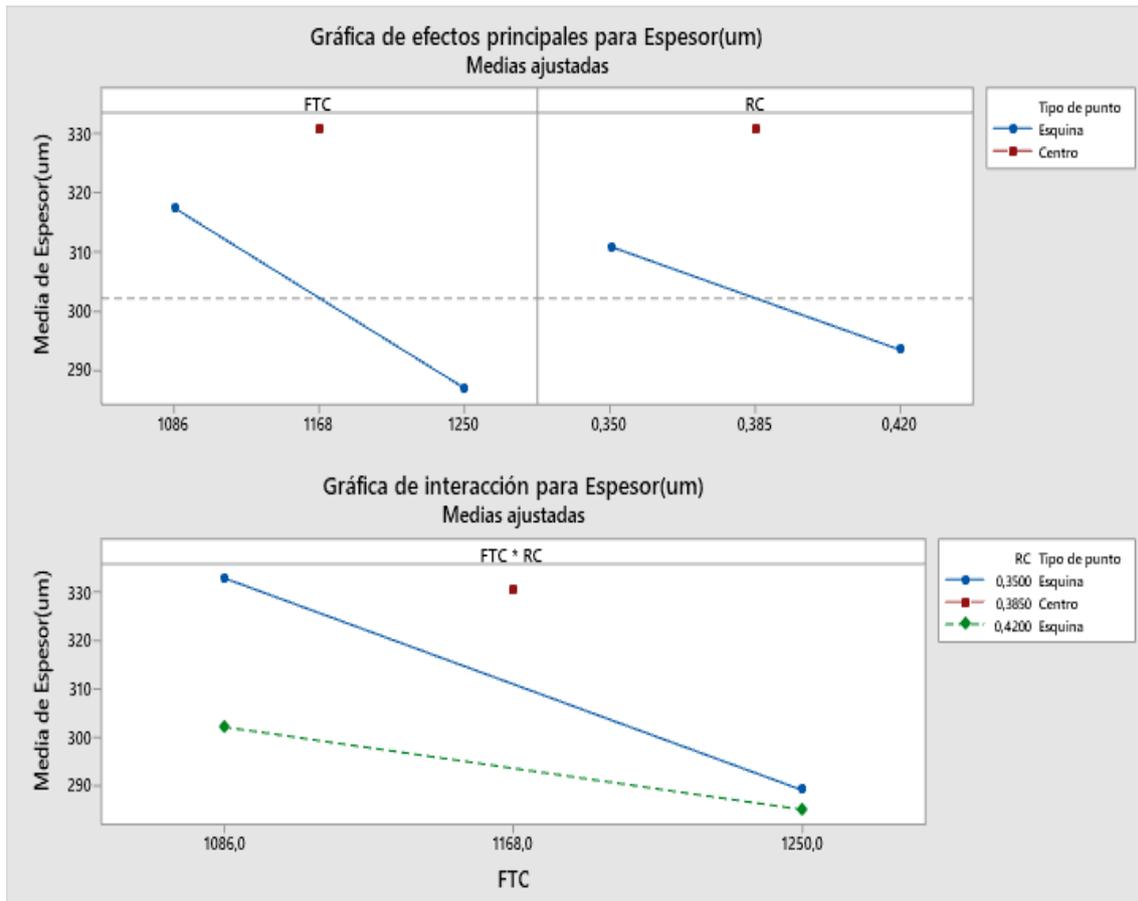


Fig. 40 Gráficas de factoriales efectos para espesor.

Se realizó un análisis de varianza utilizando la comparación de LSD de Fisher de forma gráfica (ver Fig. 41) para garantizar que el efecto de los niveles de los parámetros de proyección escogidos es significativamente diferente en los resultados obtenidos de espesor. En este análisis de comparación de medias se puede observar la dispersión de los resultados como se dijo anteriormente, pero si se puede deducir una tendencia a la reducción del espesor cuando se aumenta el flujo total de combustión y cuando se usa una relación de combustión de 0.42.

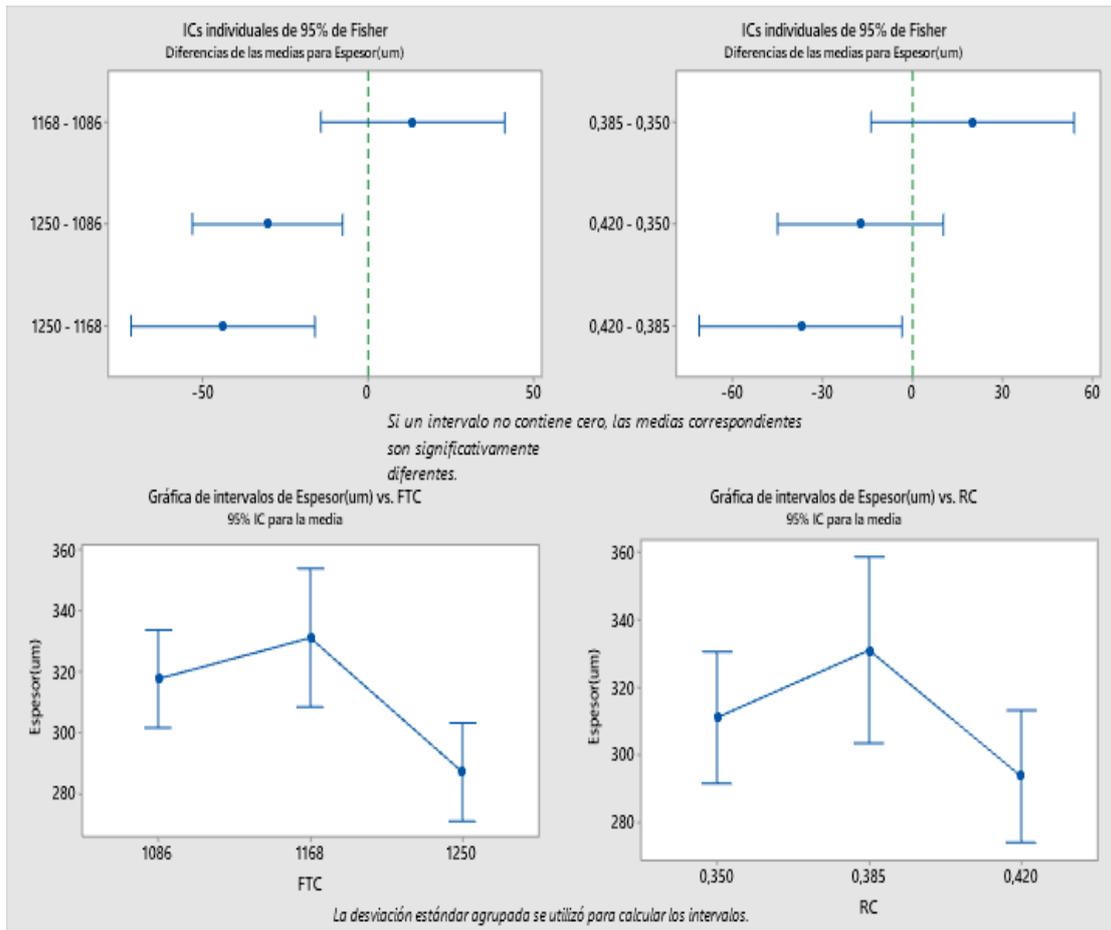


Fig. 41 Graficas de comparación de medias de espesor para un intervalo de confianza del 95%.

5.3.4 Distribución de fases y descarburación.

En la Fig. 42 se pueden observar los difractogramas de rayos X representativos de cada condición de proyección térmica evaluada en este trabajo. El difractograma del polvo de aporte a pesar de que fue analizado en la sección 5.1.3 de este trabajo fue agregado a esta imagen para observar con más detalle el cambio que presenta cuando se realiza el proceso de proyección térmica por HVOF, mostrando así los picos representativos de cada una de las fases principales identificadas en este trabajo. Las fichas cristalográficas correspondientes a la base de datos internacional ICSD las cuales fueron utilizadas para la identificación de fases se reportan en la Tabla 16.

FASE	FICHA ICSD
WC	98-007-7566
W2C	98-007-7568
W	98-004-4323
η fase (Co ₃ W ₃ C/Co ₆ W ₆ C)	98-016-6747
Co	98-062-2442

Tabla 16 Fases y fichas correspondientes a la base de datos utilizadas para la identificación de fases.

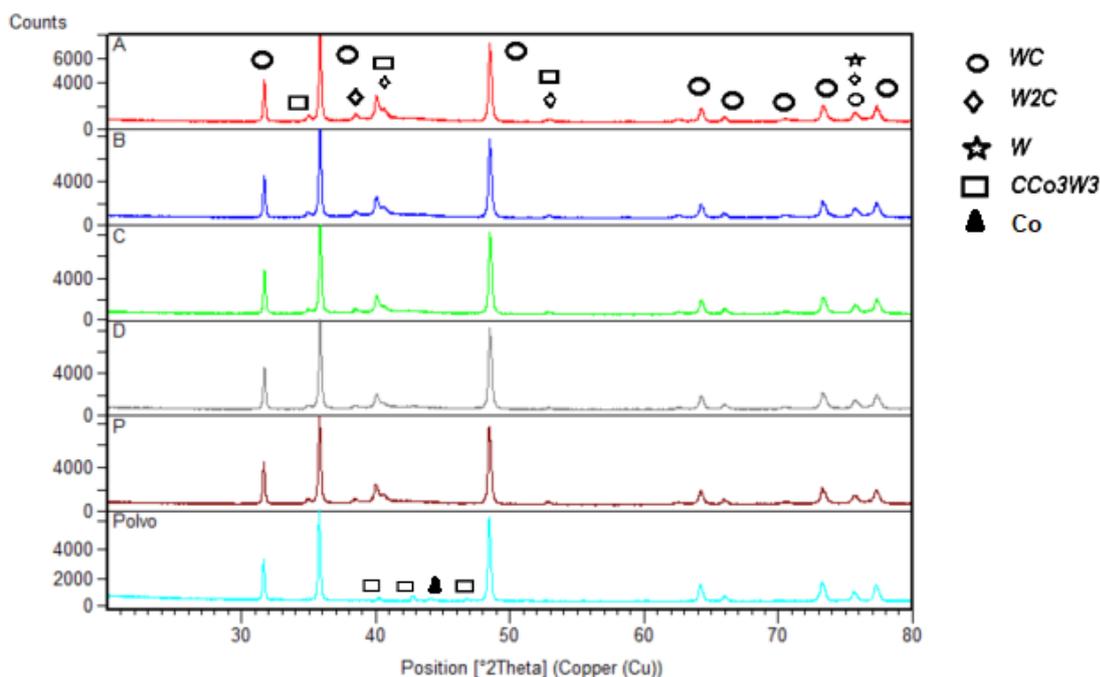


Fig. 42 Difractogramas de rayos X del polvo de aporte y de los recubrimientos representativos obtenidos en cada condición de proyección.

Del análisis de fases utilizando la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron los siguientes resultados del polvo de aporte Woka 3653fc:

- El polvo presentó picos de la fase principal de WC coincidiendo con todos los picos principales en cada uno de los ángulos 2θ : 31.626, 35.798, 48.501, 64.329, 66.043, 73.459, 75.857, 77.457 y 84.500, lo que es consistente con lo discutido en la sección 5.1.3 en el sentido de verificar que el polvo sin proyectar presenta una cantidad significativa de fase WC.
- El polvo presentó picos de la fase del aglutinante metálico Co haciendo coincidencia en el pico principal que se encuentra en el ángulo 2θ (43.943).

- El polvo presentó picos de las fases $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}/\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ lo que indica una posible degradación térmica en el proceso de fabricación del polvo como se explicó en la sección 5.1.3. Sin embargo, la cantidad encontrada de esta fase se considera marginal.

Por su parte, el análisis de identificación de fases en los recubrimientos aplicados en cada condición presentó los siguientes resultados:

- La identificación de fases en todas las condiciones de proyección reveló coincidencias con todos los picos de la fase principal de WC reportados anteriormente, pero variando la intensidad de estos lo que da una noción de la ocurrencia de efectos de degradación durante la aplicación de los recubrimientos, como por ejemplo la descarburación.
- Se identificaron los picos de la fase W_2C haciendo coincidencia en la mayoría de los ángulos 2θ (34.735, 38.184, 39.796, 52.564, 62.260, 70.100, 73.304, 75.434, 76.480). Esta fase es producto de la descomposición térmica de la fase WC durante el proceso de proyección térmica el cual se presenta cuando hay zonas de Co líquido que diluye la fase principal de WC como se indica en estudios de Katranidis [2] y Katranidis et al [16]. Esta fase tuvo una variación en la intensidad dependiendo de las condiciones utilizadas en el proceso de proyección.
- Se identificó la presencia de la fase secundaria W haciendo coincidencia con los picos presentes en los ángulos 2θ (40.266, 58.254, 73.190). Esta fase es resultado de una descomposición térmica de la fase secundaria W_2C , luego de la cual el Tungsteno se distribuye en los granos de W_2C restantes y en los límites de splat, mientras que el Carbono reacciona con el Oxígeno formando CO_2 ó CO como lo explican Punset [16], Katranidis et al [22], Bouaricha et al [56] y H. Wang et al [70]. Esta fase estuvo presente en todas las condiciones variando su intensidad dependiendo de la energía térmica absorbida por las partículas en el proceso.
- En cada una de las condiciones de proyección se presentó la formación de una zona de ensanchamiento en el intervalo de ($37 < 2\theta < 45$) de los difractogramas. Algunos autores han mostrado que este ensanchamiento corresponde a la fase nanocristalina de $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ [56], [66]. La formación de esta fase sería resultado de elevadas temperaturas en la proyección y elevadas velocidades de enfriamiento de las partículas fundidas o semifundidas en el momento del impacto con el sustrato [2], [16], [22].
- Se observó una desaparición generalizada de los picos de la fase metálica Co fusionándose con los picos de la fase de $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ presentes en el

polvo en cada una de las condiciones de proyección utilizadas. Este fenómeno ocurre cuando durante el proceso de solidificación de las partículas hay una velocidad de enfriamiento de hasta 10^{-6} K/seg. El Co líquido con WC disuelto es formado por la fusión de la fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, el Co y una pequeña cantidad de WC. Esta combinación al enfriarse rápidamente forma W_2C , W y un aumento significativo de la fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

En general los recubrimientos aplicados en cada una de las condiciones mostraron una intensidad de picos de WC muy alta lo que sugiere una menor degradación térmica en comparada con otras técnicas de proyección térmica como el APS [71].

El refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos X permitió conocer el porcentaje de fases presente en cada una de las condiciones de proyección y es reportada en la Tabla 17 y su desviación estándar es reportada en la Tabla 18. Como se explicó anteriormente todas las condiciones de proyección presentaron unas zonas de ensanchamiento del patrón de difracción lo que generalmente está atribuido a la presencia de una fase nanocristalina o amorfa que probablemente está compuesta de W, Co y C. Estas zonas o “Halos” como lo llaman algunos autores pueden ser cuantificadas de dos maneras. La primera es considerar esta fase como una fase amorfa pero usando este método la cuantificación no puede realizarse mediante refinamiento Rietveld debido a que no se posee información suficiente acerca de la estructura; Sin embargo es posible cuantificar el contenido de fases amorfas usando el índice de cristalinidad (I_c), el cual se define como la proporción entre las Áreas de los picos principales y el área total del patrón de difracción, como lo proponen Verdon y sus colaboradores en su trabajo [66]. Este método da una proporción muy básica de la cristalinidad del material y se asume que si el I_c es mayor habrá una menor descarburación de los recubrimientos. La cuantificación de fases usando el índice de cristalinidad del material a pesar de ser un método usado comúnmente en la literatura tiene grandes limitaciones, ya que no permite diferenciar entre la fase cristalina ideal de WC y las fases cristalinas presentes en los recubrimientos “reales” como W_2C y W, las cuales dan una información muy valiosa de la degradación térmica del material [22]. Para realizar una cuantificación mucho más precisa es necesario utilizar otro enfoque, el cual consiste en considerar que el ensanchamiento del patrón de difracción en el rango de $37 < 2\theta < 45$ sería causado por una fase nanocristalina. Este enfoque permite la cuantificación de fases mediante el método de refinamiento Rietveld siendo soportado por varios estudios [29], [30], [56], [72].

CONDICIÓN	%WC	%W2C	%W	% fase nano	GOF	WRP
A	58.60	13.53	9.10	18.80	3.63	6.49
B	61.27	12.87	8.67	17.17	3.29	6.21
C	66.40	12.35	6.95	14.25	2.18	5.16
D	65.20	11.30	7.73	15.77	3.12	6.23
P	61.25	14.30	7.05	17.40	2.26	5.19

Tabla 17 Resumen de cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.

CONDICIÓN	%WC	%W2C	%W	% fase nano	%GOF	%WRP
A	3.54	0.40	1.47	2.00	0.21	0.21
B	1.81	0.31	0.67	1.17	0.31	0.31
C	0.71	0.35	0.35	0.78	0.16	0.16
D	1.04	0.44	0.50	0.64	0.43	0.43
P	0.78	2.55	0.35	1.98	0.44	0.44

Tabla 18 Resumen de desviación estándar de la cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.

La cuantificación de fases dio como resultado recubrimientos con un contenido de WC entre 60 y 66% dependiendo de la condición de proyección en comparación del 84.9% de WC del polvo inicial. Estos resultados demuestran que en el HVOF lo más importante es la energía cinética de las partículas ya que la energía térmica en las condiciones evaluadas es muy similar. Estos resultados concuerdan con las investigaciones realizadas por Punset usando la pistola de proyección DJ-2600 utilizando hidrógeno como combustible [16] y por Bouaricha et al [49] y Verdom [56], [66] en la cual el porcentaje de WC se redujo entre un 20 y 30 % según sus parámetros utilizados. De la Fig. 43 a la Fig. 47 se muestra un buen ajuste en cada uno de los refinamientos realizados. Esto se puede corroborar en la tabla 17 donde se reportan los criterios de aceptación del ajuste como el $WRP < 10$ y el $GOF < 4$. Para una mejor visión de las condiciones de proyección, éstas son resumidas en la Tabla 19.

Condición	O2 LPM	H2 LPM	Aire LPM	Dp (mm)	FTC LPM	RC O2/H2	PFR g/min
A	230	676	344	230	1250	0.35	10
B	263	643	344	230	1250	0.42	10
C	187	555	344	230	1086	0.35	10
D	214	528	344	230	1086	0.42	10
P	224	600	344	230	1168	0.385	10

Tabla 19 Resumen de desviación estándar de la cuantificación de fases mediante refinamiento Rietveld.

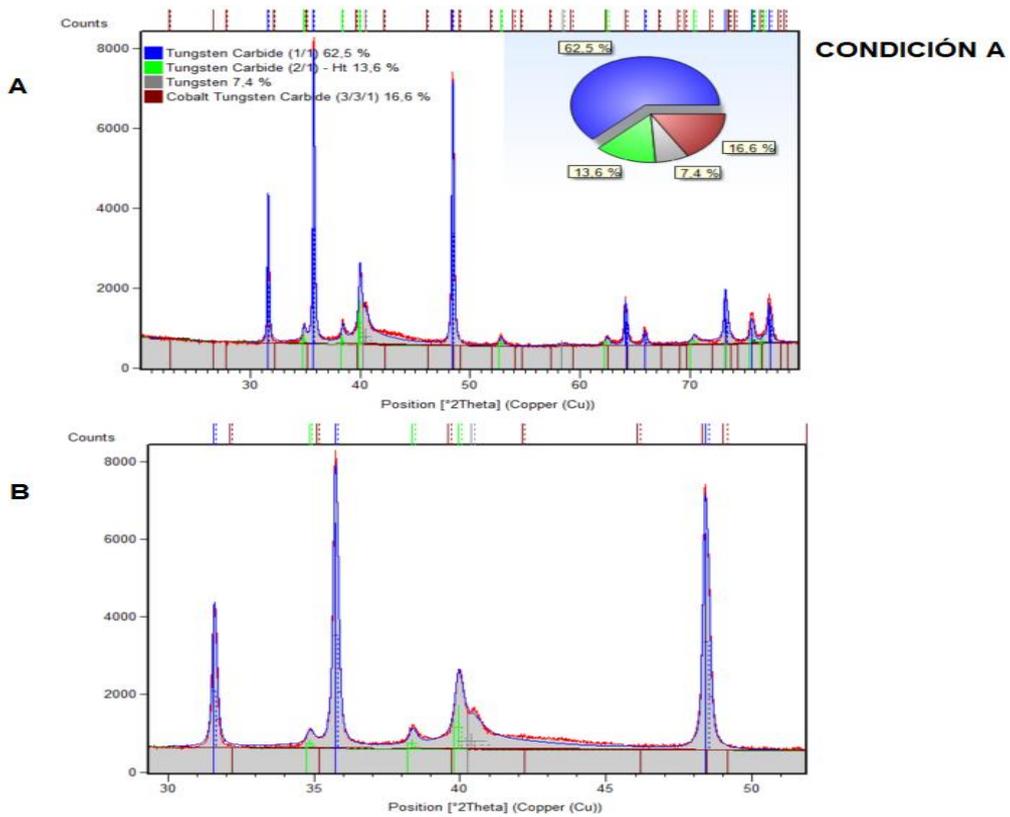


Fig. 43 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición A. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.

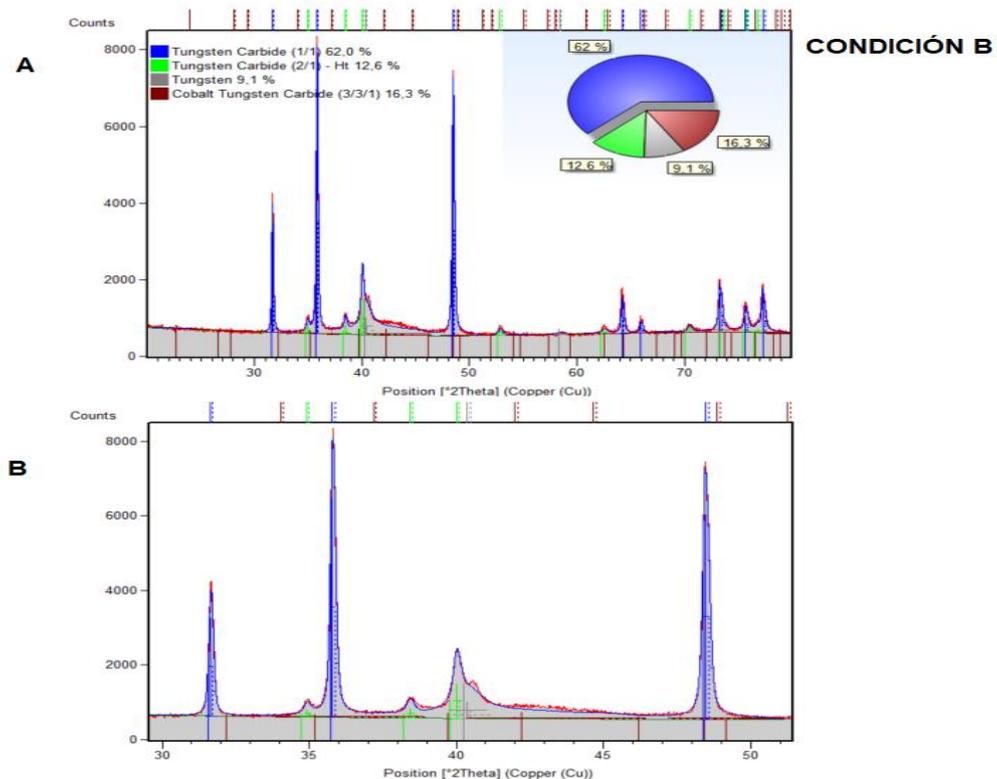


Fig. 44 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición B. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.

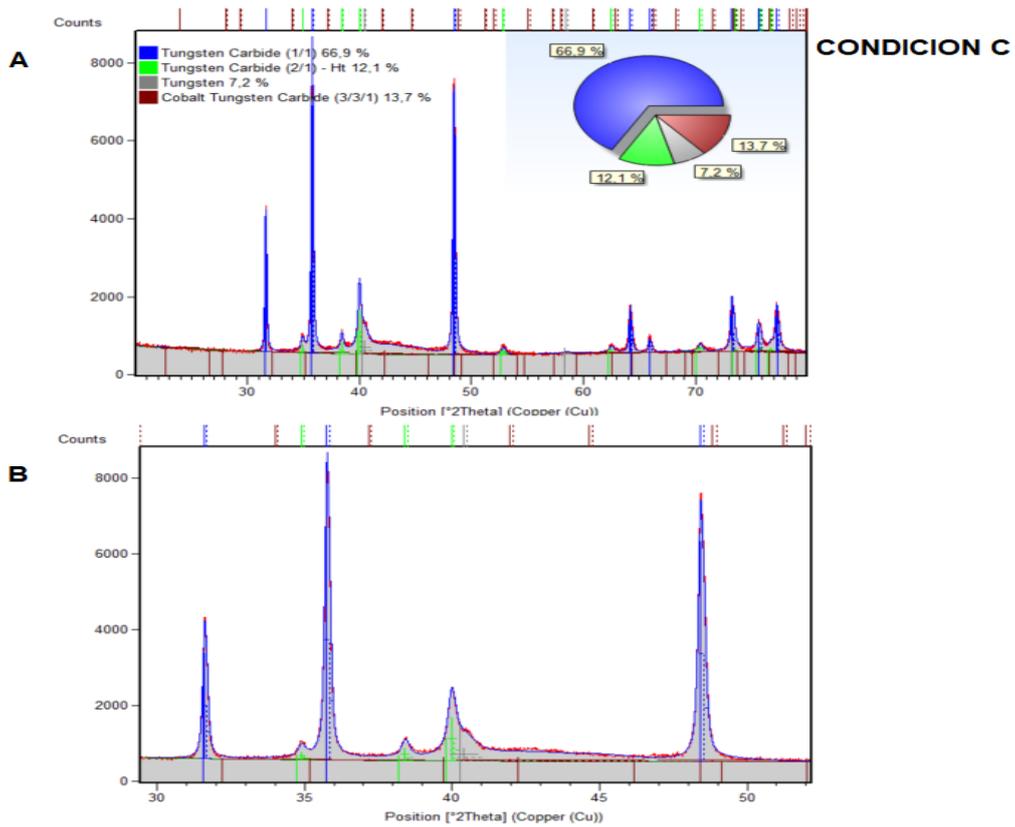


Fig. 45 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición C. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.

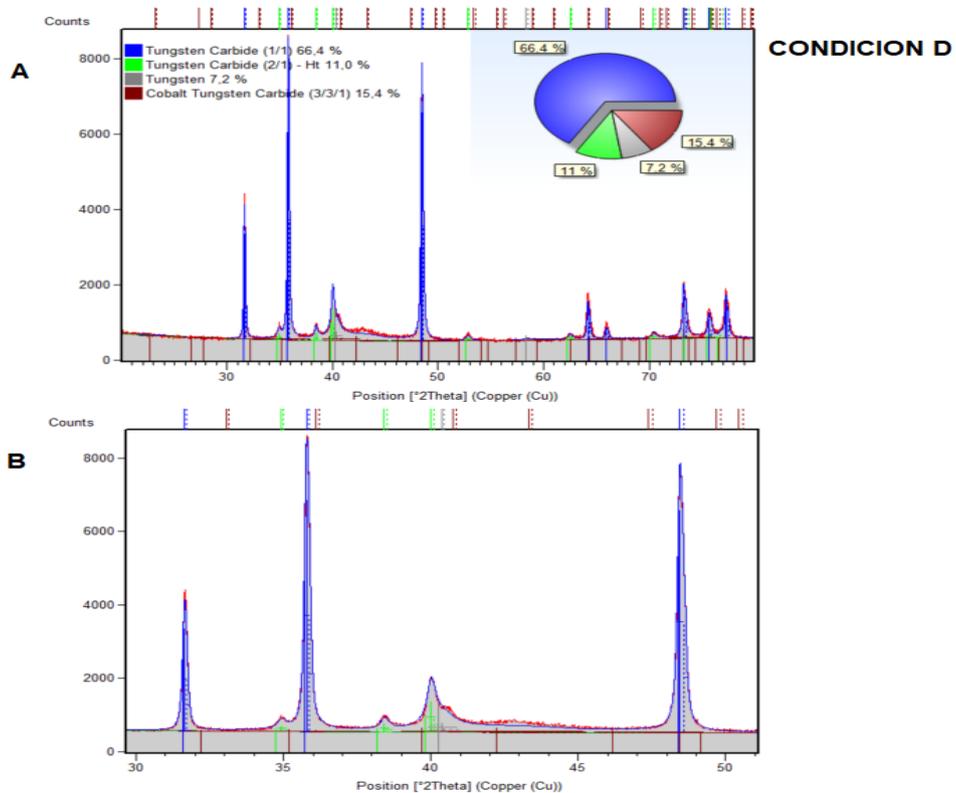


Fig. 46 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición D. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.

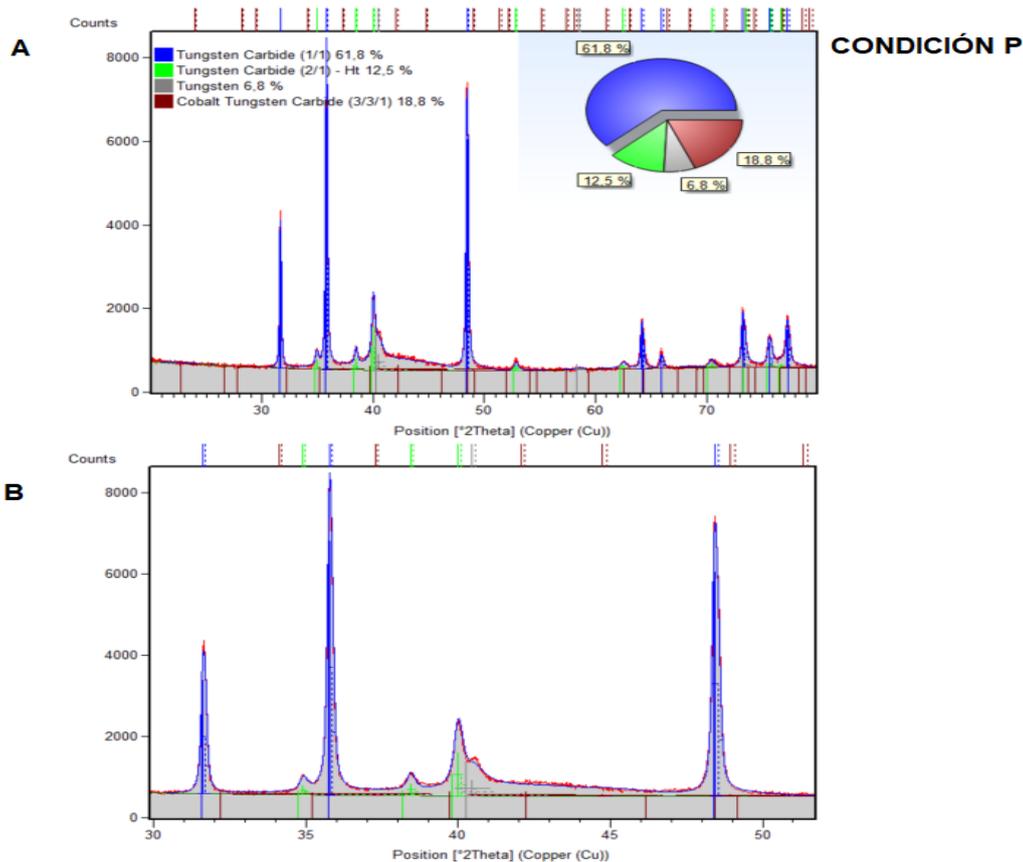


Fig. 47 Refinamiento Rietveld del recubrimiento proyectado con la condición P del DOE. A) refinamiento completo, B) detalle de ajuste del modelo.

Durante el proceso de proyección la descarburación ocurre en dos fases. Primero cuando las partículas están en vuelo y son calentadas por la llama y luego cuando las partículas impactan en el sustrato y se enfrían, pero principalmente la descarburación ocurre cuando las partículas están en vuelo. El efecto de los parámetros de proyección sobre el contenido de WC fue evaluado y es reportado en la Fig. 49. En general los efectos de estos parámetros fueron muy similares ya que el contenido de WC varió entre 60 y 66%, el parámetro que mayor efecto tuvo en esta variable de respuesta fue el FTC como se observa en el diagrama de Pareto y el ANOVA para %WC (ver Fig. 48 y Tabla 20) además no se observó un efecto significativo de la curvatura generada por el punto central lo que da como resultado un efecto lineal de los parámetros de proyección sobre el contenido de WC (ver Tabla 20). Se apreció una tendencia a la disminución del contenido de WC cuando se usaba un FTC de alto caudal, lo cual indica que el FTC no influye solamente en la velocidad de las partículas sino también en la energía térmica que estas absorben lo que genera una mayor descarburación del recubrimiento. Además, cuando las partículas poseen una velocidad mayor tienen menos tiempo de enfriarse mientras están en vuelo, generando un enfriamiento más rápido cuando impactan el sustrato y causando más descarburación. Además de esto se pudo observar que los niveles manejados en la relación de combustión RC no tuvieron un efecto muy significativo en el contenido de WC final, lo que indica que en la pistola DJ 2600 la relación de combustión no es muy importante ya que estos

son los niveles máximos que se pueden variar en FTC mayores a 1000 LPM en esta pistola. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos en la porosidad y la rugosidad del recubrimiento los cuales fueron explicados anteriormente.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	109,217	27,3043	10,67	0,001
Lineal	2	94,350	47,1750	18,44	0,000
FTC	1	94,080	94,0800	36,78	0,000
RC	1	0,270	0,2700	0,11	0,752
Interacciones de 2 términos	1	8,333	8,3333	3,26	0,101
FTC*RC	1	8,333	8,3333	3,26	0,101
Curvatura	1	6,534	6,5340	2,55	0,141
Error	10	25,580	2,5580		
Total	14	134,797			
S	R²	R² (ajustado)			
1,59937	81,02%	73,43%			

Tabla 20 ANOVA de WC% vs. FTC; RC; PtCentral.

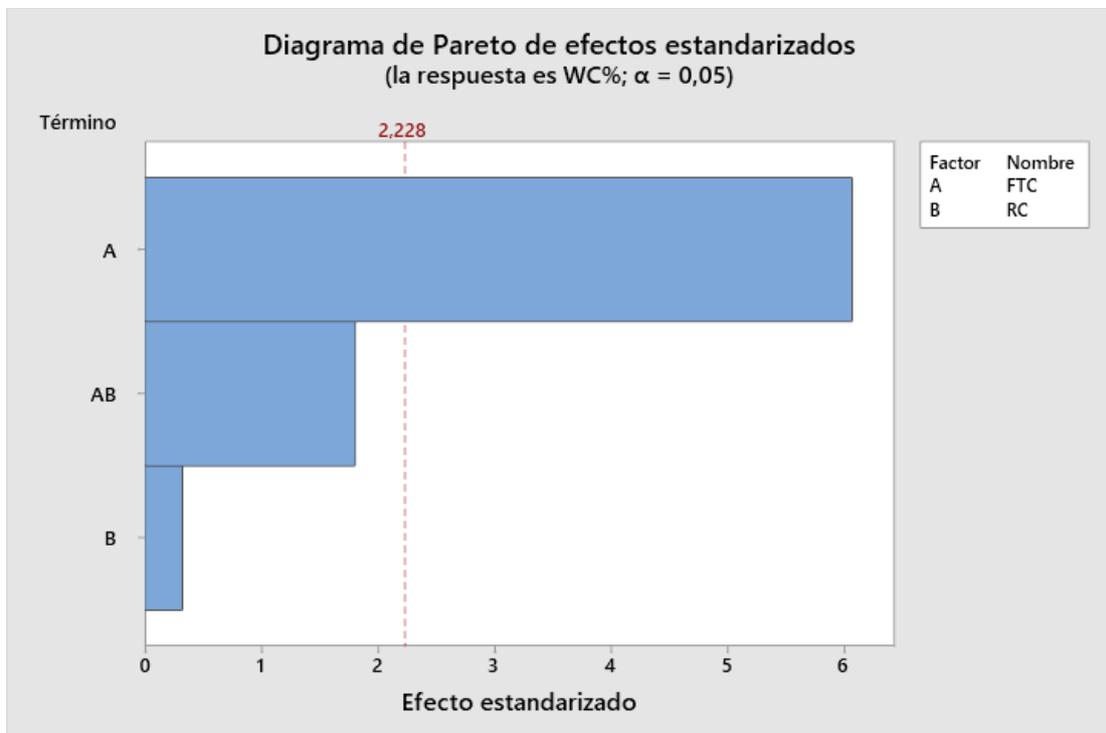


Fig. 48 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para contenido de WC usando un intervalo de confianza del 95%.

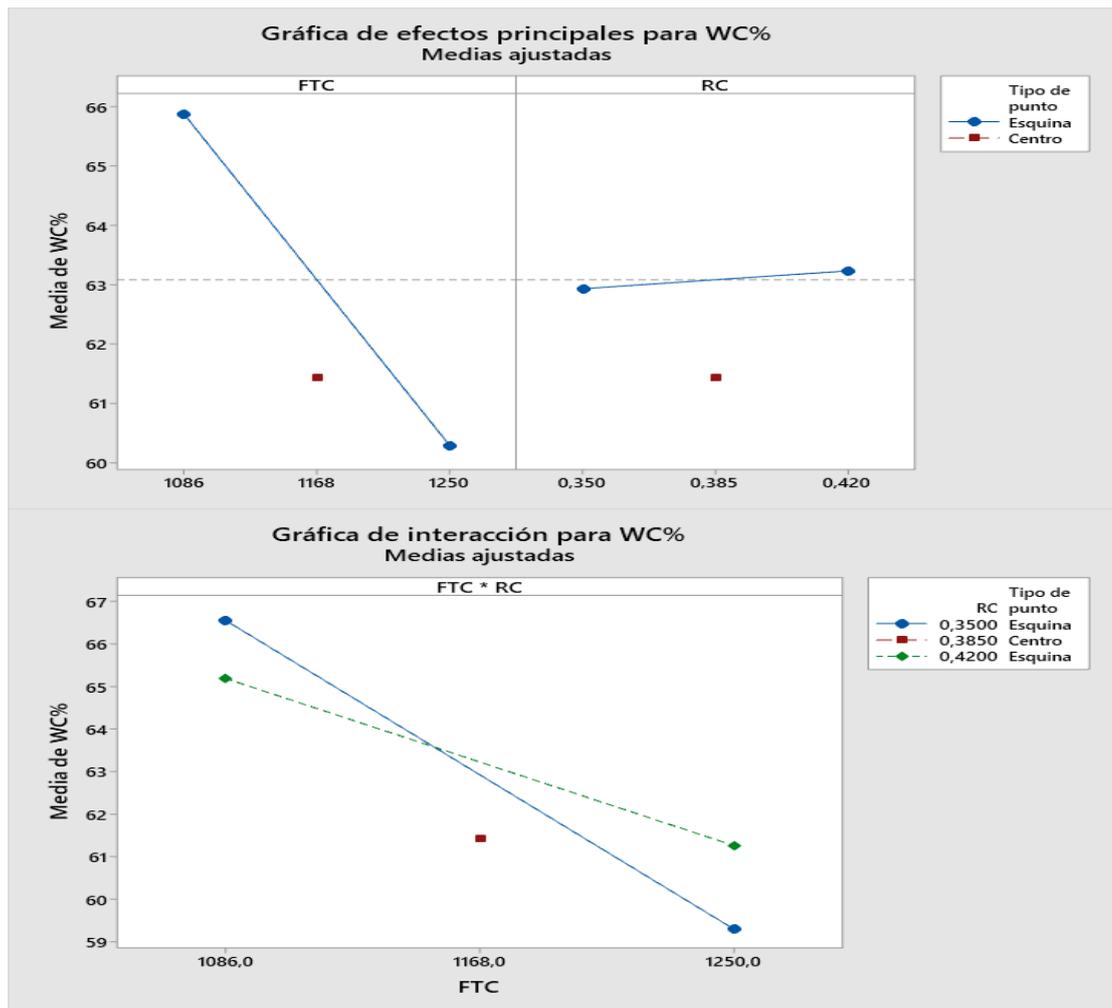


Fig. 49 Graficas de efectos factoriales para contenido de WC.

También se pudo observar el efecto combinado del FTC y RC sobre el contenido final de WC el cual tampoco es significativo variando solamente de un 2 a 3% en los extremos de los niveles lo que indica finalmente que la variable más importante en este proceso es el FTC.

Para garantizar una diferencia significativa entre los niveles escogidos en el diseño experimental, se realizó la comparación de medias usando el método LSD de Fisher (ver Fig. 50), mostrando una diferencia significativa entre los niveles usados en el FTC, pero no en los usados para RC.

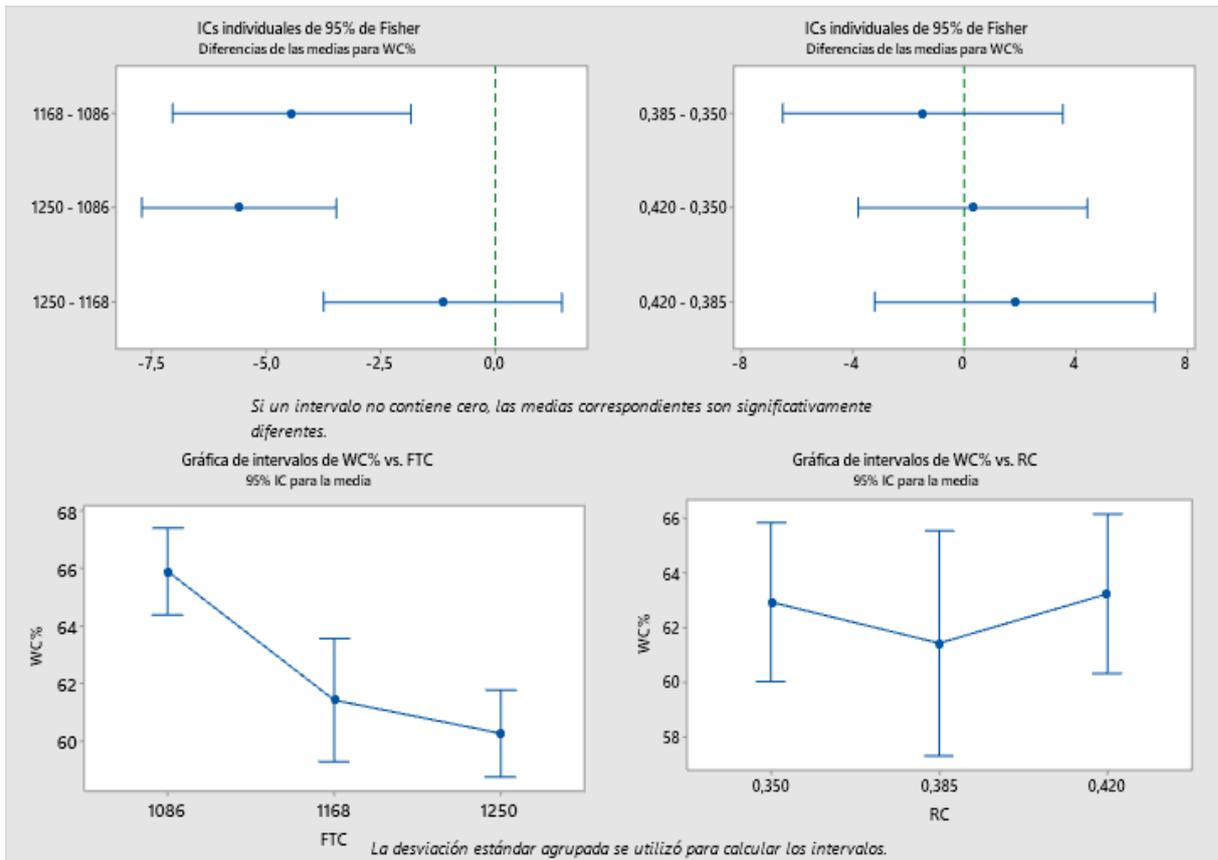


Fig. 50 Graficas de comparación de medias para %WC usando un intervalo de confianza del 95%.

5.4 Análisis de propiedades de los recubrimientos.

5.4.1 Dureza

La relación entre la dureza de los recubrimientos y su interacción con los parámetros de proyección se puede observar en la Fig. 51. De este análisis se puede deducir un aumento de la dureza cuando se aumenta el FTC, esto es debido a mayor compactación de los recubrimientos cuando el polvo de aporte está sometido a mayores velocidades y temperaturas, lo que a su vez genera fases más duras como W_2C [2], [16], [22]. No se observaron efectos significativos de relación de combustión ni tampoco de la interacción entre los dos parámetros de proyección evaluados en este trabajo lo que sigue dando fuerza al hecho de que lo más importante en el proceso de proyección térmica por HVOF son las velocidades. Las medidas de dureza fueron realizadas en 1 muestra de cada condición del plan experimental ya que la rugosidad y la difracción de rayos X indicaron que sus respectivas repeticiones fueron sometidas a las mismas condiciones[7], aunque por la naturaleza anisotrópica de los recubrimientos y la técnica de medición de la microdureza pueden presentar una dispersión considerable como se aprecia en la Tabla 21.

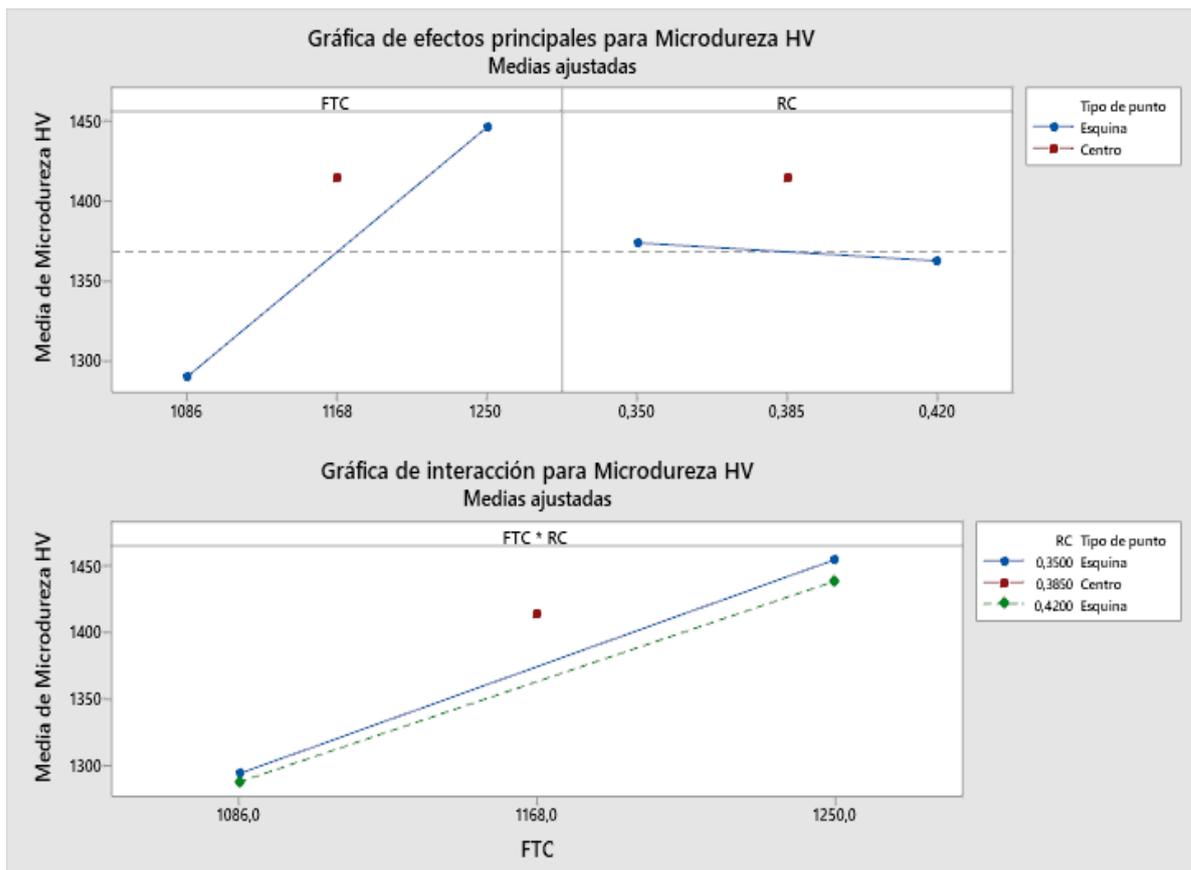


Fig. 51 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la dureza de los recubrimientos

MUESTRA	CONDICION	PROMEDIO HV	DESVIACIÓN HV
10C	A	1454.8	105.8
14C	B	1438.6	32.4
6C	C	1293.3	100.8
13C	D	1287	126.1
5C	P	1414.8	123.9

Tabla 21 Resumen de medidas de microdureza para cada condición con su desviación estándar. Carga aplicada de 500gf.

En términos generales los recubrimientos aplicados bajo la condición B de proyección muestran la mayor dureza y la menor dispersión en los resultados. Se concluye que bajo la condición B los recubrimientos presentan una mayor compactación y una microestructura mucho más homogénea.

5.4.2 Resistencia a cavitación

La resistencia a la cavitación de los recubrimientos fue medida en cada una de las condiciones de proyección evaluando la pérdida acumulada de volumen y la tasa de desgaste a las cuales se le calcularon sus respectivos intervalos de confianza del 95% teniendo en cuenta la variabilidad natural del ensayo la cual oscila normalmente entre un 5 a 9.8 % para la tasa de desgaste y un 12 a 17% en la pérdida acumulada de volumen en todo el ensayo [62]–[64]. Los resultados de la pérdida de volumen acumulada son reportados en la Fig. 52, las condiciones de proyección con el mayor FTC resultaron ser significativamente más resistentes al fenómeno de erosión por cavitación. La Fig. 52 muestra que la pérdida de volumen acumulada de los recubrimientos aplicados aumenta de manera significativa en los primeros minutos del ensayo y no se presenta un periodo de incubación perceptible, pero luego el sistema se estabiliza y el volumen removido tiene un comportamiento lineal con el tiempo hasta el final del ensayo.

La Fig. 53 y la Fig. 54 muestran los resultados de la tasa de pérdida de volumen de los recubrimientos aplicados en cada una de las condiciones de proyección, obteniendo diferencias significativas en los intervalos de confianza evaluados entre las condiciones de alto FTC y bajo FTC pero no hay diferencias perceptibles entre las condiciones de RC. Se puede observar que la tasa de pérdida de masa es alta al principio del ensayo sin un periodo de incubación observable, luego esta se reduce de una forma significativa y se estabiliza después de los 50 minutos de ensayo.

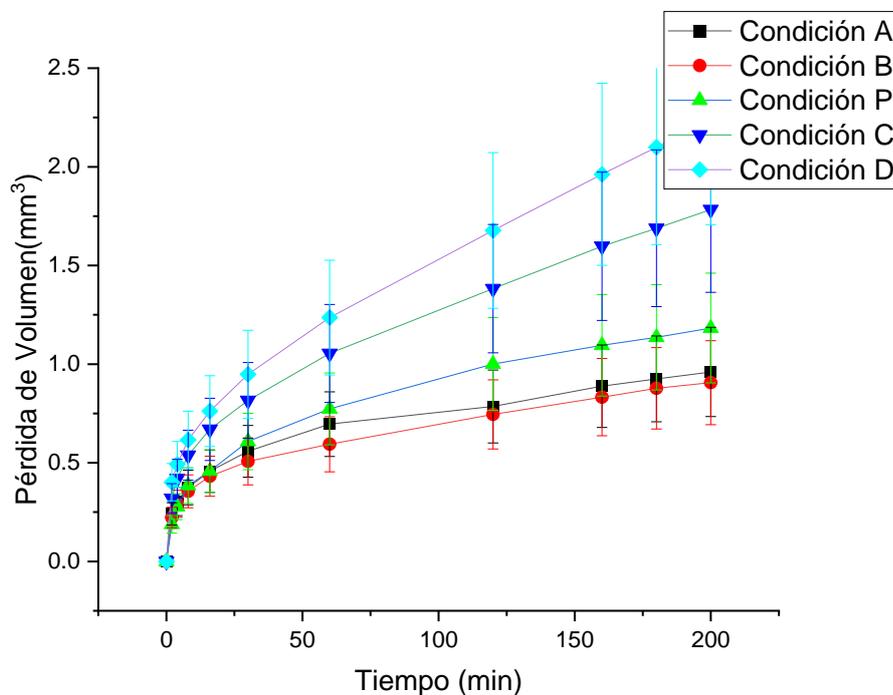


Fig. 52 Pérdida de volumen acumulada de cada una de las condiciones proyectadas sometidas a desgaste erosivo por cavitación.

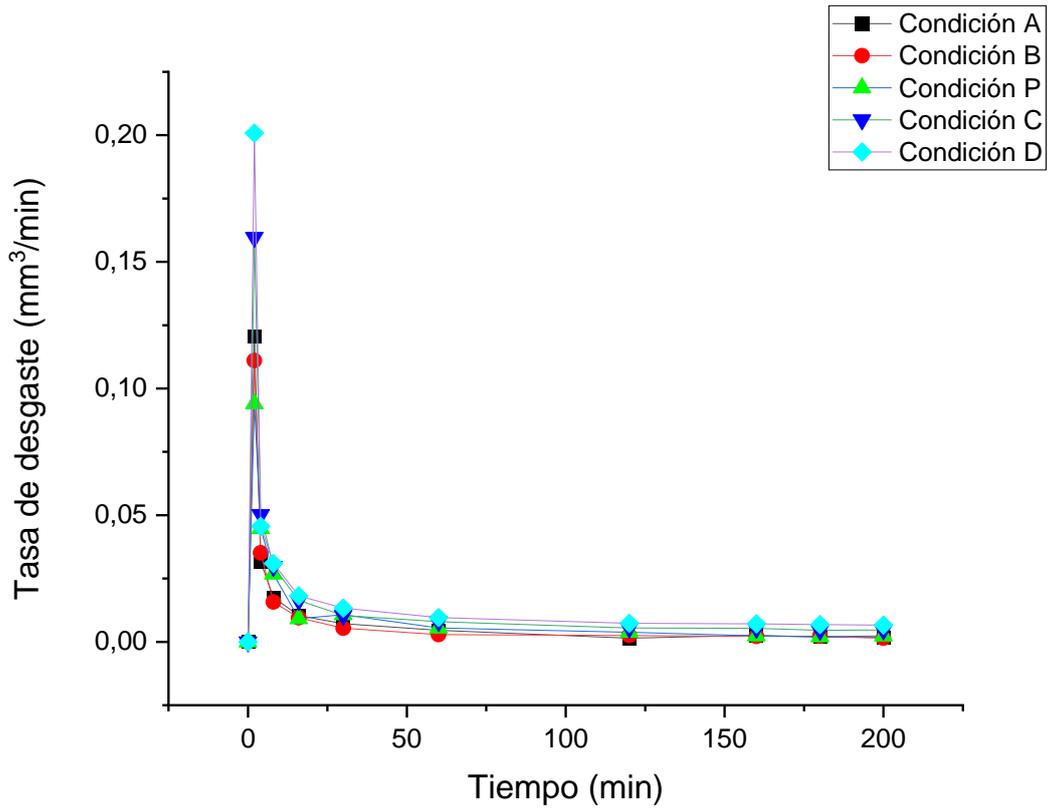


Fig. 53 Tasa de desgaste por cavitación de cada una de las condiciones proyectadas.

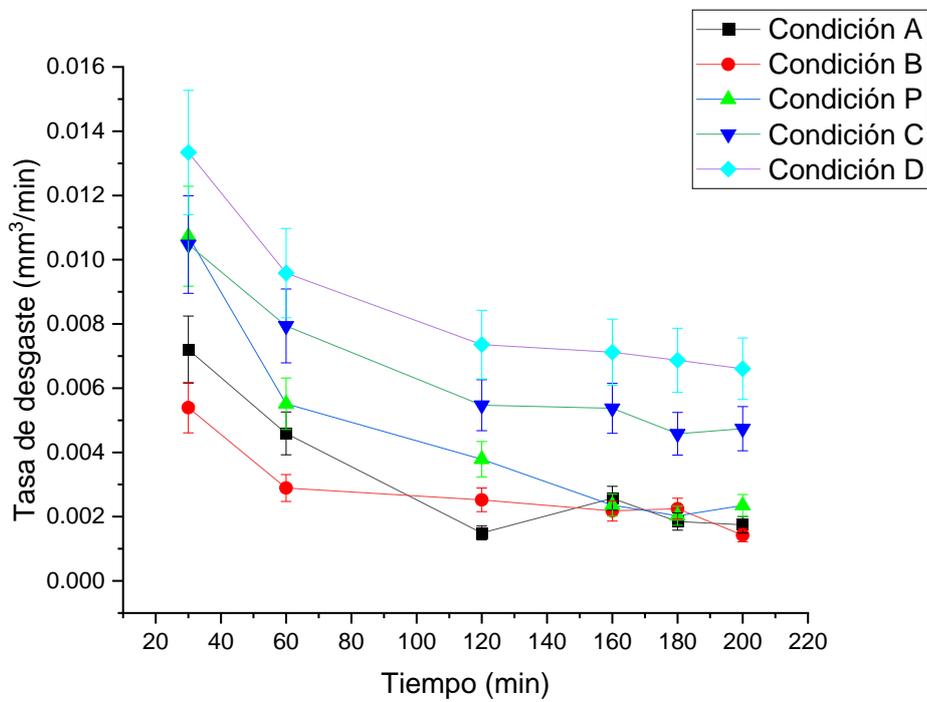


Fig. 54 Tasa de desgaste por cavitación de cada una de las condiciones proyectadas luego del período de inestabilidad al principio de la prueba.

Con el fin de verificar el comportamiento de las dos mejores condiciones de proyección se realizaron pruebas de cavitación de 360 minutos y fueron comparadas con el sustrato utilizado (AISI 420). Estos resultados se pueden observar en la Fig. 55, la Fig. 56 y la Fig. 57. Los recubrimientos proyectados con las mejores condiciones descritas anteriormente presentan una mayor tasa de erosión que el sustrato en los primeros minutos del ensayo de cavitación, ya que el sustrato presenta un periodo de incubación perceptible a diferencia de los recubrimientos aplicados. El sustrato no presenta una estabilización perceptible de la tasa de desgaste después de los 420 minutos de ensayo. Por otro lado, se observa una tendencia a que los recubrimientos se comporten de una mejor manera después de 260 minutos de ensayo debido a la estabilización de la tasa de desgaste de los recubrimientos después de 50 minutos de ensayo garantiza un comportamiento estable de la tasa de pérdida de material después de este tiempo.

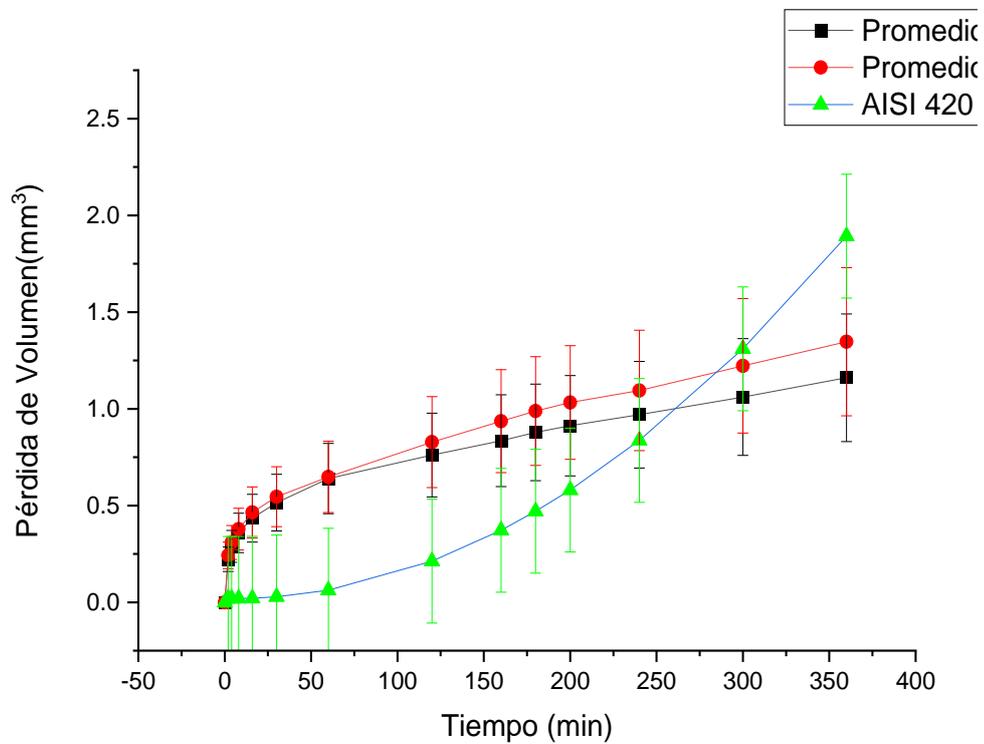


Fig. 55 Pérdida de volumen acumulada de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato sometidas a desgaste erosivo por cavitación.

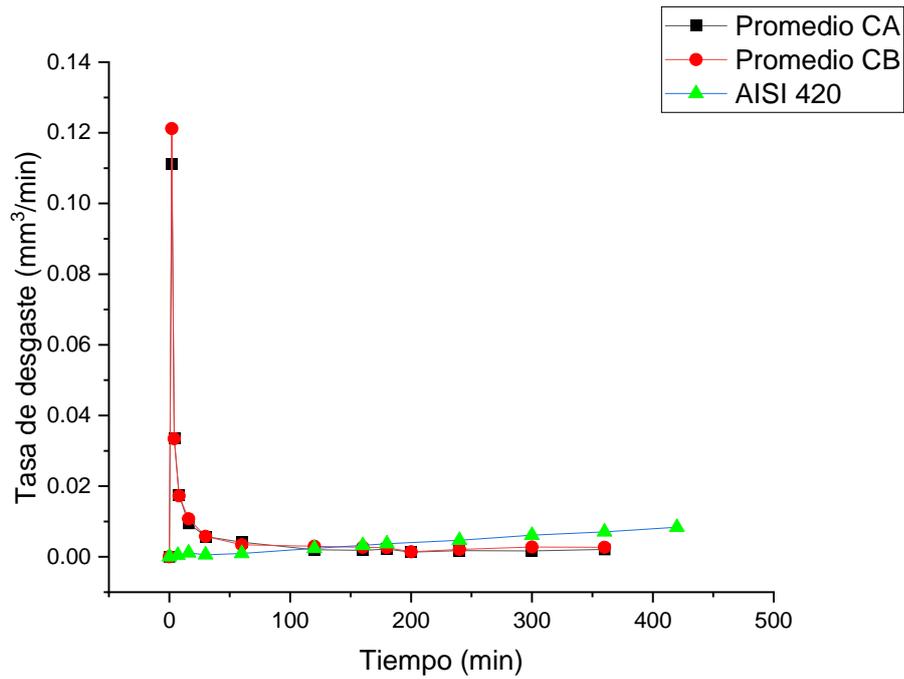


Fig. 56 Tasa de desgaste por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato.

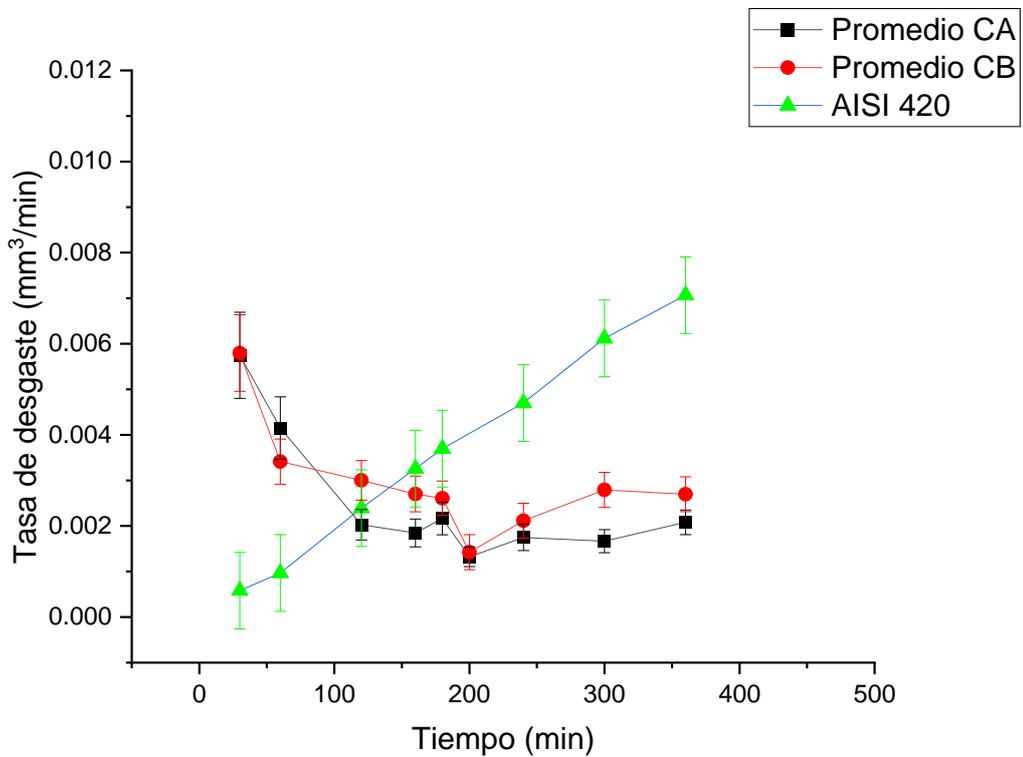


Fig. 57 Tasa de desgaste por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y el sustrato luego del período de inestabilidad al principio de la prueba con intervalos de confianza del 95% calculados a partir de la media y la variabilidad natural.

También se realizaron pruebas de cavitación sobre recubrimientos aplicados con un flujo total de combustión de 1250 LPM, a los cuales les fue aplicado un postratamiento de pulido utilizando un disco abrasivo de diamante, esto con el fin de darle un acabado lo más parecido posible al que se le puede dar en un taller industrial de reparación de componentes como rodetes hidráulicos. Los resultados se pueden observar de la Fig. 58 a la Fig. 62. Los recubrimientos pulidos presentaron un comportamiento similar al del sustrato en los primeros minutos del ensayo; en el caso de la muestra pulida A este comportamiento se mantuvo en casi todo el ensayo.

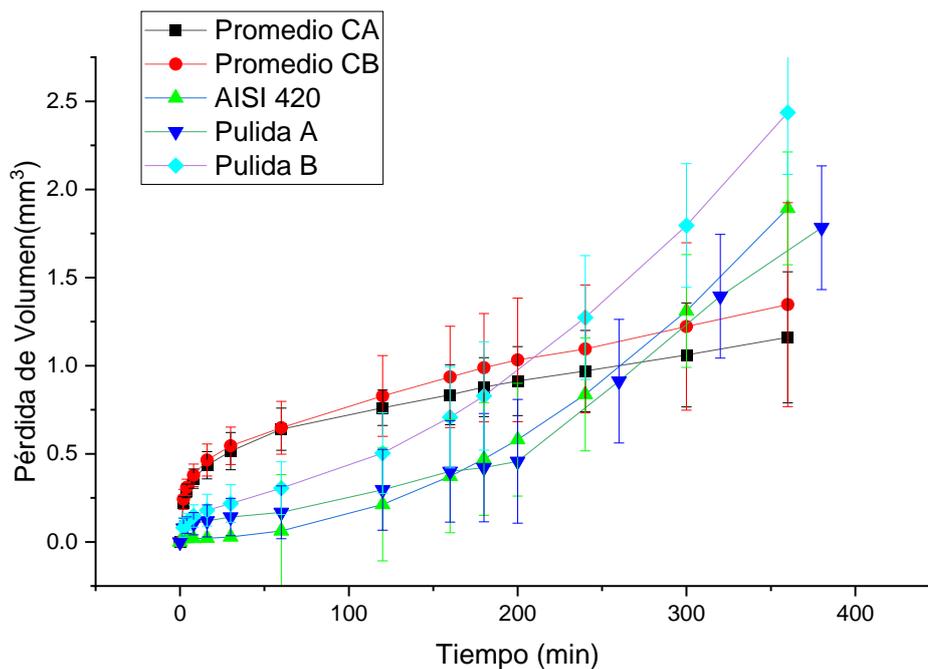


Fig. 58 Pérdida de volumen acumulada de las mejores condiciones proyectadas con y sin postratamiento vs el sustrato sometidas a desgaste erosivo por cavitación.

Los recubrimientos pulidos presentaron una reducción significativa en la tasa de erosión en comparación con las muestras no pulidas en los primeros minutos del ensayo, pero después de 200 minutos su pérdida de masa aumenta de manera significativa sobrepasando la de los recubrimientos no pulidos (ver Fig. 59 y Fig. 60) la profundidad media de erosión (MDE) muestra que el daño causado por la cavitación nunca alcanza el sustrato (ver Fig. 61 y Fig. 62). Este comportamiento se debe a que los recubrimientos pulidos retrasan la incubación de daños cuando se está en los primeros minutos de ensayo debido a una menor presencia de imperfecciones en la superficie, pero en la medida en que el ensayo avanza la tasa de pérdida de masa aumenta de manera significativa debido a la acumulación de tensiones y la pérdida de la fase aglutinante Co principalmente en los límites de grano de WC como lo reportan Kumar et al [61] y Hankey [73], [74].

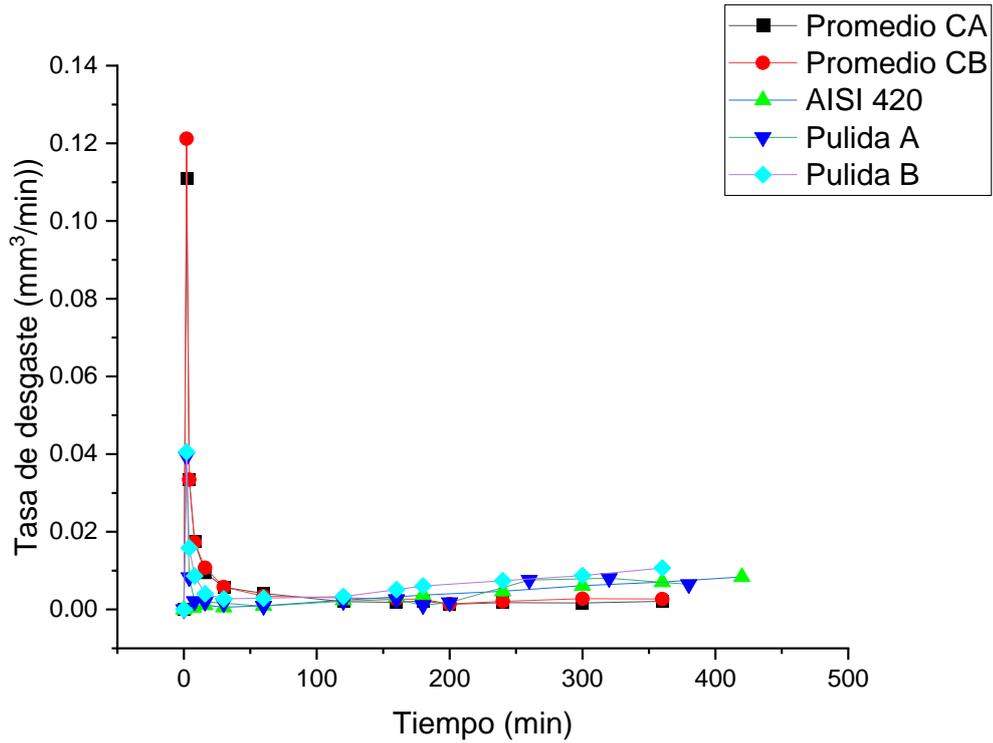


Fig. 59 Tasa de erosión por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y su postratamiento vs el sustrato.

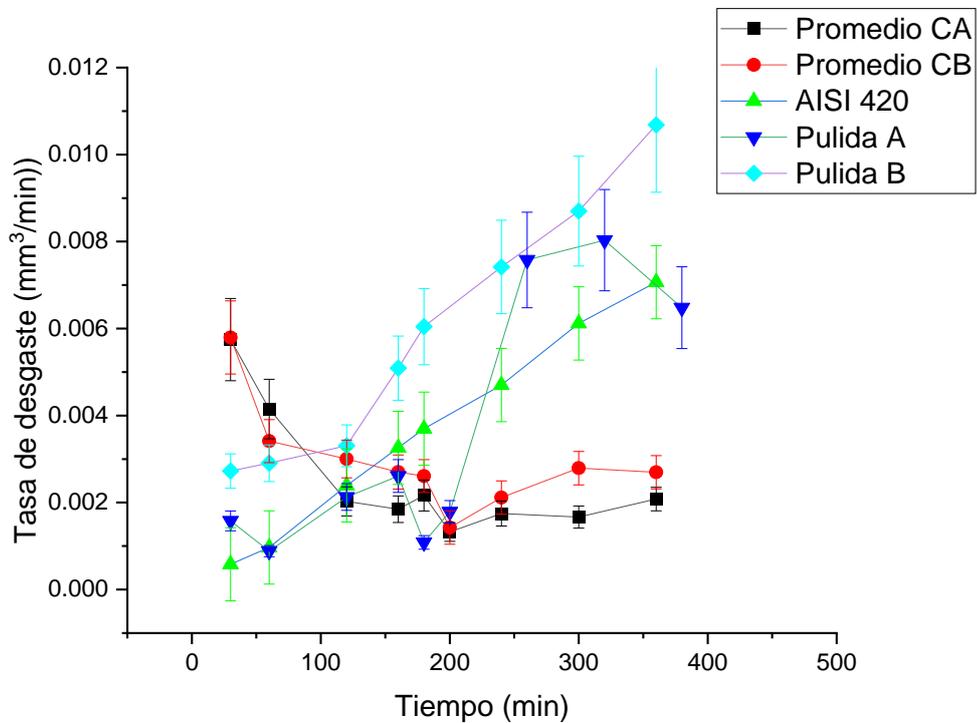


Fig. 60 Tasa de erosión por cavitación de las mejores condiciones proyectadas y su postratamiento vs el sustrato luego del período de inestabilidad al principio de la prueba.

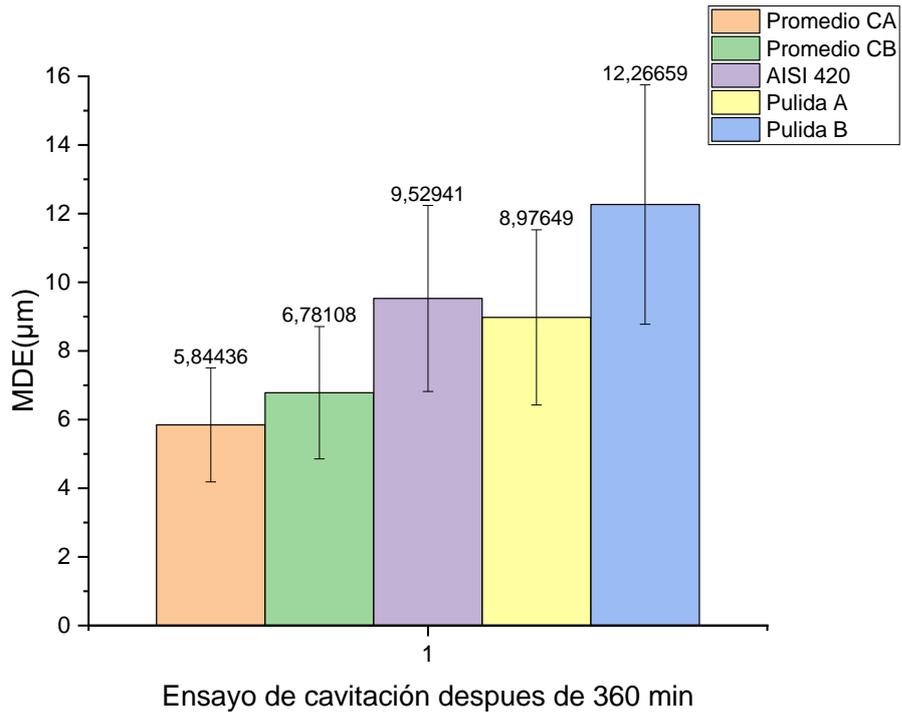


Fig. 61 Profundidad de erosion media (MDE) para recubrimientos pulidos, no pulidos y sustrato después de 360min.

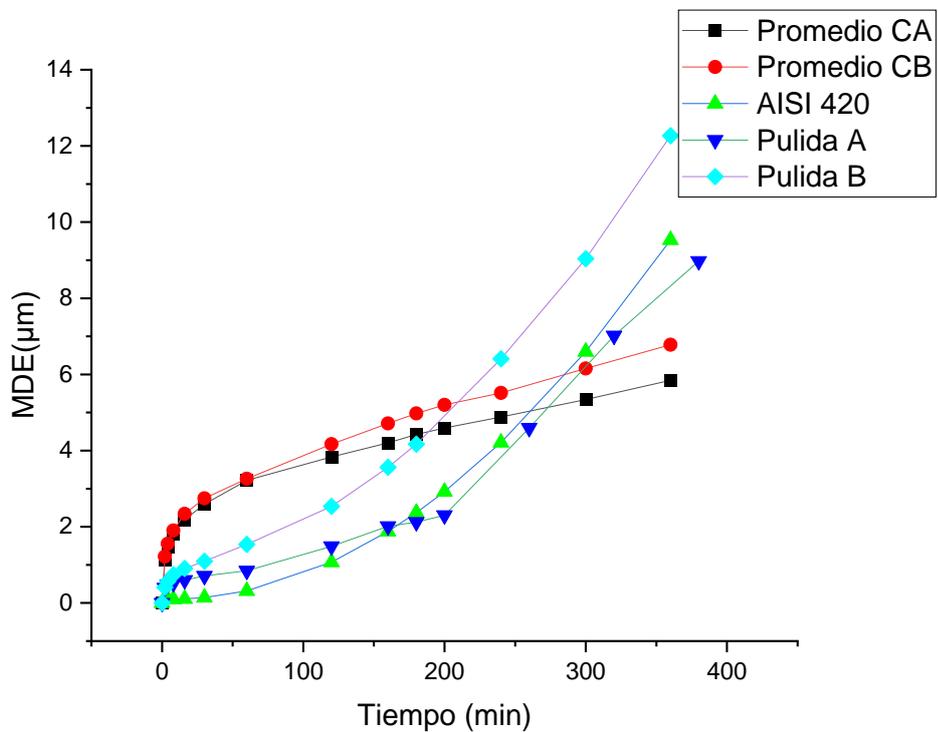


Fig. 62 Profundidad de erosión media (MDE) para recubrimientos pulidos, no pulidos y sustrato

Los resultados mostrados anteriormente concuerdan con los resultados obtenidos por varios investigadores [11], [41], [42], [63], [73], ya que normalmente los recubrimientos en base WC-Co presentan una alta tasa de pérdida de material en los primeros minutos del ensayo para luego disminuir y finalmente estabilizarse. Este comportamiento es debido a la pérdida y la transformación de la estructura cristalina de la fase aglutinante de Co de FCC (cúbica centrada en las caras) a HCP (Hexagonal compacta) en los primeros minutos del ensayo de cavitación, la estructura HCP es más frágil provocando una pérdida de masa más acelerada [73], [74]. La resistencia a la cavitación mejorada de los recubrimientos que se fabricaron con un FTC más alto podría explicarse como resultado de una menor cantidad de esfuerzos residuales y de defectos como grietas y poros, los cuales aumentan el daño por el fenómeno de la cavitación debido a que generan cambios de presión en el fluido lo que hace que se incuben más burbujas que luego implotan generando fatiga superficial en el material. En general los recubrimientos aplicados con un FTC menor dieron como resultado recubrimientos más porosos y por ende una menor resistencia a la cavitación presentando una tasa de erosión alta en los primeros minutos del ensayo, y a pesar de que también se presenta una estabilización no es suficiente como para garantizar un buen desempeño en términos generales.

A continuación, se discute el modo de falla de los recubrimientos aplicados con las mejores condiciones con y sin postratamiento de pulido. En la Fig. 63 y la Fig. 64 se puede observar el daño causado por el fenómeno de cavitación sobre estos. Debido a que en estos recubrimientos la estructura cristalina de la fase principal WC y el aglutinante metálico Co son diferentes se empieza a generar un incremento en las tensiones internas, las cuales llegan a un límite en el que se empiezan a producir microgrietas y estas se propagan a través de los límites de grano de WC que por lo general son las zonas más frágiles, estos lugares se van convirtiendo en defectos mucho más grandes con el tiempo generando aún más pérdida de masa [64].

Los recubrimientos a los cuales les fue aplicado un postratamiento presentaron surcos provenientes del pulido (ver Fig. 63a, b) los cuales se eliminaron después de 200 minutos de ensayo coincidiendo precisamente con la estabilización de la tasa de erosión por cavitación, aunque aún se pueden observar algunas líneas de pulido después de 360 minutos de ensayo (ver Fig. 63c). Además de esto, en la Fig. 63d se puede observar una falla de delaminación la cual es característica de materiales que fallan por cedencia [44], [75]. Esta falla se presentó debido a defectos iniciales como porosidad y grietas superficiales probablemente generadas durante el postratamiento utilizado, creando así un efecto sinérgico que aumenta la cantidad de defectos y a su vez mayor cantidad de pérdida de masa. Como se mencionó anteriormente, la fase matriz de Co presenta cambios en la estructura cristalina de FCC a HCP debido al pulido realizado y al fenómeno de cavitación, lo que genera una baja tasa de pérdida de masa al inicio debido a la calidad inicial de la superficie, pero luego se empiezan a ver esas fallas características de delaminación y pérdida de partículas de WC debido a la falta de la fase aglutinante. Según los estudios de Szala et al la estructura HCP del Co es mucho más propensa a la nucleación de grietas y por ende menos resistente al fenómeno de erosión por cavitación [76].

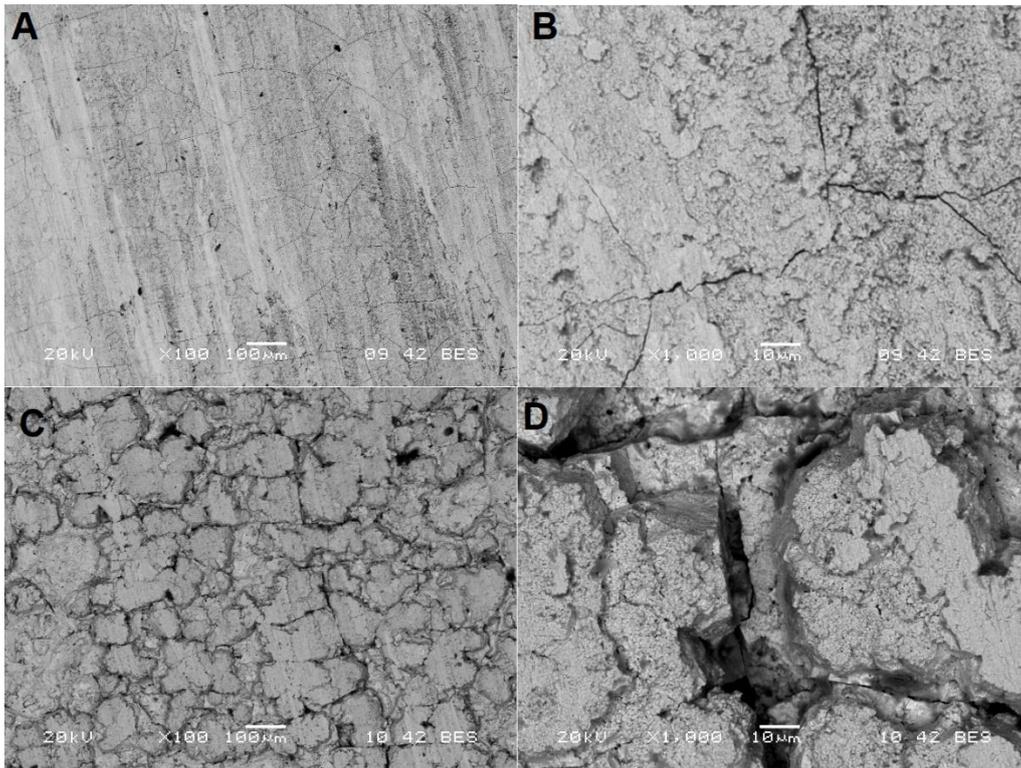


Fig. 63 Daño causado por la erosión por cavitación a los recubrimientos con postratamiento. A) y B) Antes del ensayo, C) y D) a 360 minutos de ensayo.

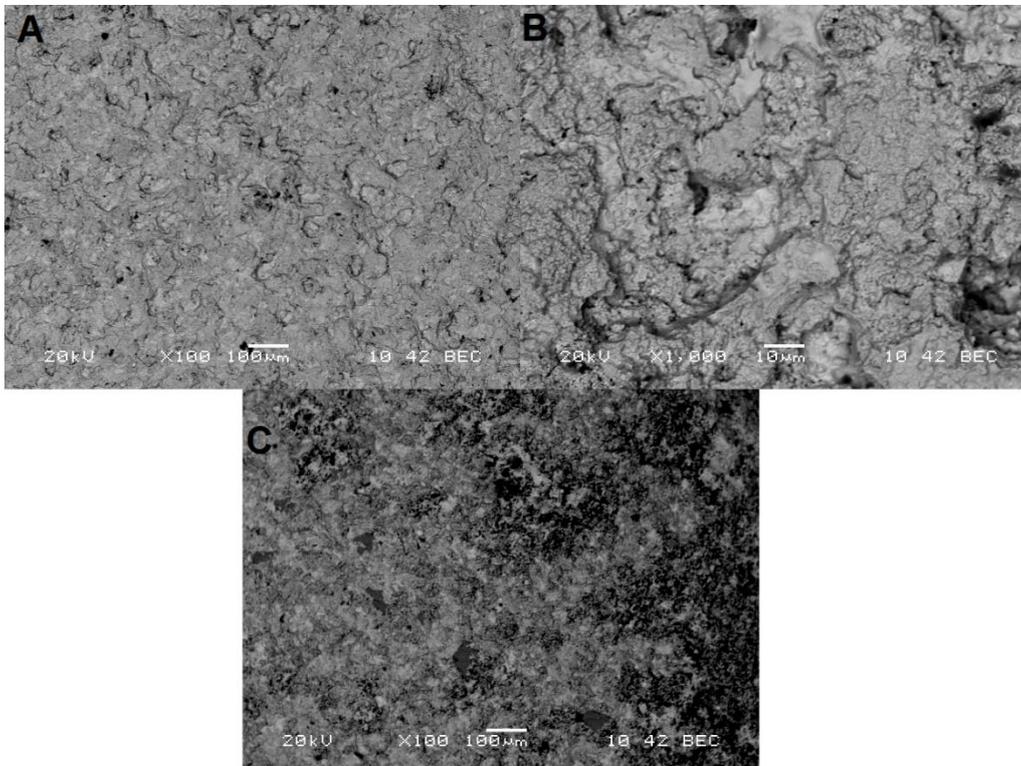


Fig. 64 Daño causado por la erosión por cavitación a los recubrimientos sin postratamiento. A) y B) a 360 minutos, C) antes del ensayo.

Los recubrimientos que no fueron pulidos presentaron una disminución de la fase aglutinante de Co en la superficie después del ensayo (Fig. 64a,b) con respecto a su estado inicial (Fig. 64c), debido a la superficie tan irregular y transformación de la estructura cristalina del Co a una fase menos resistente, lo que concuerda con su alta tasa de pérdida de material en los primeros minutos de ensayo después de que esta primera capa de aglomerante es desgastada. También se observó que la morfología de los recubrimientos después del ensayo es similar a la original; a pesar de esto se pueden observar algunos agujeros formados por picadura, la cual es atribuida normalmente al fenómeno de fatiga superficial (ver Fig. 65). Aparentemente al tener una superficie naturalmente irregular pero una porosidad baja el ensayo es más agresivo en los primeros minutos ya que como se explicó en secciones anteriores los recubrimientos presentan una mayor cantidad de defectos en la parte más superficial y estas capas se retiran en los primeros minutos de ensayo, esto explicaría la estabilización tan rápida de la tasa de erosión.

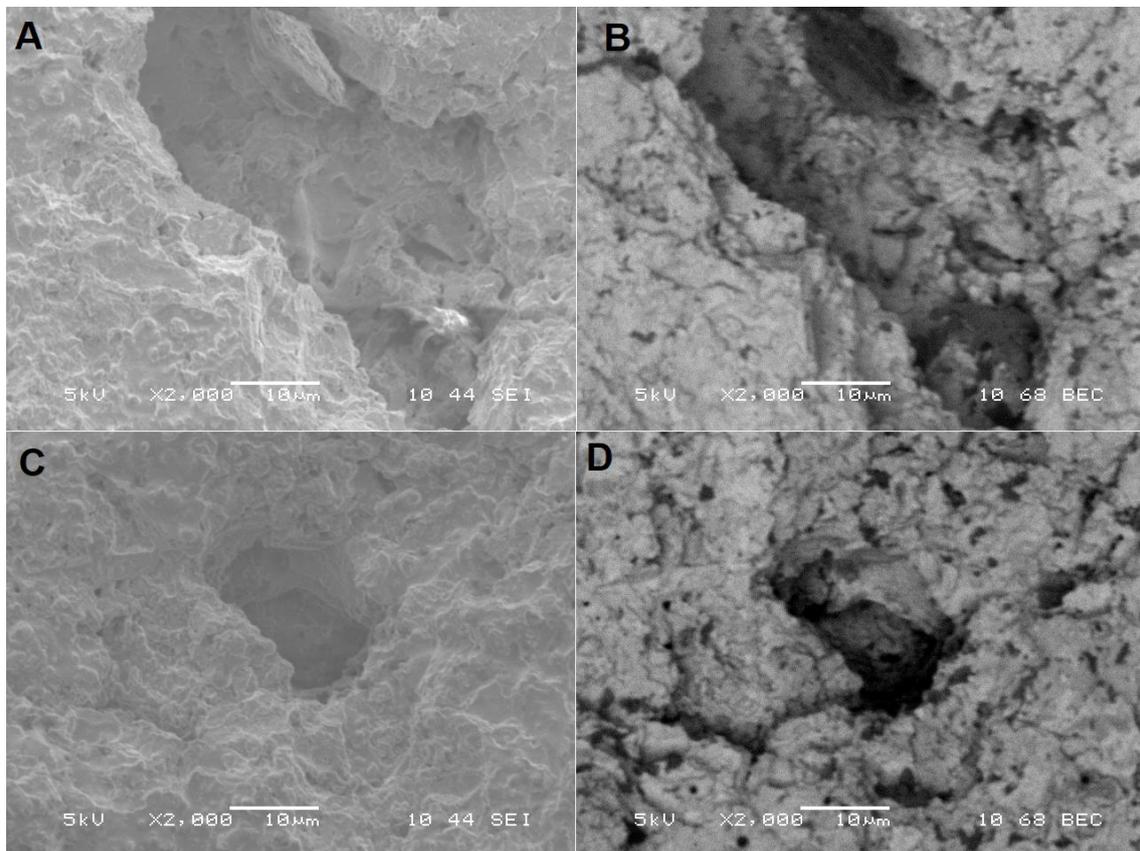


Fig. 65 Daño de picadura causado por el fenómeno de erosión por cavitación sobre las muestras no pulidas después de 360min de ensayo. A y C) imágenes en electrones secundarios SEI, B y D) imágenes en electrones retrodispersados BEC.

A continuación, se describirá la relación que se encontró entre la resistencia a la erosión por cavitación y las diferentes características microestructurales, morfológicas y químicas obtenidas en los recubrimientos aplicados.

5.5 Relación entre la resistencia a la erosión por cavitación, las características de los recubrimientos aplicados y los parámetros de proyección.

De la Fig. 66 a la Fig. 68 se puede ver la relación de las diferentes propiedades de los recubrimientos como la rugosidad media (Ra), la porosidad y el espesor con la resistencia a la cavitación de los recubrimientos estudiados en este trabajo.

Como se explicó en las secciones anteriores las características más importantes para obtener unos recubrimientos basados en WC-Co que tengan un buen comportamiento ante el fenómeno de erosión por cavitación son la rugosidad media (Ra) y la porosidad. Los recubrimientos con menor porosidad y menor (Ra) resultaron con una resistencia a la erosión por cavitación mejorada esto a su vez es un efecto del uso de parámetros de proyección térmica que aumenten la velocidad y la temperatura de las partículas (ver figura Fig. 66 y Fig. 67).

No se observó una incidencia significativa del espesor en la resistencia a la erosión por cavitación de los recubrimientos aplicados, los resultados mostrados en la figura Fig. 68 revelaron que a diferentes espesores se obtuvieron resistencias a la cavitación análogas. Se observó una dispersión alta en los resultados debido a la naturaleza de las variables evaluadas FTC y RC. En todos los niveles se dieron espesores industrialmente aceptables de 250-300 μ m (ver Fig. 40 y Fig. 41).

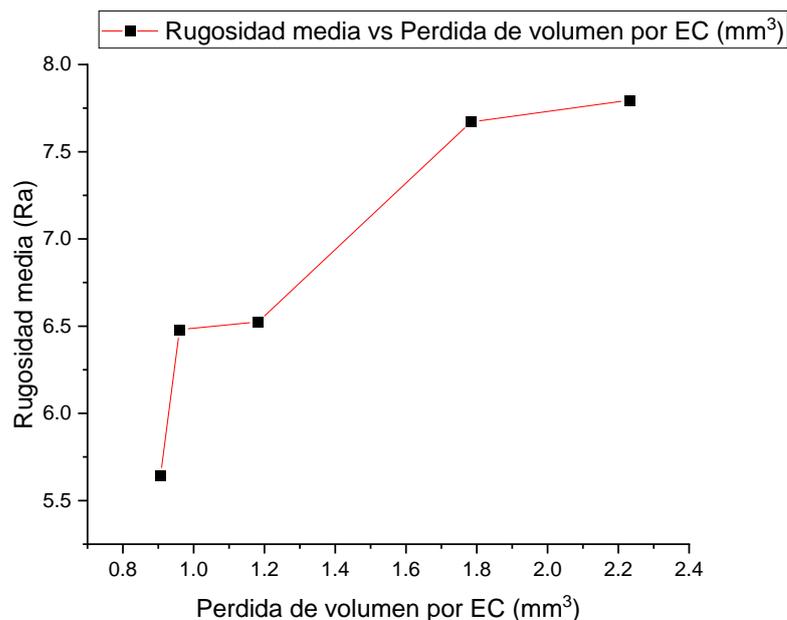


Fig. 66 Relación entre la rugosidad media del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.

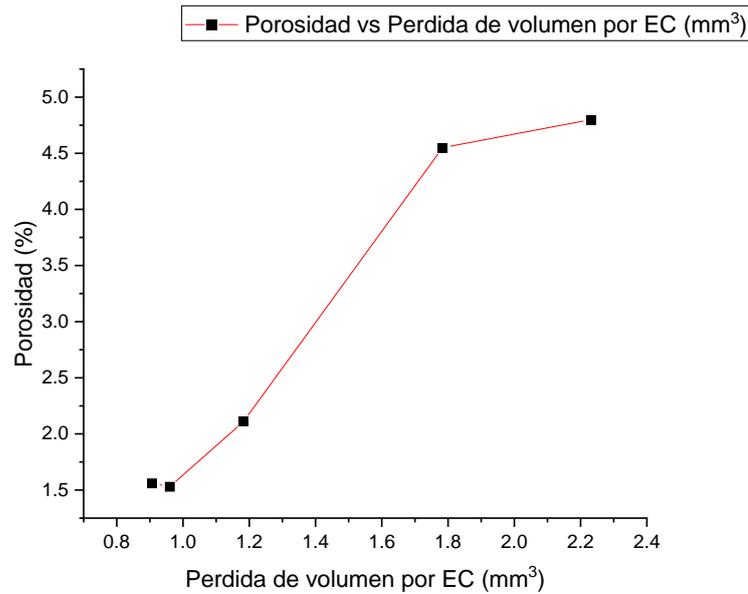


Fig. 67 Relación entre la porosidad del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.

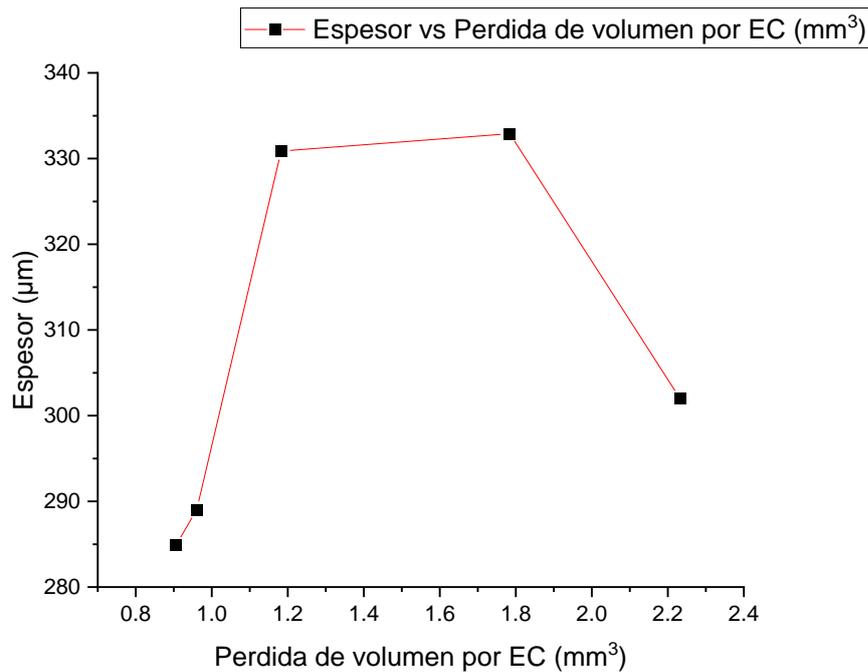


Fig. 68 Relación entre el espesor del recubrimiento y la erosión por cavitación EC.

Además de lo anterior también se pudo sacar la relación que hay entre los parámetros de proyección y la resistencia al desgaste por cavitación EC (ver Fig. 69, Fig. 70 y Fig. 71). Los resultados mostraron que el parámetro de proyección más influyente en la EC es el FTC (ver Fig. 69) dando como resultado una mejor resistencia a la cavitación cuando se utiliza un FTC de 1250 (ver Fig. 70 y Fig. 71) esto debido a que los recubrimientos aplicados con estos flujos dieron recubrimientos más densos y con una menor rugosidad media (Ra). A su vez la relación de combustión RC no tuvo una incidencia significativa en la

resistencia a la cavitación Fig. 69 y Fig. 70. También se evaluó el efecto combinado del FTC y RC sobre la resistencia a la cavitación de los recubrimientos proyectados Fig. 70, no se percibieron diferencias significativas entre las condiciones aplicadas variando RC y dejando el FTC constante.

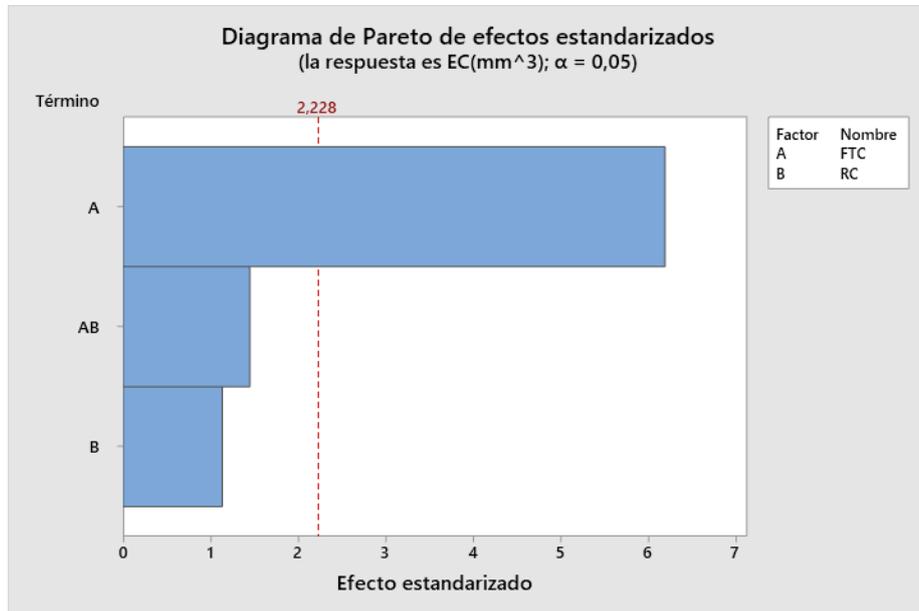


Fig. 69 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para Erosión por cavitación EC usando un intervalo de confianza del 95%.

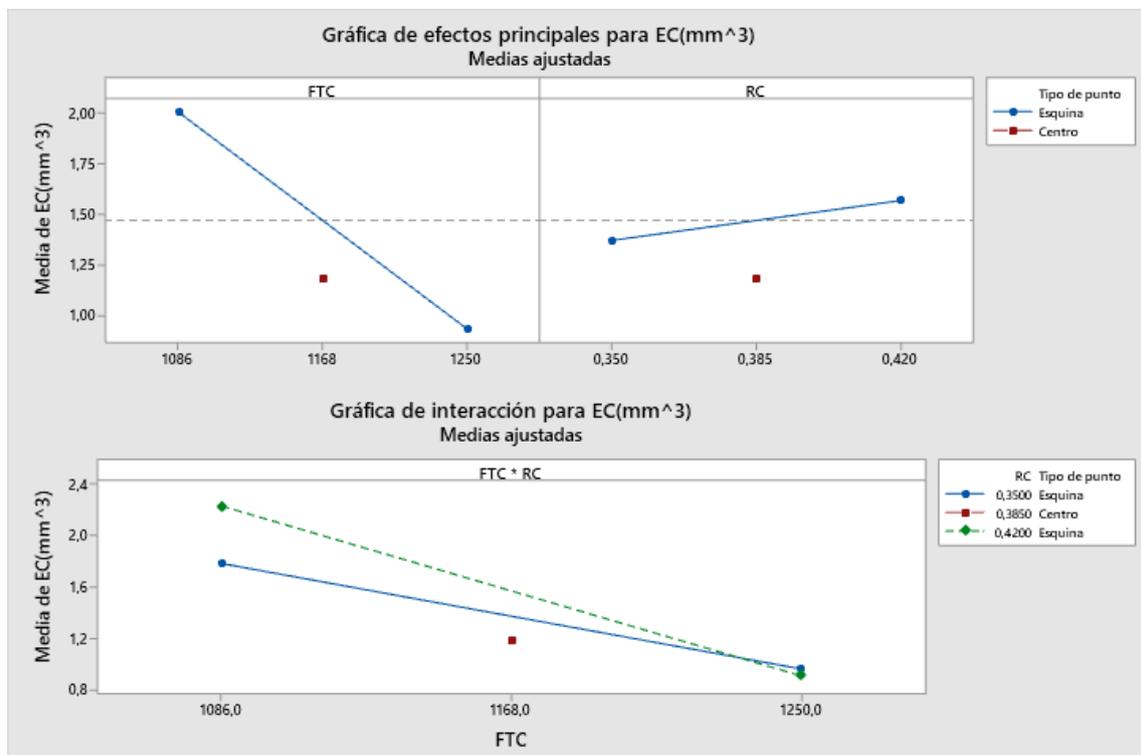


Fig. 70 Gráficos de los efectos de parámetros de proyección sobre la erosión por cavitación EC de los recubrimientos.

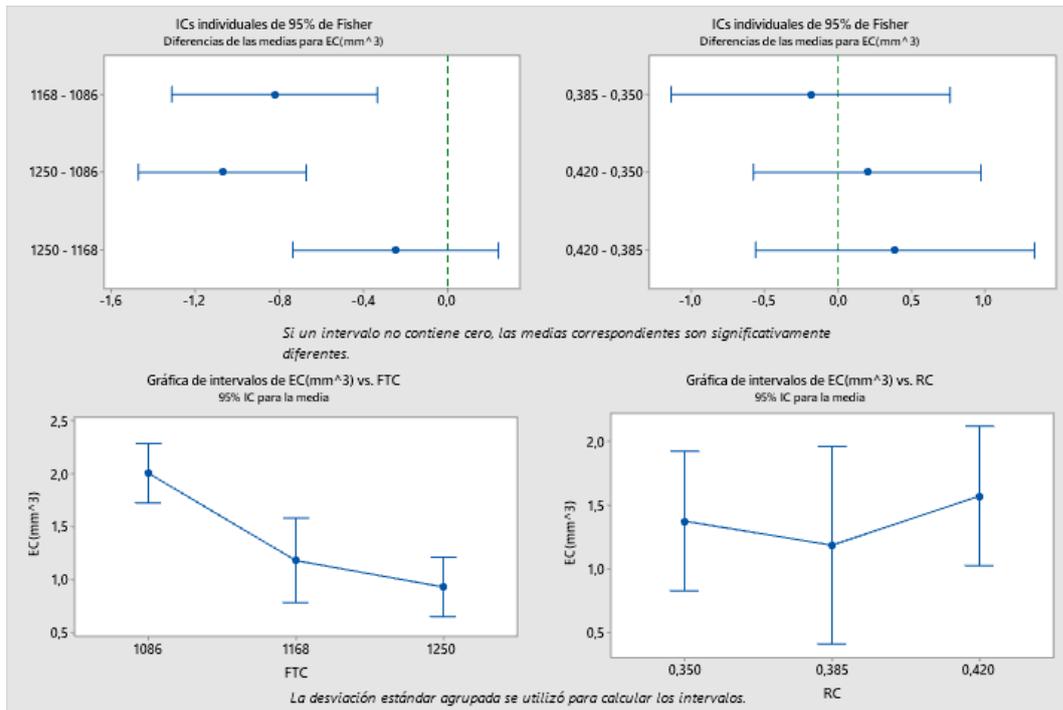


Fig. 71 Graficas de comparación de medias para Erosión por cavitación usando un intervalo de confianza del 95%.

La experimentación realizada permitió obtener recubrimientos basados en WC-Co recomendables para su uso en hidroturbinas debido a que la resistencia al desgaste de los recubrimientos llego a igualar en incluso a superar a la del sustrato inoxidable martensítico AISI 420 el cual es usado en aplicaciones de hidroturbinas [77], Además de esto los recubrimientos aplicados presentaron una igual o mejor resistencia a la cavitación que la de otros aceros inoxidables usados en hidroturbinas [62], [78], y complementándolo con su buena resistencia a la erosión y abrasión se convierte en un excelente candidato para su uso en estas aplicaciones[79]. la condición óptima de proyección determinada fue la condición B por sus buenas propiedades mecánicas y microestructurales sumándose a la resistencia a la erosión por cavitación mejorada en comparación con las otras condiciones usadas.

6. Conclusiones

A continuación, se exponen las conclusiones encontradas en este trabajo:

- Se implementó un protocolo para la aplicación de recubrimientos basados en WC-Co mediante la técnica de proyección térmica HVOF, con énfasis en el estudio del flujo total de combustión (FTC) y la relación de combustión (RC) sobre la microestructura, la rugosidad y la dureza. También esto a su vez fue relacionado con la resistencia a la erosión por cavitación de los recubrimientos.
- El análisis estadístico refleja que el incremento del FTC tiene una influencia significativa en la reducción de la rugosidad media (Ra), la porosidad y el contenido de la fase cristalina WC de los recubrimientos aplicados.
- El análisis estadístico reflejó que el aumento sistemático del FTC produjo una disminución en el contenido de la fase cristalina WC debido a la descarburación de los recubrimientos por las altas temperaturas y velocidades de partículas que se presentan en estas condiciones de proyección.
- El análisis estadístico indica que la variable RC no tiene una incidencia significativa en la Rugosidad media (Ra), la porosidad, la dureza y el contenido de fase WC de los recubrimientos aplicados en los niveles evaluados.
- El análisis de difracción de rayos X permitió distinguir el enriquecimiento de la fase matriz con W y C formando fases frágiles como W_2C y W, además de la aparición de fases nanocristalinas.
- La resistencia a la erosión por cavitación de los recubrimientos aplicados fue mejorada al reducir la cantidad de defectos como la porosidad mediante el aumento del FTC. A su vez se observó que todos los recubrimientos aplicados bajo las diferentes condiciones presentaron una estabilización en la tasa de desgaste después de 50 minutos de ensayo.
- Los recubrimientos a los cuales les fue aplicado el postratamiento de pulido presentaron un cambio en el comportamiento en la tasa de desgaste, reduciéndose en los primeros minutos del ensayo, pero a su vez su resistencia al desgaste empeoró después de 200 minutos de ensayo.
- El modo de falla de los recubrimientos pulidos presentó un patrón de celdas característico, a diferencia de los recubrimientos no pulidos que cuales presentaron una clara variación entre el nivel de daño de los granos de WC y las áreas de la fase matriz.

- Con el uso adecuado de los parámetros de proyección se lograron obtener recubrimientos más compactos con menor cantidad de defectos como grietas y poros lo que ayudó a mejorar sus propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la erosión por cavitación. Las condiciones recomendadas para la aplicación de recubrimientos basados en WC-Co por medio de HVOF con la pistola DJH-2600 corresponde a $H_2=643$ LPM, $O_2=263$ LPM, Aire=344 LPM, $D_p=230$ mm, $V_r=1$ m/s y PFR=10 g/min.

7. Trabajos futuros

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron una interacción significativa entre los parámetros de proyección y las propiedades finales de los recubrimientos. Mas allá del avance en la comprensión de como estos parámetros como FTC y RC afectan al recubrimiento, se podría obtener un espectro en el cual se combinen parámetros de proyección, parámetros cinemáticos como velocidades relativas a la superficie, ángulo de impacto de las partículas al sustrato y variaciones en la distancia de proyección relacionándolas con la resistencia al desgaste erosivo y por cavitación para acercarse lo máximo posible a las condiciones a las que son sometidas las piezas de hidroturbinas. Posteriormente probar diferentes polvos y combinaciones de polvos con el fin de obtener mapas de estas variables que permitan un uso óptimo de este proceso.

8. Anexos

8.1 (Refinamiento Rietveld)

A continuación, se detallan los pasos seguidos para realizar la cuantificación de fases de los recubrimientos basados en WC-Co mediante refinamiento Rietveld automático en el software X'Pert HighScoreplus.

1. Se determino el background con una granularidad de 7 y un factor de flexión de 1.
2. Se editaron los pasos del rietveld automático de la siguiente manera.
 - a) Refinar el Scale factor con un Min. Shift/ESD de 0.1 y no apagarlo después de su uso.
 - b) Refinar Flat background con un Min. Shift/ESD de 0.1 y no apagarlo después de su uso.
 - c) Refinar Zero shift con un Min. Shift/ESD de 0.1, no refinar specimen displacement y no apagarlo después de su uso.
 - d) Refinar Lattice parameters con un Min. Shift/ESD de 0.8, un minimum weight de 5% y no apagarlo después de su uso.
 - e) Refinar More background con un Min. Shift/ESD de 0.1, con los 5 parámetros adicionales y no apagarlo después de su uso.
 - f) Refinar W, U y V con un Min. Shift/ESD de 0.1, con un minimum weight de 2% y no apagarlo después de su uso.
 - g) Refinar Peak shape parameters con un Min. Shift/ESD de 0.1, con un minimum weight de 10, refinar asymetry, no refinar anisotropic broadening y no apagarlo después de su uso.
 - h) Refinar Site occupancy factor con un Min. Shift/ESD de 0.1, con un minimum weight de 5%, usar overall B true, y no apagarlo después de su uso.
 - i) Refinar preferred orientation con un Min. Shift/ESD de 0.1, con un minimum weight de 5% y apagarlo después de su uso.
 - j) Refinar Extinction con un Min. Shift/ESD de 0.1, con un minimum weight de 5% y apagarlo después de su uso.
3. Guardar el archivo
4. Refinar el patrón de difracción con rietveld automático

8.2 Verificación de los supuestos del modelo

Con el fin de garantizar la validez de los resultados obtenidos en el diseño experimental se realizó un análisis de los supuestos para las salidas directas (Rugosidad, Espesor, Contenido de WC) y para las variables indirectas (porosidad y erosión por cavitación EC) estos supuestos son: normalidad (la respuesta debe distribuirse de forma normal), varianza constante (igual varianza de los tratamientos) e independencia (cada una de las mediciones deben ser independientes). De la Fig. 72 a la Fig. 74 se pueden observar los residuos mostrando que no hay evidencia en contra de los supuestos en cada una de las salidas directas como lo explica Humberto Gutiérrez [57]. Las gráficas de probabilidad normal e histograma indican que las respuestas se distribuyen correctamente formando una línea recta lo que verifica la normalidad de las respuestas descartando valores atípicos, a su vez en la gráfica de residuos vs ajustes muestran que los residuos están distribuidos aleatoriamente y tienen una varianza constante y finalmente las gráficas de residuos vs orden muestran que los residuos están independientes no muestran tendencias ni patrones.

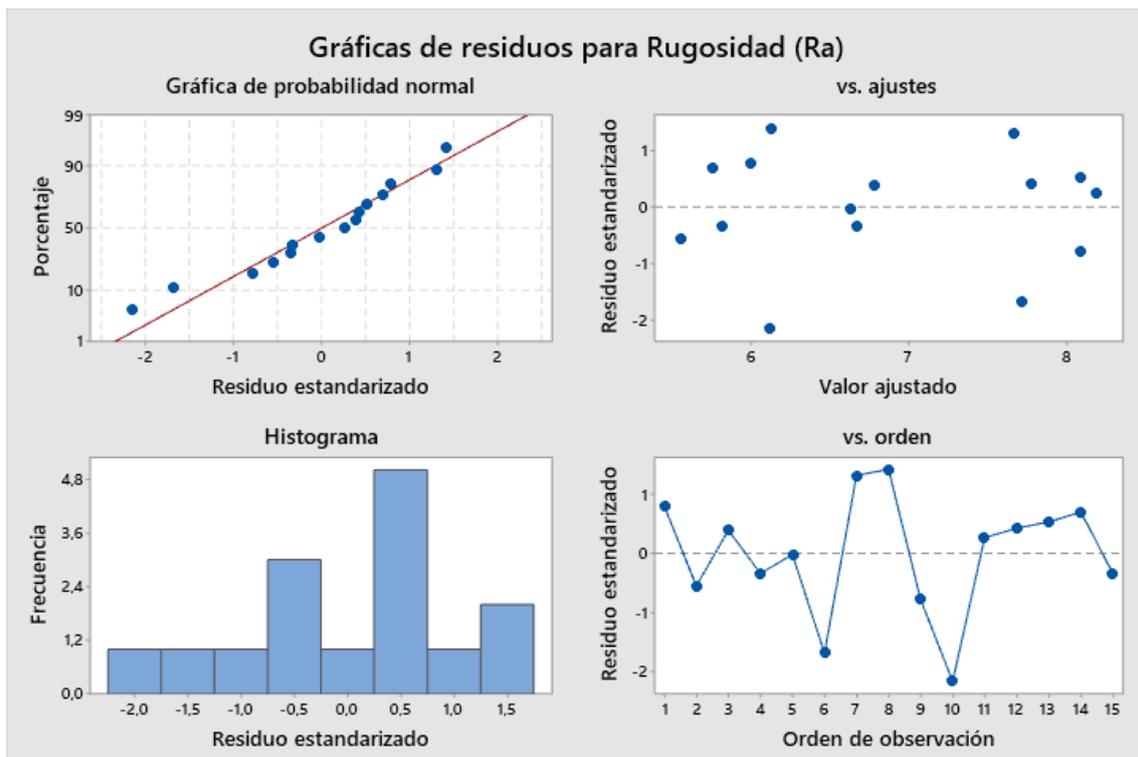


Fig. 72 Gráficos de residuos para Rugosidad.

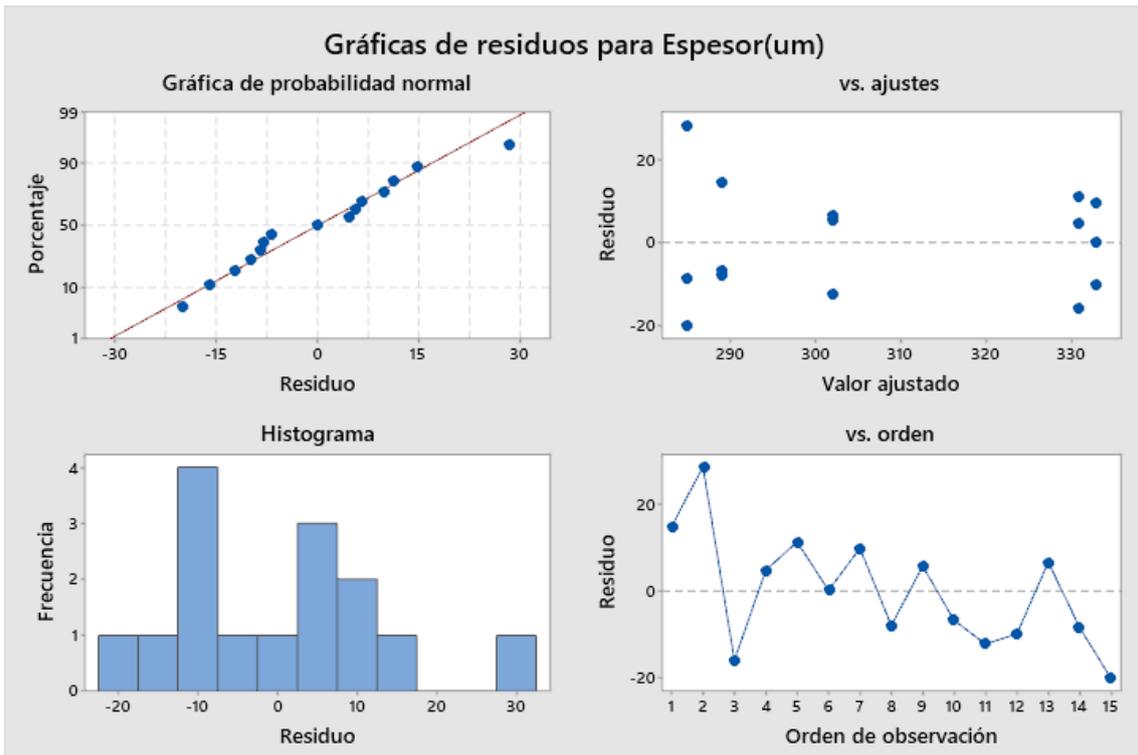


Fig. 73 Gráficos de residuos para Espesor.

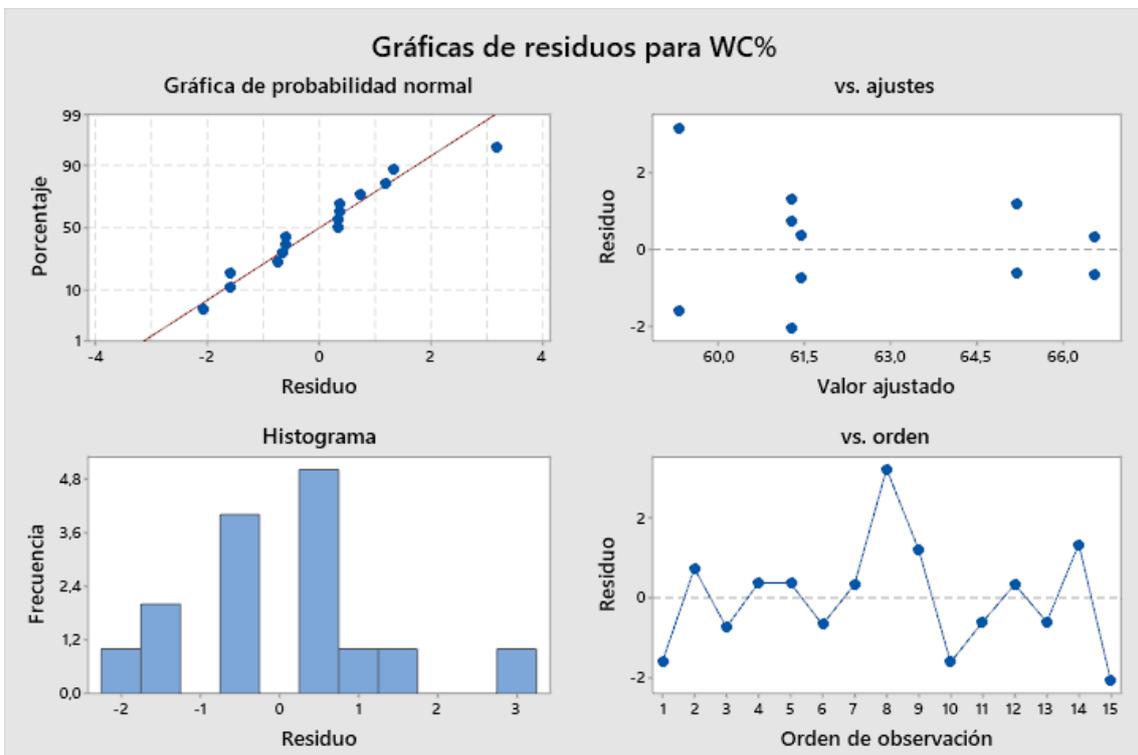


Fig. 74 Gráficos de residuos para contenido de WC.

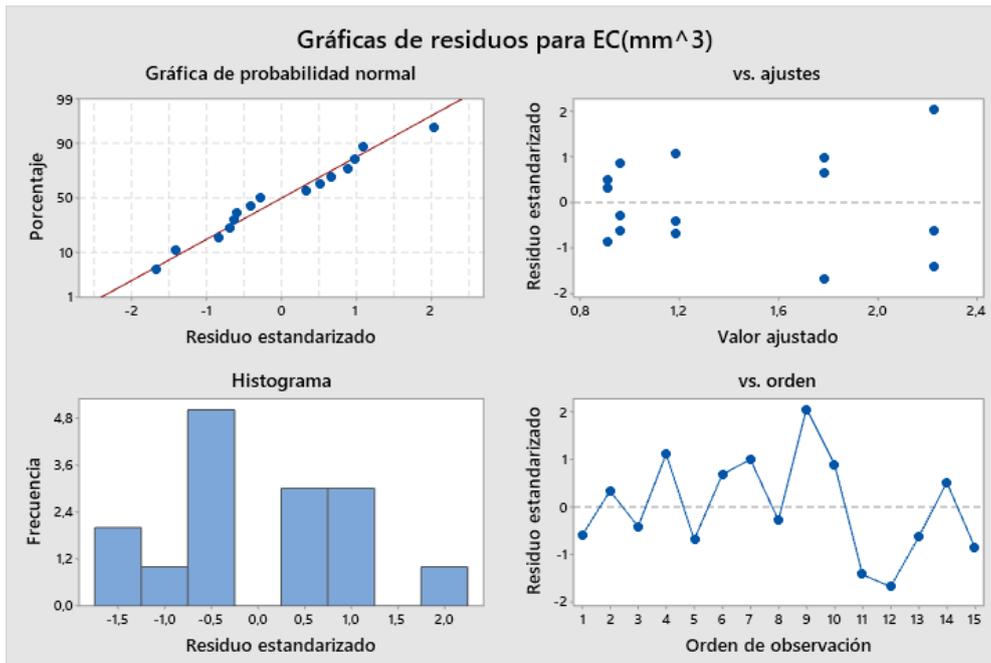


Fig. 75 Gráficos de residuos para la erosión por cavitación EC.

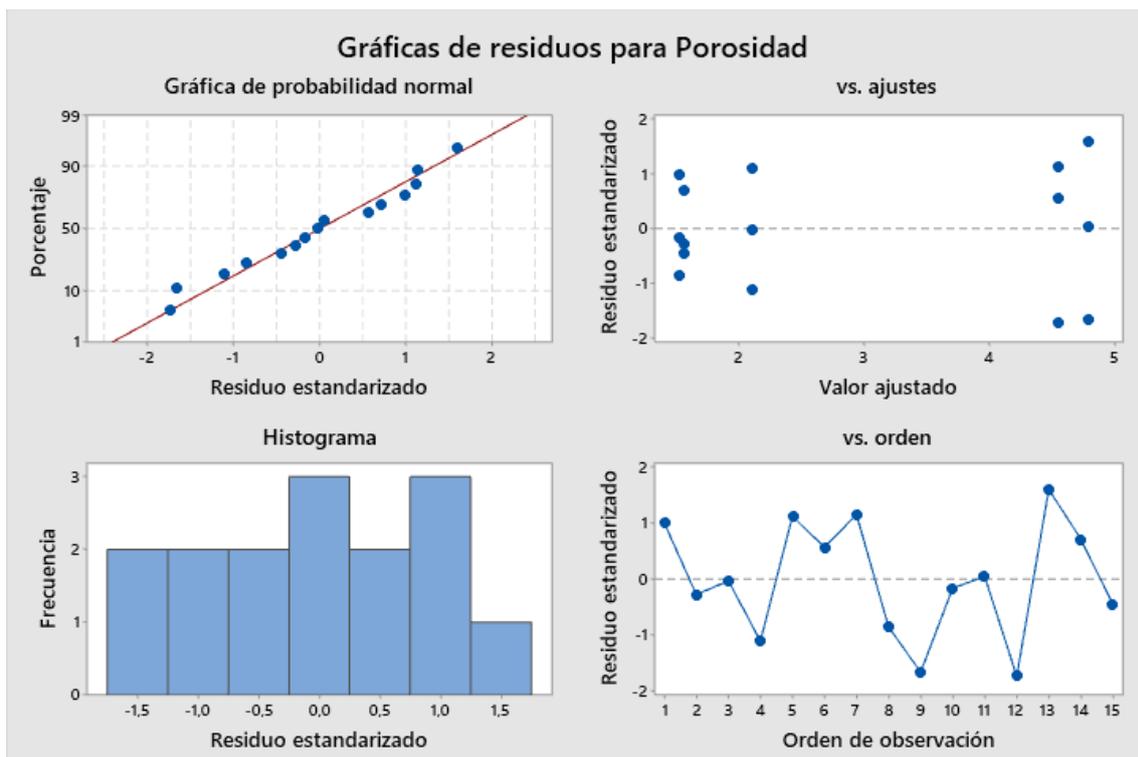


Fig. 76 Gráficos de residuos para porosidad.

9. Referencias

- [1] R. Koirala, B. Thapa, H. P. Neopane, and B. Zhu, "A review on flow and sediment erosion in guide vanes of Francis turbines," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, no. August, pp. 1054–1065, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.085.
- [2] V. Katranidis, "Influence of Spray Kinematic Parameters on High Velocity Oxy-Fuel sprayed WC-Co Coatings' Properties Applied on Complex Geometries," University of Surrey, 2018.
- [3] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*. 2004.
- [4] K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann, and A. Zagorski, *Thermal Spraying for Power Generation Components*. 2006.
- [5] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [6] A. kumar, A. Sharma, and S. K. Goel, "Erosion behaviour of WC–10Co–4Cr coating on 23-8-N nitronic steel by HVOF thermal spraying," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 370, pp. 418–426, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.163.
- [7] J. A. Arboleda, "Efecto de los parametros de aspersión sobre la microestructura de recubrimientos de Al₂O₃ + 13%TiO₂ aplicados mediante aspersión térmica por combustión.," Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2016.
- [8] S. M. Nahvi and M. Jafari, "Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 286, pp. 95–102, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.016.
- [9] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, "Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals," *Springer Ser. Mater. Sci.*, 2013, doi: 10.1007/978-3-319-00524-9.
- [10] X. Ding, X. D. Cheng, J. Shi, C. Li, C. Q. Yuan, and Z. X. Ding, "Influence of WC size and HVOF process on erosion wear performance of WC-10Co4Cr coatings," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 96, no. 5–8, pp. 1615–1624, 2018, doi: 10.1007/s00170-017-0795-y.
- [11] X. DING, X. dong CHENG, X. YU, C. LI, C. qing YUAN, and Z. xiong DING, "Structure and cavitation erosion behavior of HVOF sprayed multi-dimensional WC–10Co4Cr coating," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 28, no. 3, pp. 487–494, 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64681-3.
- [12] S. Kamnis and S. Gu, "Study of in-flight and impact dynamics of nonspherical particles from HVOF guns," 2010, doi: 10.1007/s11666-009-9382-6.
- [13] E. Dongmo, M. Wenzelburger, and R. Gadwo, "Analysis and optimization

- of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4470–4478, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.029.
- [14] E. Dongmo, R. Gadow, A. Killinger, and M. Wenzelburger, “Modeling of combustion as well as heat, mass, and momentum transfer during thermal spraying by HVOF and HVSFS,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 896–908, 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9341-2.
- [15] Y. Y. Santana *et al.*, “Characterization and residual stresses of WC-Co thermally sprayed coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 18, pp. 4560–4565, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.042.
- [16] M. Punset, “Desarrollo y optimización de recubrimientos HVOF base WC-CoCr para aplicaciones aeronáuticas,” Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), 2018.
- [17] S. Al-Mutairi, M. S. J. Hashmi, B. S. Yilbas, and J. Stokes, “Microstructural characterization of HVOF/plasma thermal spray of micro/nano WC-12%Co powders,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 264, pp. 175–186, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.050.
- [18] H. Zhang, X. Chen, Y. Gong, Y. Tian, A. McDonald, and H. Li, “In-situ SEM observations of ultrasonic cavitation erosion behavior of HVOF-sprayed coatings,” *Ultrason. Sonochem.*, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104760.
- [19] R. J. K. Wood, “Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 82–94, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2009.07.011.
- [20] A. Vackel and S. Sampath, “Fatigue behavior of thermal sprayed WC-CoCr- steel systems: Role of process and deposition parameters,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 315, pp. 408–416, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.062.
- [21] B. D. Cullity and S. R. Stock, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION - 3 ed.* 2014.
- [22] V. Katranidis, S. Gu, D. C. Cox, M. J. Whiting, and S. Kamnis, “FIB-SEM Sectioning Study of Decarburization Products in the Microstructure of HVOF-Sprayed WC-Co Coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 27, no. 5, pp. 898–908, 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0721-3.
- [23] E. RUDY and S. WINDISCH, “Evidence for Zeta Fe₂N-Type Sublattice Order in W₂C at Intermediate Temperatures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15105.x.
- [24] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, “Neutron and x-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W₂C,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.174115.
- [25] A. S. Kurlov, S. V. Rempel, and A. I. Gusev, “Symmetry analysis of ordered phases of the lower tungsten carbide W₂C,” *Phys. Solid State*,

- 2011, doi: 10.1134/S1063783411010173.
- [26] C. Liu, "Low Temperature Synthesis and Characterisation of Novel Complex Carbide- and Boride-Based Materials," University of Exeter, 2019.
- [27] C. J. Li, Y. Y. Wang, G. J. Yang, A. Ohmori, and K. A. Khor, "Effect of solid carbide particle size on deposition behaviour, microstructure and wear performance of HVOF cermet coatings," *Mater. Sci. Technol.*, 2004, doi: 10.1179/026708304225019722.
- [28] B. H. Kear, G. Skandan, and R. K. Sadangi, "Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano-WC/Co hardcoatings," *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 8–9, pp. 1703–1707, 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)00867-3.
- [29] J. Yuan, Q. Zhan, J. Huang, S. Ding, and H. Li, "Decarburization mechanisms of WC-Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and microstructure characterization," *Mater. Chem. Phys.*, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.06.052.
- [30] Q. Zhan, L. Yu, F. Ye, Q. Xue, and H. Li, "Quantitative evaluation of the decarburization and microstructure evolution of WC-Co during plasma spraying," *Surf. Coatings Technol.*, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.091.
- [31] D. A. Stewart, P. H. Shipway, and D. G. McCartney, "Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders," *Acta Mater.*, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00440-1.
- [32] K. H. Zum Gahr, *Microstructure and wear of materials*. 1987.
- [33] S. Romo Arango, "Evaluación de la resistencia a erosión por cavitación de superficies texturizadas," Universidad Nacional de Colombia sede Medellín., 2014.
- [34] A. Karimi and J. L. Martin, "Cavitation erosion of materials," *Int. Met. Rev.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–26, 1986, doi: <https://doi.org/10.1179/imtr.1986.31.1.1>.
- [35] ASTM International, "ASTM G32-10 Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus 1," *ASTM Stand.*, vol. i, 2010.
- [36] R. E. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, and A. K. S., "A pragmatic approach and quantitative assessment of silt erosion characteristics of HVOF and HVOF processed WC-CoCr coatings and 16Cr5Ni steel for hydro turbine applications," *Mater. Des.*, vol. 132, pp. 79–95, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.06.046.
- [37] S. M. Nahvi and M. Jafari, "Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 286, pp. 95–102, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.016.
- [38] L. ESPITIA SANJUÁN, "Cavitación y erosión por lodos de recubrimientos por aspersión térmica.," 2007, doi: 10.22517/23447214.5051.

- [39] F. H. Moll, D. E. Manuele, M. G. Coussirat, A. Guardo, and A. Fontanals, "CARACTERIZACIÓN DEL TIPO DE CAVITACIÓN MEDIANTE DINÁMICA COMPUTACIONAL DE FLUIDOS PARA POSTERIORES APLICACIONES AL ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL DAÑO POR CAVITACIÓN," *Asoc. Argentina Mecánica Comput.*, 2011.
- [40] V. Matikainen *et al.*, "Erosion wear performance of WC-10Co4Cr and Cr3C2-25NiCr coatings sprayed with high-velocity thermal spray processes," *Surf. Coatings Technol.*, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.067.
- [41] M. S. Lamana, A. G. M. Pukasiewicz, and S. Sampath, "Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings," *Wear*, vol. 398–399, no. May 2017, pp. 209–219, 2018, doi: 10.1016/j.wear.2017.12.009.
- [42] A. Kanno, K. Takagi, and M. Arai, "Influence of chemical composition, grain size, and spray condition on cavitation erosion resistance of high-velocity oxygen fuel thermal-sprayed WC cermet coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 394, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125881.
- [43] F. Tarasi, M. S. Mahdipoor, A. Dolatabadi, M. Medraj, and C. Moreau, "HVOF and HVOF Coatings of Agglomerated Tungsten Carbide-Cobalt Powders for Water Droplet Erosion Application," *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0465-x.
- [44] Y. Wu *et al.*, "Microstructure and cavitation erosion behavior of WC-Co-Cr coating on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by HVOF thermal spraying," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2012.01.002.
- [45] L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, R. Dicks, and E. Lugscheider, "Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr," *Wear*, 2004, doi: 10.1016/j.wear.2003.07.002.
- [46] T. Varis *et al.*, "Formation mechanisms, structure, and properties of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings: An approach toward process maps," *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014, doi: 10.1007/s11666-014-0110-5.
- [47] J. A. Picas, M. Punset, M. T. Baile, E. Martín, and A. Forn, "Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. SUPPL. 2, pp. S364–S368, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.129.
- [48] A. S. Praveen, J. Sarangan, S. Suresh, and B. H. Channabasappa, "Optimization and erosion wear response of NiCrSiB/WC-Co HVOF coating using Taguchi method," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1094–1104, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.036.
- [49] M. Sharma, D. K. Goyal, and G. Kaushal, "Erosive behaviour of HVOF Sprayed Coatings : A Review," *An Int. J. Eng. Sci.*, vol. 6913, no. 63019, pp. 219–243, 2017.
- [50] Oerlikon Metco, "Material Product Data Sheet Tungsten Carbide – 10 %

Cobalt 4 % Chromium Powders,” 2017.

- [51] M. F. Bahbou, P. Nylén, and J. Wigren, “Effect of grit blasting and spraying angle on the adhesion strength of a plasma-sprayed coating,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 13, no. 4, pp. 508–514, 2004, doi: 10.1361/10599630421406.
- [52] M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, and J. Lu, “Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 217–227, 1997, doi: 10.1007/s11666-997-0016-6.
- [53] A. Valarezo, W. B. Choi, W. Chi, A. Gouldstone, and S. Sampath, “Process control and characterization of NiCr coatings by HVOF-DJ2700 system: A process map approach,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 5, pp. 852–865, 2010, doi: 10.1007/s11666-010-9492-1.
- [54] E. Turunen *et al.*, “On the role of particle state and deposition procedure on mechanical, tribological and dielectric response of high velocity oxy-fuel sprayed alumina coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 415, no. 1–2, pp. 1–11, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2005.08.226.
- [55] C. Thiruvikraman, V. Balasubramanian, and K. Sridhar, “Developing empirical relationships to estimate adhesion bonding strength and lap shear bonding strength of hvof sprayed wc-crc-ni coatings on aisi 304 l stainless steel,” *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 609–620, 2014.
- [56] S. Bouaricha, A. Ouchene, and J. G. Legoux, “Rietveld analysis for studying the decarburisation in HVOF WC–CO coatings,” *Surf. Eng.*, vol. 34, no. 10, pp. 747–754, 2018, doi: 10.1080/02670844.2017.1415737.
- [57] H. Gutiérrez Pulido and R. De la Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. 2008.
- [58] ASTM, “ASTM Standard E1920, 2014. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings,” *ASTM Int.*, 2016.
- [59] M. F. Smith, D. T. McGuffin, J. A. Henfling, and W. J. Lenling, “A comparison of techniques for the metallographic preparation of thermal sprayed samples,” *Journal of Thermal Spray Technology*. 1993, doi: 10.1007/BF02650478.
- [60] D. J. Nolan and M. Samandi, “Revealing true porosity in WC-Co thermal spray coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, 1997, doi: 10.1007/s11666-997-0024-6.
- [61] S. A. Speakman, “Fundamentals of Rietveld Refinement I - An Introduction to Rietveld Refinement using PANalytical X’Pert HighScore Plus,” *Massachusetts Inst. Technol.*, 2010.
- [62] C. V. Roa, J. A. Valdes, F. Larrahondo, S. A. Rodríguez, and J. J. Coronado, “Comparison of the Resistance to Cavitation Erosion and Slurry Erosion of Four Kinds of Surface Modification on 13-4 Ca6NM Hydro-Machinery Steel,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 30, no. 10, pp.

7195–7212, 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05908-9.

- [63] M. M. Lima, C. Godoy, P. J. Modenesi, J. C. Avelar-Batista, A. Davison, and A. Matthews, “Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC-Co thermally sprayed coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 177–178, pp. 489–496, 2004, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00917-4.
- [64] X. bin Liu *et al.*, “Cavitation erosion behavior of HVOF sprayed WC-10Co4Cr cermet coatings in simulated sea water,” *Ocean Eng.*, vol. 190, no. September, p. 106449, 2019, doi: 10.1016/j.oceaneng.2019.106449.
- [65] Minitab, “¿Qué es el método de la diferencia menos significativa (LSD) de Fisher para comparaciones múltiples?,” 2019. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/multiple-comparisons/what-is-fisher-s-lsd-method/>.
- [66] C. Verdon, A. Karimi, and J. L. Martin, “A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 246, no. 1–2, pp. 11–24, 1998, doi: 10.1016/s0921-5093(97)00759-4.
- [67] Q. Wang, Z. Chen, L. Li, and G. Yang, “The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC-12Co coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.071.
- [68] H. Wang, H. Lu, X. Song, X. Yan, X. Liu, and Z. Nie, “Corrosion resistance enhancement of WC cermet coating by carbides alloying,” *Corros. Sci.*, vol. 147, no. November 2018, pp. 372–383, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.11.028.
- [69] J. Liu, X. Bai, T. Chen, and C. Yuan, “Effects of cobalt content on the microstructure, mechanical properties and cavitation erosion resistance of HVOF sprayed coatings,” *Coatings*, vol. 9, no. 9, 2019, doi: 10.3390/coatings9090534.
- [70] H. Wang, Y. Li, M. Gee, H. Zhang, X. Liu, and X. Song, “Sliding wear resistance enhancement by controlling W2C precipitation in HVOF sprayed WC-based cermet coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 387, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125533.
- [71] D. A. L. Quiros, “Efecto del acabado superficial sobre la resistencia adhesivo de recubrimientos aplicados por aspersion termica,” Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas, 2017.
- [72] A. Agüero *et al.*, “HVOF-deposited WCCoCr as replacement for hard Cr in landing gear actuators,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 6, pp. 1292–1309, 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9686-1.
- [73] R. K. Kumar, M. Kamaraj, S. Seetharamu, T. Pramod, and P. Sampathkumaran, “Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVOF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no.

- 6, pp. 1217–1230, 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0427-3.
- [74] S. E. Hankey, “Cavitation erosion of WC-Co.,” University of Cape Town ,Faculty of Engineering & the Built Environment, 1987.
- [75] C. Correa Hernández, “RELACIÓN ENTRE RESISTENCIA A CAVITACIÓN Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y MECÁNICAS DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS PARA APLICACIONES EN TURBINAS HIDRÁULICAS,” 2009.
- [76] M. Szala, D. Chocyk, A. Skic, M. Kamiński, W. Macek, and M. Turek, “Effect of nitrogen ion implantation on the cavitation erosion resistance and cobalt-based solid solution phase transformations of HIPed stellite 6,” *Materials (Basel)*., vol. 14, no. 9, 2021, doi: 10.3390/ma14092324.
- [77] M. Duraiselvam, R. Galun, V. Wesling, B. L. Mordike, R. Reiter, and J. Oligmüller, “Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4. pp. 1289–1295, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.054.
- [78] G. Gao and Z. Zhang, “Cavitation erosion mechanism of 2Cr13 stainless steel,” *Wear*, vol. 488–489, no. September 2021, p. 204137, 2022, doi: 10.1016/j.wear.2021.204137.
- [79] M. Gallego, S. C. Chávez, J. de la Roche, and A. Toro, “Effect of heat treatment on the wet abrasion resistance of WC-10Co4Cr coatings deposited onto stainless steel by HVOF,” *Tribol. - Mater. Surfaces Interfaces*, 2021, doi: 10.1080/17515831.2021.1938869.