

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

# THESE

*présentée par*

**JOSE GREGORIO LA BARBERA SOSA**

*pour l'obtention du*

**TITRE DE DOCTEUR EN MECANIQUE**

*intitulée*

---

**COMPORTEMENT EN FATIGUE D'UN ACIER SAE 1045  
REVÊTU DE COLMONOY 88 DÉPOSÉ PAR HVOF: EFFET DE  
LA DISTANCE DE PROJECTION**

---

Soutenue le 1 décembre 2008 devant le jury d'examen :

- Directeurs de Thèse:** Jacky LESAGE, Professeur, Université de Lille I  
Eli Saúl PUCHI-CABRERA, Professeur, Université Centrale du Venezuela  
Caracas
- Co-encadrant :** Didier CHICOT, Professeur, Université de Lille I
- Rapporteurs:** Mariana H. STAIA, Professeur, Université Centrale du Venezuela Caracas  
Edoardo BEMPORAD, Professeur, Université de Rome "Roma Tre" Italie
- Membres:** Eric LE BOURHIS, Professeur, Université de Poitiers  
Manuel MARTINEZ, Professeur, Université Centrale du Venezuela Caracas  
Ana RIVAS, Professeur, Université Simon Bolívar Venezuela

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**JOSÉ GREGORIO LA BARBERA SOSA**

**Trabajo de Tesis Doctoral presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela para optar al Título de  
*Doctor en Ciencias de la Ingeniería***

---

**COMPORTAMIENTO A LA FATIGA DEL ACERO SAE 1045  
RECUBIERTO CON COLMONOY 88 DEPOSITADO POR  
TERMORROCIADO HVOF: Efecto de la Distancia de Rociado**

---

Defensa realizada el 1 de diciembre de 2008 en presencia del jurado examinador:

- Directores de Tesis:** Jacky LESAGE, Profesor, Universidad de Lille I  
Eli Saúl PUCHI-CABRERA, Profesor, Universidad Central de Venezuela  
Caracas
- Co-tutor:** Didier CHICOT, Profesor, Universidad de Lille I
- Reporteros:** Mariana H. STAIA, Profesor, Universidad Central de Venezuela Caracas  
Edoardo BEMPORAD, Profesor, Universidad de Roma "Roma Tre" Italia
- Miembros:** Eric LE BOURHIS, Profesor, Universidad de Poitiers  
Manuel MARTINEZ, Profesor, Universidad Central de Venezuela Caracas  
Ana RIVAS, Profesora, Universidad Simon Bolívar Venezuela

***Titre en français :***

COMPORTEMENT EN FATIGUE D'UN ACIER SAE 1045 REVÊTU DE COLMONOY 88 DÉPOSÉ PAR HVOF: EFFET DE LA DISTANCE DE PROJECTION..000

***Résumé :***

L'influence de la distance de projection sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage Colmonoy déposé par HVOF sur un acier SAE 1045 a été étudiée de manière systématique. La distance de projection varie entre 380 et 470 mm et les revêtements sont étudiés sur la surface et dans une section droite. L'analyse microstructurale est réalisée par MEB et par analyse d'images. Les différentes phases présentes dans le revêtement sont identifiées par diffraction des rayons X. Les contraintes résiduelles de surface sont déterminées par diffraction X en utilisant la méthode des  $\sin^2\psi$ , l'analyse étant menée sur la famille de plans {311} de la phase du Nickel à environ  $2\theta \sim 93.2^\circ$ . Les propriétés mécaniques des revêtements et des systèmes substrat/revêtement sont évaluées au moyen d'essais statiques et dynamiques. La dureté et le module d'élasticité des revêtements sont déterminés par nano-indentation utilisant un indenteur Berkovich et la méthode proposée par Oliver et Pharr. Les limites élastiques des revêtements sont aussi estimées à partir des courbes de chargement suivant la méthodologie de Zeng et Chiu en utilisant un indenteur bille et les équations de Hertz. Les propriétés mécaniques des systèmes substrat/revêtement sont déterminées par des essais de traction et de fatigue-corrosion sur des éprouvettes cylindriques. Les essais de fatigue corrosion ont été réalisés en flexion-rotation à une fréquence de 50 Hz dans une gamme de contraintes appliquées alternées entre 250 et 420 MPa, ceci dans une solution de NaCl à 3%. Les essais de fatigue-corrosion ont été conduits en utilisant des éprouvettes revêtues de chrome dur.

***English title:***

FATIGUE BEHAVIOR OF A SAE 1045 STEEL COATED WITH COLMONOY 88 DEPOSITED BY HVOF THERMAL SPRAYING: EFFECT OF SPRAYING DISTANCE.

***Abstract:***

The influence of the spraying distance on the microstructure and mechanical properties of a Colmonoy 88 alloy deposited by means of HVOF thermal spraying onto a SAE 1045 steel substrate has been investigated in a systematic manner. The spraying distance varied between 380-470 mm and the deposits were evaluated both on their surface and cross section. The microstructural study was conducted by means of SEM and image analysis techniques. The different phases present in the deposits were identified by means of XRD. The surface residual stresses of the coatings were also determined employing the  $\sin^2\psi$  method, the analysis being conducted on the (311) plane of the Ni phase, at  $2\theta \sim 93.2^\circ$ . The mechanical properties of the coatings and substrate-coating systems were evaluated by means of static and dynamic mechanical tests of a different nature. Hardness and elastic modulus of the coatings were determined by means of instrumented indentation employing a Berkovich indenter and the methodology earlier proposed by Oliver and Pharr. The yield strength of the coatings was also estimated from the above curves following the methodology suggested by Zeng and Chiu, as well as from spherical indentation tests and the Hertz equations commonly used in contact mechanics. The mechanical properties of the substrate-coating system were evaluated by means of tensile and corrosion-fatigue tests employing cylindrical samples. Corrosion-fatigue tests were carried out under rotating-bending conditions at a frequency of 50 Hz, in the range of alternating stresses of 250-420 MPa, employing a of 3 wt% NaCl solution. Corrosion-fatigue tests were conducted employing steel samples coated with hard Cr.

Le présent travail a pour but de déterminer d'une manière systématique l'influence de la distance de recouvrement sur la qualité des revêtements fabriqués en utilisant la technique de projection thermique HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Le couple substrat – revêtement de cette étude est l'acier SAE 1045 comme matériau du substrat et un alliage à base de nickel, appelé commercialement Colmonoy 88, comme revêtement. Les distances de projection employées dans cette recherche sont de 380, 425 et 470 mm. La qualité des revêtements est étudiée aux moyens d'une caractérisation microstructurale et d'une analyse mécanique, autant dans la section transversale des matériaux revêtus que la surface des revêtements.

L'étude microstructurale a été menée à bien en utilisant un Microscope Électronique à Balayé (MEB) couplé avec une analyse d'images, afin de quantifier la fraction volumique des particules non fondues et la porosité apparente que présente ce type de revêtements. De même, on a identifié les différentes phases présentes dans les revêtements au moyen d'études par Diffraction de Rayons X (DRX).

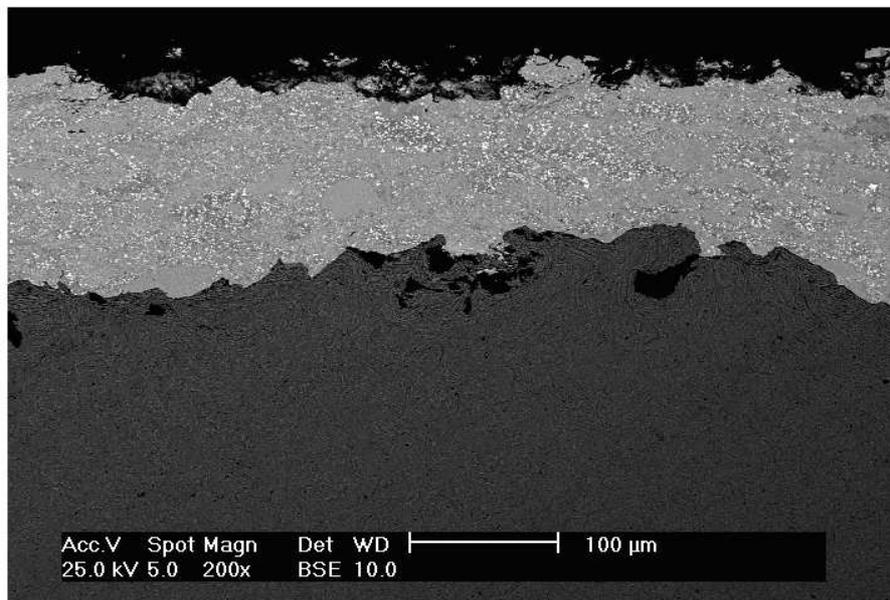
D'autre part, le comportement mécanique des revêtements et du couple substrat-revêtement a été réalisée via l'étude des propriétés statiques et dynamiques. De cette manière, la dureté instrumentée et le module d'élasticité apparent des revêtements ont été déterminée en suivant les méthodologies proposées par Joslin et Oliver (1990) et Oliver et Pharr (1992, 2004) respectivement. Pour cela, nous avons utilisé l'indentation instrumentée qui permettent d'enregistrer la variation de la charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration utilisant pour le domaine de la nanoindentation un indenteur de type Berkovich. La résistance mécanique des revêtements a été déterminée à partir des données de charge-décharge en utilisant la méthode proposée par Zeng et Chiu (2001). Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par indentation sphérique puis l'application des équations de Hertz développées pour la mécanique du contact.

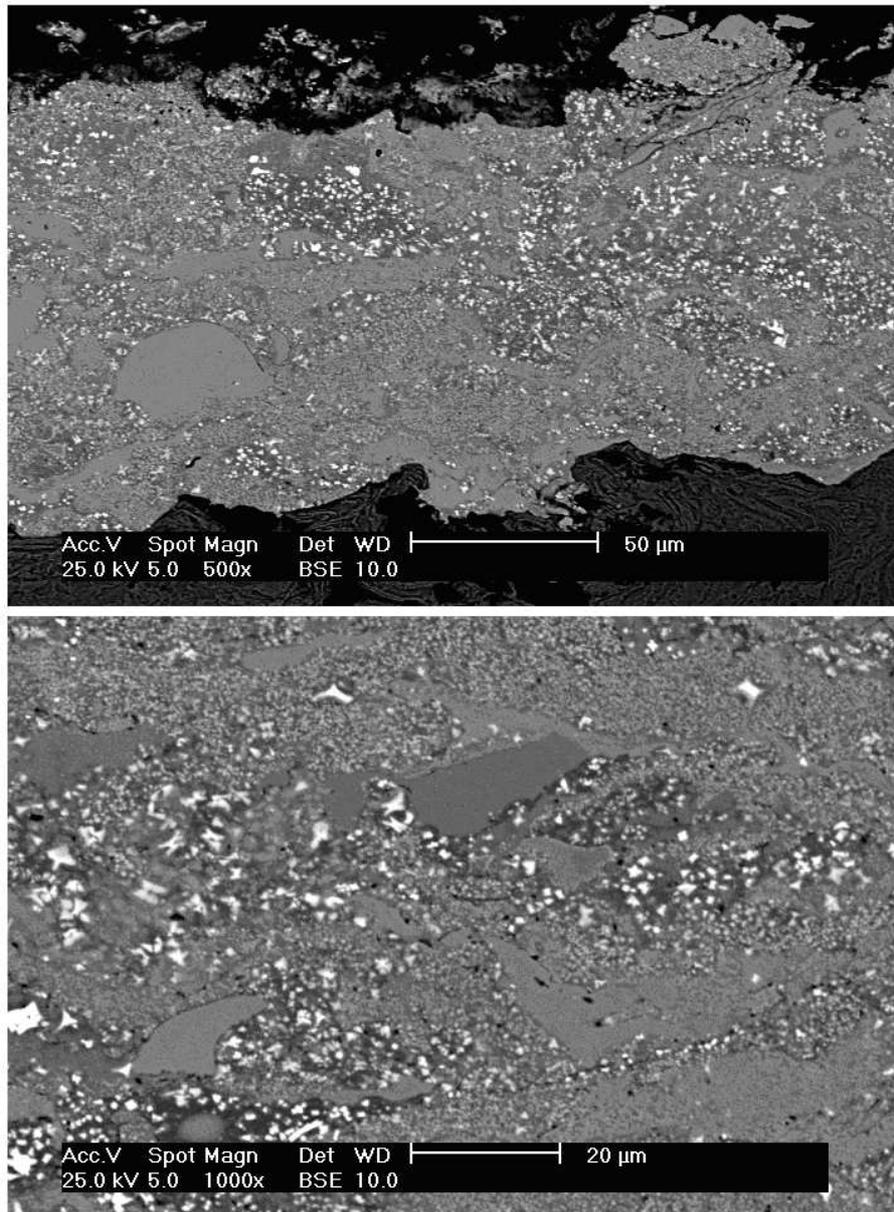
Quant à l'étude du comportement mécanique du couple substrat – revêtement, nous avons réalisé des essais de traction et de fatigue-corrosion sur les éprouvettes cylindriques. Les essais de traction uniaxial ont été menés à bien avec une machine universelle d'essais en employant une vitesse de traction de 2 mm/min, tandis que les essais de fatigue-corrosion ont été effectués avec une machine de flexion rotative ( $R = -1$ ) à une fréquence de 50 Hz, en appliquant des efforts alternés maximaux de 250, 300, 358 et 420 MPa qui correspondent à 27, 33, 39 et 46% de la

résistance mécanique du matériau de base. Pour le comportement en fatigue – corrosion, nous avons utilisé une solution saline de NaCl à 3% en poids. De manière à comparer les résultats, on a aussi effectué des essais de fatigue-corrosion avec quelques échantillons d'acier sans et avec un revêtement de chrome dur. Enfin, nous avons déterminé les contraintes résiduelles présentes en surface des revêtements en employant la méthode du  $\sin^2\Psi$  appliquée à la diffraction des rayons X

Finalement, cette recherche a permis de réaliser une contribution significative à la connaissance du comportement mécanique des revêtements projetés thermiquement en établissant quelques corrélations entre la distance de projection et les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques du revêtement.

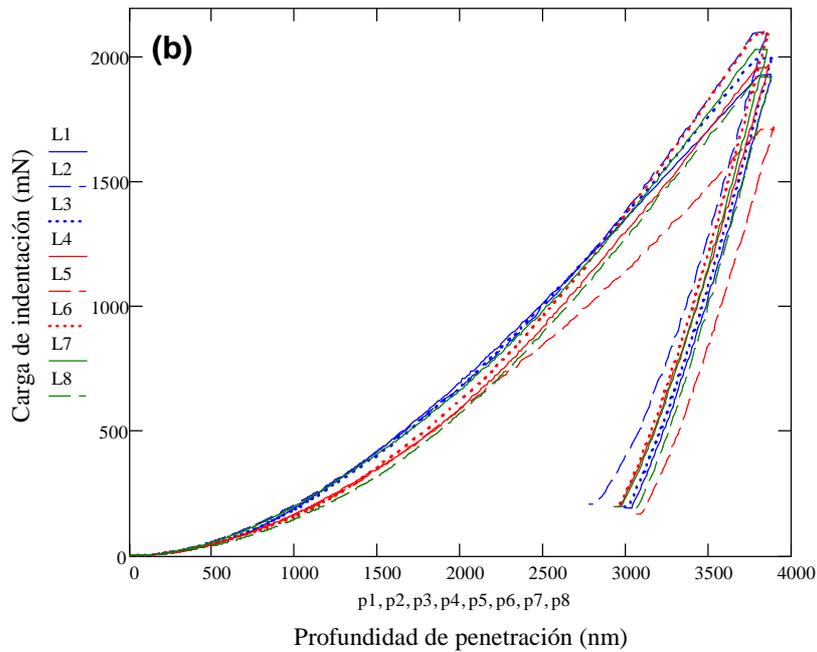
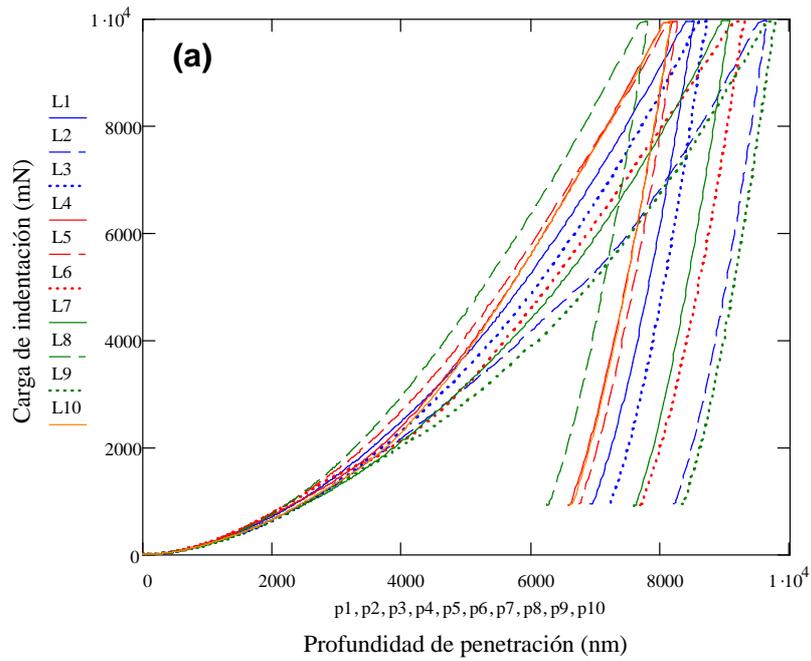
D'abord, nous avons mis en évidence que la microstructure des revêtements a une influence très importante sur ses propriétés mécaniques, lesquelles sont toutefois difficiles à prédire de manière précise étant donné leur hétérogénéité. L'analyse microstructurale a, quant à elle, montré une augmentation substantielle de la fraction volumique des particules non fondues avec l'accroissement de la distance de projection. Les particules non fondues conduisent à une diminution apparente de la cohésion entre les lamelles ce qui entraîne une plus grande microfissuration interlamellaire et à une diminution du module élastique apparent des revêtements.





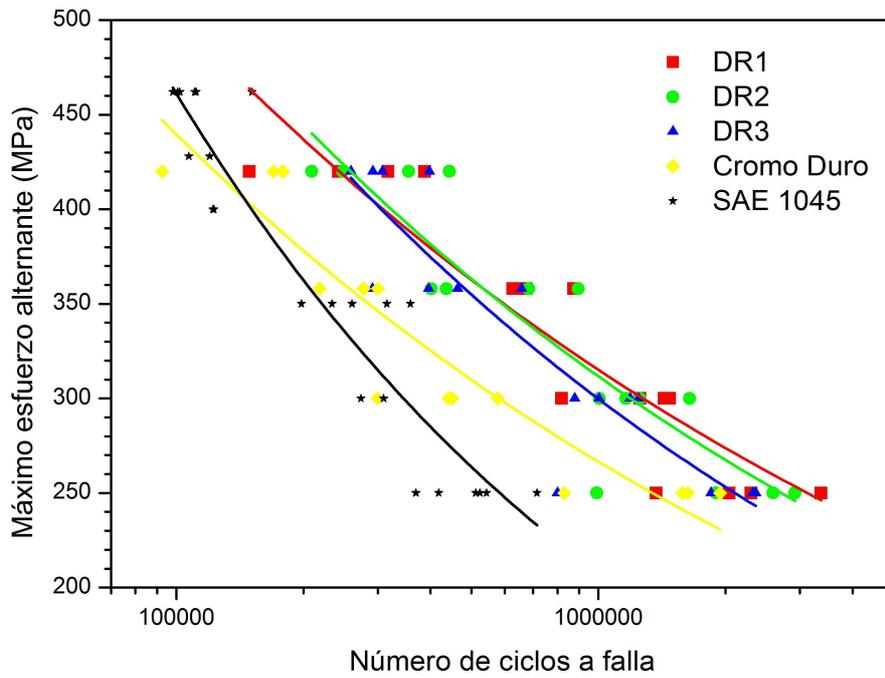
**Photographies obtenues par MEB dans la section transversale des éprouvettes revêtues dans la condition DR1. Particules d'alumine observées à différents grossissements.**

De même, nous avons trouvé que les valeurs de dureté instrumentée et du module d'élasticité apparent montrent un comportement anisotrope, étant donné que ces propriétés varient de manière plus significative dans la section transversale qu'à la surface des revêtements. De plus, la résistance mécanique prédite et obtenue sont très semblables entre-elles pour toutes les conditions.



**Courbes de charge en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur Berkovich pour le revêtement déposé à une distance de 470 mm. (a) Section Transversale et (b) Surface du revêtement.**

Finalement, les résultats des essais de fatigue indiquent que les distances de projection dans l'intervalle de 380 à 470 mm n'ont apparemment aucune influence sur la résistance à fatigue-corrosion du couple substrat-revêtement. Toutefois, dans le cas du revêtement de Colmonoy 88, on observe une augmentation significative de la durée de vie en fatigue-corrosion dans l'intervalle de contraintes alternées étudiées en comparaison avec le substrat sans revêtement et le substrat recouvert de chrome dur.



## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b>	<b>28</b>
<b>II.1. Proyección térmica supersónica (HVOF)</b>	<b>28</b>
II.1.1. Microestructura de los recubrimientos proyectados térmicamente	30
II.1.2. Mecanismo de enlace substrato-recubrimiento [Knotek 2000]	32
II.1.3. Efecto de los parámetros de rociado sobre la constitución de los recubrimientos	33
II.1.4. Recubrimientos metálicos y aleaciones [Knotek 2000]	38
<b>II.2. Propiedades mecánicas de los recubrimientos proyectados térmicamente</b>	<b>40</b>
II.2.1. Evaluación de la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos	40
II.2.2. Determinación de las propiedades plásticas	46
II.2.2.1. Ecuaciones de Hertz e indentación esférica	46
II.2.2.2. Predicción de la resistencia a la fluencia a partir de ensayos de indentación instrumentados	53
II.2.3. Fatiga de los sistemas recubiertos por HVOF	58
II.2.4. Esfuerzos residuales en los recubrimientos	64
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
<b>III.1. Sistema recubierto</b>	<b>69</b>
III.1.1. Material base	69
III.1.2. Polvos a depositar	69
III.1.3. Condiciones de deposición y recubrimientos obtenidos	59
<b>III.2. Caracterización microestructural de los polvos y los recubrimientos en la condición de “depositadas” y pulidas</b>	<b>71</b>
<b>III.3. Evaluación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos</b>	<b>72</b>
III.3.1. Ensayos de indentación convencionales e instrumentados	72
III.3.1.1. Dureza y Módulo de elasticidad aparente	72
III.3.1.2. Predicción de la resistencia a la fluencia. Método de Zeng y Chiu (2001)	73
III.3.1.3. Estimación de la resistencia a la fluencia. Ensayos de indentación esférica	73
III.3.2. Esfuerzos residuales	74
<b>III.4. Evaluación de las propiedades mecánicas de los conjuntos substrato-recubrimiento</b>	<b>75</b>
III.4.1. Ensayos de tracción	76
III.4.2. Ensayos de Fatiga-Corrosión	77
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>79</b>
<b>IV.1. Características de los polvos a depositar de Colmonoy 88</b>	<b>79</b>
<b>IV.2. Características superficiales de las muestras recubiertas en condición de “depositadas”</b>	<b>79</b>

<b>IV.3. Características microestructurales y difracción de rayos x de los recubrimientos</b>	<b>83</b>
<b>IV.4. Caracterización mecánica del acero y los recubrimientos</b>	<b>93</b>
<b>IV.4.1. Dureza y módulo de elasticidad aparente del acero SAE 1045</b>	<b>93</b>
<b>IV.4.2. Dureza y módulo de elasticidad aparente de los recubrimientos</b>	<b>98</b>
<b>IV.4.3. Predicción del esfuerzo de fluencia haciendo uso de los ensayos de indentación instrumentados</b>	<b>117</b>
<b>IV.4.4. Estimación de la resistencia a la fluencia de los recubrimientos a través de los ensayos con indentación esférica</b>	<b>126</b>
<b>IV.4.5. Esfuerzos residuales de los recubrimientos</b>	<b>133</b>
<b>IV.5. Evaluación de las propiedades mecánicas de los conjuntos substrato-recubrimiento</b>	<b>135</b>
<b>IV.5.1. Desempeño mecánico en tracción uniaxial de los conjuntos substrato-recubrimiento</b>	<b>136</b>
<b>IV.5.2. Desempeño a fatiga-corrosión de los conjuntos substrato-recubrimiento</b>	<b>140</b>
<b>IV.5.3. Evaluación de las superficies de fractura de las probetas sometidas a fatiga-corrosión a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</b>	<b>149</b>
<b><i>CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i></b>	<b><i>182</i></b>
<b><i>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES</i></b>	<b><i>208</i></b>
<b><i>CAPÍTULO VII. RECOMENDACIONES</i></b>	<b><i>212</i></b>
<b><i>CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b>	<b><i>213</i></b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla II.1. Diferentes procesos de proyección térmica.	28
Tabla II.2. Aleaciones duras para protección contra el desgaste.	39
Tabla III.1. Composición química nominal del acero SAE 1045 (% peso).	69
Tabla III.2. Composición química nominal de los polvos base níquel, Colmonoy 88 (% peso).	69
Tabla III.3. Características de la pistola y parámetros de deposición de los polvos.	70
Tabla IV.1. Valores de los indicadores de rugosidad en las muestras planas (discos) en condición de “depositadas”, obtenidos a partir de la técnica de perfilometría óptica.	81
Tabla IV.2. Porcentaje de aumento relativo de los indicadores de rugosidad para las DR2 y DR3 respecto a la DR1.	82
Tabla IV.3. Microanálisis químico de elementos por dispersión en energía de rayos X realizado sobre la superficie general de las muestras (% en peso).	85
Tabla IV.4. Microanálisis químico de elementos por dispersión en energía de rayos X en diferentes regiones de la matriz y partículas de segunda fase (% en peso).	93
Tabla IV.5. Valores promedio de la carga máxima aplicada ( $P_{max}$ ), profundidad máxima de indentación ( $h_{max}$ ), los parámetros ( $h_f$ , $\alpha$ y $m$ ) involucrados en la expresión (II.4) y la relación $h_f/h_{max}$ , para el acero.	95
Tabla IV.6. Índice de Meyer y dureza instrumentada y módulo elástico aparente independiente de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.	96
Tabla IV.7. Valores promedio de la carga máxima aplicada ( $P_{max}$ ), profundidad máxima de indentación ( $h_{max}$ ), los parámetros ( $h_f$ , $\alpha$ y $m$ ) involucrados en la expresión (II.4) y la relación $h_f/h_{max}$ , para los recubrimientos.	99
Tabla IV.8. Índice de Meyer y dureza instrumentada y módulo elástico aparente independiente de la profundidad de penetración en los recubrimientos.	103
Tabla IV.9. Parámetros elásticos y plásticos determinados a partir del método propuesto por Zeng y Chiu (2001).	121
Tabla IV.10. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para el acero SAE 1045.	127
Tabla IV.11. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para el acero SAE 4340.	128
Tabla IV.12. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR1.	131

Tabla IV.13. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR2.	131
Tabla IV.14. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR3.	132
Tabla IV.15. Resultados de los esfuerzos residuales en los recubrimientos proyectados térmicamente de Colmonoy 88.	134
Tabla IV.16. Valores de los indicadores de rugosidad en las muestras cilíndricas en condición de “depositadas” obtenidos a partir de la técnica de perfilometría óptica.	136
Tabla IV.17. Valores promedio de las propiedades mecánicas estáticas obtenidas a partir de los ensayos de tracción uniaxial para el acero SAE 1045 y las probetas recubiertas.	137
Tabla IV.18. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR1.	141
Tabla IV.19. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR2.	141
Tabla IV.20. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR3.	142
Tabla IV.21. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas en la condición de “depositadas” DR1-SP.	143
Tabla IV.22. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas en la condición de “depositadas” DR3-SP.	143
Tabla IV.23. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras del material base sin recubrir, acero SAE 1045.	147
Tabla IV.24. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas con cromo duro.	147
Tabla IV.25. Valores promedio del número de ciclos a falla por cada nivel de esfuerzo alternante aplicado, para cada uno de los conjuntos substrato-recubrimiento y el material base ensayados a fatiga-corrosión.	148
Tabla IV.26. Parámetros $A$ y $m$ involucrados en la ecuación de Basquin para las diferentes condiciones evaluadas a fatiga-corrosión.	148
Tabla IV.27. % de aumento en la vida a la fatiga-corrosión en función del máximo esfuerzo alternante aplicado para las muestras termorrociadas y electrodepositadas.	149

## LISTA DE FIGURAS

Figura II.1. Ilustración esquemática del diseño de las pistolas de HVOF. (a) Sistemas de primera generación (HVOGF). (b) Sistemas de segunda generación (HVOLF).	30
Figura II.2. Ilustración esquemática de la microestructura de un recubrimiento termorociado [Smith 1992].	31
Figura II.3. Variación de la resistencia adhesiva de un recubrimiento de Ni (tamaño de partículas entre 10 y 44 $\mu\text{m}$ ) en función de la temperatura del sustrato (acero inoxidable AISI 304).	35
Figura II.4. Sección transversal de los recubrimientos de Ti rociados con un proceso HVOF modificado con una cámara de mezclado en la cual se suministraron diferentes caudales de nitrógeno. (a) 0,5, (b) 1.0 y (c) 2.0 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . La distancia de rociado fue de 280 mm.	37
Figura II.5. Recubrimientos de Ti proyectados por el proceso modificado de rociado por HVOF con la introducción de la cámara de mezclado. (a) Distribución del tamaño de poro de los recubrimientos, donde R y D son los caudales de nitrógeno ( $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y las distancias de rociado (mm), respectivamente. (b) Contenido de oxígeno presente en los depósitos.	38
Figura II.6. Curva típica de un ciclo de carga y descarga de indentación.	40
Figura II.7. (a) Perfil del patrón de deformación elasto-plástico a carga máxima y después de la descarga.	44
Figura II.8. Dos esferas en contacto. (a) Dos esferas en contacto soportando una fuerza $P$ . (b) El esfuerzo de contacto tiene una distribución elíptica a través del contacto en una zona de diámetro $2a$ .	47
Figura II.9. Magnitud de las componentes de esfuerzo debajo de la superficie como una función de la presión máxima de contacto entre las esferas.	49
Figura II.10. (a) Deformación elástica de una superficie plana por una esfera: el área de contacto $A$ es proporcional a $P^{2/3}$ y la presión media $p_m$ es proporcional a $P^{1/3}$ . (b) Distribución de presiones sobre el círculo de contacto cuando una superficie plana es deformada elásticamente por una esfera [Tabor 1951].	50
Figura II.11. Deformación elástica de una superficie plana por una esfera, mostrando el esfuerzo de corte máximo en el volumen del material debajo de la superficie deformada. El esfuerzo de corte máximo ocurre debajo del centro del círculo de contacto y tiene un valor de aproximadamente $0,47p_m$ . La deformación plástica ocurrirá primero en este punto cuando el esfuerzo de corte sea igual a $0,5Y$ , es decir cuando $p_m \approx 1,1Y$ [Tabor 1951].	51
Figura II.12. Deformación plástica de un metal idealmente plástico por un indentador esférico [Tabor 1951].	51

Figura II.13. Curva característica de presión-carga de un metal idealmente plástico deformado por un indentador esférico: $AO$ = deformación elástica, $L$ = inicio de la deformación plástica donde $p_m \approx 1,1Y$ , $MN$ = región completamente plástica donde $p_m \approx 3Y$ [Tabor 1951].	52
Figura II.14. Número de ciclos a falla en función del esfuerzo alternante aplicado para las diferentes condiciones ensayadas en el sistema sustrato-recubrimiento, acero SAE1045-Colmonoy 88.	64
Figura III.1. Modelo elástico de esfuerzo plano, donde $\sigma_1$ , $\sigma_2$ y $\sigma_3$ son los esfuerzos principales, $L_1$ , $L_2$ y $L_3$ son los ejes del sistema de coordenadas del ensayo.	75
Figura III.2. Geometría y dimensiones de las probetas sometidas a los ensayos de tracción, medidas dadas en mm.	76
Figura III.3. Geometría y dimensiones de las probetas sometidas a los ensayos de corrosión-fatiga, medidas dadas en mm.	78
Figura IV.1. Fotomicrografías obtenidas por MEB de los polvos iniciales de Colmonoy 88. (a) Vista general de las partículas, aumento 100X. (b) Detalle de la región señalada dentro del ovalo en la Figura (a), aumento 500X.	81
Figura IV.2. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Colmonoy 88.	81
Figura IV.3. Fotomicrografías obtenidas por MEB de las superficies en condición de “depositadas” de los recubrimientos de Colmonoy 88 proyectados sobre el acero SAE 1045 a través de la técnica de HVOF empleando las distancias de rociado de: (a) 380, (b) 425 y (c) 470 mm.	82
Figura IV.4. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR1. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.	86
Figura IV.5. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR2. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.	87
Figura IV.6. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR3. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Grieta (G), Aumento 1000X.	88
Figura IV.7. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR1. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Detalle de la región B en la Figura (a), Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.	89
Figura IV.8. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR2. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Detalle de la región B en la Figura (a), Aumento 500X. (c) Grieta interlamelar (GI), Aumento 1000X.	90

Figura IV.9. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR3. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Grieta interlamelar (GI), Aumento 500X. (c) Detalle de la región B en la Figura (b), Aumento 1000X.	91
Figura IV.10. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas mostrando las características de la intercara substrato-recubrimiento para las condiciones de deposición: (a) DR1, (b) DR2, (c) DR3.	92
Figura IV.11. Patrones de difracción de rayos x de los recubrimientos obtenidos empleando las condiciones de deposición DR1, DR2 y DR3.	93
Figura IV.12. Curvas de carga vs. profundidad de indentación obtenidas para el acero SAE 1045.	95
Figura IV.13. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.	96
Figura IV.14. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.	96
Figura IV.15. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	97
Figura IV.16. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	97
Figura IV.17. Imágenes topográficas, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la superficie del acero SAE 1045 con una carga aplicada de $\sim 1724$ mN. (a) Vista 2D, (b) Vista 3D y (c) Perfil de la superficie.	98
Figura IV.18. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.	100
Figura IV.19. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.	101
Figura IV.20. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.	102
Figura IV.21. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.	104
Figura IV.22. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.	105
Figura IV.23. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.	106

Figura IV.24. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.	107
Figura IV.25. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.	108
Figura IV.26. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.	109
Figura IV.27. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR1. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	111
Figura IV.28. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR2. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	112
Figura IV.29. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR3. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	113
Figura IV.30. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR1. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	114
Figura IV.31. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR2. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	115
Figura IV.32. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR3. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	116
Figura IV.33. Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR1. (a) ST y (b) SUP.	118
Figura IV.34. Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR2. (a) ST y (b) SUP.	119

Figura IV.35. Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR3. (a) ST y (b) SUP.	120
Figura IV.36. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.	122
Figura IV.37. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR1. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.	123
Figura IV.38. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR2. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.	124
Figura IV.39. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR3. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.	125
Figura IV.40. Perfil de la huella residual generada sobre el acero SAE 1045 al aplicar una carga de 5 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.	127
Figura IV.41. Perfil de la huella residual generada sobre el acero SAE 4340 al aplicar una carga de 6 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.	128
Figura IV.42. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie en el acero SAE 1045.	129
Figura IV.43. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie en el acero SAE 4340.	129
Figura IV.44. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR1 al aplicar una carga de 70N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.	130
Figura IV.45. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR2, al aplicar una carga de 50 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.	130
Figura IV.46. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR3 al aplicar una carga de 60 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.	131
Figura IV.47. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR1.	132
Figura IV.48. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR2.	133
Figura IV.49. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR3.	133
Figura IV.50. Gráfico del espaciado cristalino en función del $\sin^2\psi$ para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR1.	134

Figura IV.51. Gráfico del espaciado cristalino en función del $\text{sen}^2\psi$ para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR2.	135
Figura IV.52. Gráfico del espaciado cristalino en función del $\text{sen}^2\psi$ para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR3.	135
Figura IV.53. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre el material base.	138
Figura IV.54. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR1.	138
Figura IV.55. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR2.	139
Figura IV.56. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR3.	139
Figura IV.57. Fotomicrografías de las diferentes muestras recubiertas ensayadas a tracción uniaxial, mostrando el agrietamiento circunferencial y delaminación del depósito de Colmonoy 88. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3.	140
Figura IV.58. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado para todos los recubrimientos termorrociados.	142
Figura IV.59. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curva de Wöhler, para las muestras recubiertas en la condición DR1. DR1-SP representa los ensayos realizados sobre las mismas muestras en condición de “depositadas” o sin pulir.	144
Figura IV.60. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curva de Wöhler, para las muestras recubiertas en la condición DR3. DR3-SP representa los ensayos realizados sobre las mismas muestras en condición de “depositadas” o sin pulir.	144
Figura IV.61. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curvas de Wöhler, para las muestras recubiertas por termorrociado y cromo duro y material base sin recubrir.	148
Figura IV.62. Cambio del porcentaje de aumento en la vida a la fatiga-corrosión en función del máximo esfuerzo alternante para las muestras recubiertas con Colmonoy 88 y las muestras recubiertas con cromo duro.	149
Figura IV. 63. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1. $\sigma_a = 420$ MPa y $N_f = 387.500$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica el sentido de avance de la grieta (SAG) en el acero sugerido por las marcas de fractura, la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE).	154

- Figura IV.64. (a) y (b) Detalles a mayores aumentos de la zona de inicio (O2) mostrada en la Figura anterior. (c) Fotomicrografía en el modo de electrones retrodispersados (BSE) en la que se aprecia la ausencia de recubrimiento (AR) y productos de corrosión (PC). (d) Aparentes estriaciones de fatiga (EF) encontradas en el recubrimiento cerca de la intercara substrato-recubrimiento, su ubicación está señalada en la Figura (b). 155
- Figura IV.65. Vista lateral de la pared del recubrimiento correspondiente a la probeta de la Figura anterior. (a) y (b) No se observan grietas pero sí defectos superficiales (DS). (c), (d) y (f) Detalles a mayor aumento de los defectos superficiales señalados en la Figura (a). 156
- Figura IV.66. Fotomicrografías de la sección longitudinal de la probeta presentada en la Figura anterior. (a) Vista general en la que se muestran: delaminación significativa del recubrimiento (D), grietas en el depósito (GR), extenso agrietamiento del substrato (GS) y presencia de partículas de alúmina embebidas en la superficie del substrato el cual ha sido significativamente deformado durante el proceso de granallado. (b) Detalle del recubrimiento agrietado identificado como (GR1) en la Figura (a) con un espesor aproximado  $t = 70 \mu\text{m}$ . (c) y (d) Detalle de la zona adyacente a la intercara donde se propaga una grieta en el substrato señalada como (GS3) en la Figura (a) mostrando la intercara agrietada, partículas de alúmina (PA) y substrato deformado una extensión aproximada de  $20 \mu\text{m}$ . 157
- Figura IV. 67. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1.  $\sigma_a = 250 \text{ MPa}$  y  $N_f = 3.369.200$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). Se aprecia una superficie de fractura más plana en comparación con la probeta ensayada a mayor esfuerzo alternante. La zona de fractura dúctil (ZFD) está desplazada hacia la periferia. 158
- Figura IV.68. (a) Fotomicrografía que muestra un detalle de la periferia de la superficie de fractura tanto del recubrimiento como del substrato indicada como (O) en la Figura anterior. Se observan marcas radiales que sugieren el sentido de avance de la grieta (SAG). También existe evidencia de grietas secundarias (GSE) en la intercara y el substrato. (b) Detalle de la Figura (a) en la región señalada como (GSE2), (c) Detalle de la superficie fractura del recubrimiento (SFR) mostrada en la Figura (b), las flechas señalan el sentido de avance de la grieta a través del recubrimiento según lo sugieren las líneas de fractura (b). (d) Posibles estriaciones de fatiga encontradas en el recubrimiento, cerca de la intercara en la región (EF) de la Figura (c). 159
- Figura IV.69. (a) y (b) Pared lateral del recubrimiento correspondiente a la probeta mostrada en la Figura IV.67 y 68. El recubrimiento ha conservado su integridad. 159
- Figura IV.70. (a) Vista general de un corte longitudinal correspondiente a la probeta mostrada en las Figuras IV.67-69. Existen múltiples grietas primarias en el substrato (GS) originadas en la intercara aguda e irregular la cual presenta partículas de alúmina. También ocurre delaminación parcial del depósito (D). (b) y (c) Detalles de la intercara y la grieta identificada como (GS4) en la Figura (a). (d) Detalle de la intercara indicada como (I) en la Figura (a), substrato deformado en una extensión aproximada de  $20 \mu\text{m}$ . 160

- Figura IV. 71. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR2.  $\sigma_a = 420$  MPa,  $N_f = 335.000$ . Se observan múltiples inicios de grieta (O), escalones de clivaje (EC), una zona de fractura dúctil (ZFD) ubicada relativamente hacia el centro de la probeta y grietas secundarias tanto en el substrato (GSE1) como a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE2). 161
- Figura IV.72. (a) Fotomicrografías que muestra un detalle de la periferia de la superficie de fractura (O) mostrada en la Figura IV.71. Se observan varios escalones de clivaje (EC) en una región reducida. (b) y (c) Mayor aumento de un escalón de clivaje y algunas líneas de fractura presentes en el recubrimiento. 162
- Figura IV.73. (a) y (b) Pared lateral del recubrimiento de la probeta estudiada en las Figuras IV.71 y 72. La grieta se propaga circunferencialmente a través de defectos superficiales, la matriz de Ni y las regiones ricas en partículas de segunda fase. 162
- Figura IV.74. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la condición DR2 ensayada al mayor esfuerzo alternante, en la que aparentemente no existe delaminación. Las fotomicrografías (b) y (c) son un detalle de la región demarcada en la Figura (a) como (GR y GS). En esta zona se observa una grieta que avanza a través de una partícula no fundida (PS), la intercara se encuentra relativamente delaminada (D) y las grietas en el material base están cerca de las partículas de alúmina alojadas subsuperficialmente. 163
- Figura IV. 75. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR2.  $\sigma_a = 250$  MPa,  $N_f = 2.595.200$ . Se observan múltiples escalones de clivaje, una superficie relativamente lisa y la zona de fractura dúctil (ZFD). La región señalada con la letra (O) corresponde a uno de los posibles inicios de grieta. 164
- Figura IV.76. (a) y (b) Fotomicrografías que muestran en detalle la zona indicada con la letra (O) en la Figura anterior. Se encuentran varios escalones de clivaje y grietas secundarias (GSE). 164
- Figura IV.77. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la DR2 y ensayado al mayor esfuerzo alternante. (a) Se presentan dos grietas circunferenciales. (b) El defecto superficial pudiera asociarse a una partícula no fundida que se ha desprendido por el avance de la grieta. (c) y (d) Se aprecia que la grieta superficial avanza de manera tortuosa por la matriz de Ni y a través de las regiones ricas en partículas de segunda fase. 165
- Figura IV.78. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la condición DR2 ensayada al menor esfuerzo alternante, en la que se aprecia delaminación parcial (D) y varias grietas en el substrato. La fotomicrografía (b) corresponde a un detalle de la zona (GR y GS) señalada en la Figura (a) en la que se aprecian dos grietas en el depósito y una grieta superficial. (c) Vista a mayor aumento de la grieta (GR1) identificada en la Figura (b), también se aprecia la intercara delaminada y corroída por la solución salina. (d) Grietas ramificadas en el metal base (GS4) las cuales emanan de una intercara aguda. Estas grietas se encuentran casi alineadas con la grieta (GR2). 166

- Figura IV. 79. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3.  $\sigma_a = 420$  MPa,  $N_f = 397.700$ . Se observan varios escalones de clivaje y múltiples inicios de grieta que han avanzado una extensión reducida de la sección transversal. La zona de fractura dúctil (ZFD) se ubica hacia el centro de la probeta. También se observan grietas secundarias en la intercara y en el substrato mismo. 167
- Figura IV.80. (a) Fotomicrografía que muestran la región señalada en la Figura anterior como (O1) en la que se pueden observar claramente múltiples inicios de grietas y escalones de clivaje. (b) y (c) Detalles de la superficie de fractura del recubrimiento encontrándose partículas sin fundir. 168
- Figura IV.81. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la máxima distancia de rociado y ensayado al mayor esfuerzo alternante. (a) y (b) Vistas generales de la pared del recubrimiento agrietada tanto longitudinal como circunferencialmente. (c) y (d) Avance de la grieta a través de defectos superficiales y partículas no fundidas. (e) y (f) Detalles mostrando el avance de la grieta a través de la matriz de Ni y partículas de segunda fase. 169
- Figura IV.82. Fotomicrografías correspondientes a una sección longitudinal de la condición presentada en la Figura IV.79. (a) Vista general mostrando el recubrimiento delaminado y agrietado. (b) y (c) Presencia de partículas no fundidas y de partículas de alúmina en la intercara. (d) y (e) Detalle de la intercara, se aprecia lo agresivo del proceso de granallado al arrastrar hacia fuera parte del substrato y alojar sub-superficialmente las partículas de alúmina. 170
- Figura IV. 83. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3.  $\sigma_a = 250$  MPa,  $N_f = 2.323.500$ . Se observan múltiples escalones de clivaje (EC), inicios de grietas (O), grietas secundarias (GSE) y zona de fractura de fractura dúctil (ZFD) ubicada en el III cuadrante. 171
- Figura IV.84. (a) Fotomicrografía que muestra los detalles de la periferia de la superficie de fractura presentada en la Figura IV.83 como (O1), donde las grietas se han iniciado directamente en la superficie del metal base debido a la ausencia del recubrimiento. Se observan marcas radiales que sugieren el sentido de propagación de las grietas y varios escalones de clivaje. (b) Detalle de la zona identificada como (GSE) en la Figura IV.83, donde se puede observar el recubrimiento parcialmente delaminado del substrato y una grieta circunferencial en la pared lateral del depósito. 172
- Figura IV.85. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la máxima distancia de rociado y ensayado al menor esfuerzo alternante. (a) y (b) Vistas generales de la pared del recubrimiento agrietada. (c) y (d) Productos de corrosión con elevados contenidos de Fe (> 15% en peso). (e) y (f) Detalles mostrando el avance de la grieta a través de defectos superficiales y partículas de segunda fase. 173
- Figura IV.86. Fotomicrografías de un corte longitudinal de la condición presentada en las Figuras 83-85. (a) Vista general con el recubrimiento ampliamente delaminado. (b) y (c) Agrietamiento a lo largo de la intercara y presencia de partículas sin fundir (PS). (d) Detalle del recubrimiento agrietado. (e) y (f) Detalle adyacente a la intercara mostrando una partícula de alúmina a partir de la cual emanan y crecen grietas ramificadas (en el material base) visiblemente asistidas por el líquido corrosivo. 174

- Figura IV.87. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1 en la condición de “depositada”.  $\sigma_a = 250$  MPa y  $N_f = 1.504.400$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE). 175
- Figura IV.88. (a) y (b) Detalles de la periferia correspondiente a la vista general de la Figura anterior en la región señalada con la letra (O). Las marcas radiales sugieren el punto de inicio y el sentido de avance de la grieta. 176
- Figura IV.89. (a) y (b) Pared lateral de la probeta mostrada en la Figura anterior. Se observa lo irregular y rugosa de la superficie con algunas partículas sin fundir. (c) Detalle de una partícula sin fundir. 176
- Figura IV.90. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la probeta analizada en las Figura 87-89. Se aprecia la delaminación parcial del recubrimiento al substrato. (b) y (c) Detalle del recubrimiento agrietado. (d) y (e) Se aprecia en la intercara substrato-recubrimiento una grieta secundaria y grietas en el recubrimiento muy cerca de las grietas presentes en el substrato. 177
- Figura IV.91. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3 en la condición de “depositada”.  $\sigma_a = 250$  MPa y  $N_f = 2.191.700$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE). 178
- Figura IV.92. (a) Detalle de la zona (O2) en la Figura anterior, mostrando un posible inicio de grieta en la intercara. (b) y (c) Detalle de la Figura (a) en la que se puede observar como aparentemente la grieta principal avanzó en el recubrimiento a través de las partículas no fundidas. 179
- Figura IV.93. (a), (b) y (c) Pared lateral de la probeta mostrada en la Figura anterior. Se observa lo irregular y rugosa de la superficie con mayor cantidad de partículas sin fundir en comparación a la condición DR1 presentada en la Figura IV.89. 180
- Figura IV.94. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la probeta analizada en las Figura 91-93. Se aprecia la delaminación parcial del recubrimiento al substrato y partículas de alúmina de gran tamaño en la intercara. (b) Detalle del recubrimiento agrietado. (c) y (d) Se aprecia corroída la intercara substrato-recubrimiento y agrietado el substrato cerca de una partícula de alúmina. 181
- Figura V.1. Rugosidad aparente en función de la fracción volumétrica de partículas sin fundir para las diferentes distancias de rociado. Nótese que a mayor distancia de rociado mayor es la fracción volumétrica de partículas sin fundir y mayor la rugosidad aparente de las muestras recubiertas en condición de “depositadas”. 183
- Figura V.2. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3. 188

Figura V.3. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3.	190
Figura V.4. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para las tres distancias de rociado. (a) ST y (b) SUP.	192
Figura V.5. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para las tres distancias de rociado. (a) ST y (b) SUP.	193
Figura V.6. Comparación entre la dureza instrumentada determinada a través del método de Joslin y Oliver (1990) y la dureza absoluta calculada mediante el modelo de Thomas (1987).	196
Figura V.7. Comparación entre los módulos de elasticidad aparentes obtenidos a través del método de Oliver y Pharr (1992; 2004) $E^{OP}$ , y el método de Zeng y Chiu (2001) $E^{ZC}$ .	197
Figura V.8. Correlación entre la resistencia a la fluencia ( $\sigma^{ZC}$ ) obtenida por el método de Zeng y Chiu (2001) y el máximo esfuerzo de von Mises a través de indentación esférica.	199
Figura V.9. Correlación entre los valores de resistencia a la fluencia obtenida por el método de Zeng y Chiu (2001) y los valores de dureza instrumentada obtenidos empleando la expresión propuesta por Joslin y Oliver (1990).	200
Figura V.10. Curvas de tracción para el material base y los diferentes sistemas recubiertos.	202

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, un amplio espectro de aplicaciones en sectores importantes de la industria, las cuales incluyen el campo aeroespacial, automotriz y de la petroquímica requieren de la deposición de una gran variedad de recubrimientos sobre diversos sustratos a fin de mejorar las propiedades tribológicas y frente a la corrosión de los componentes y por tanto aumentar la vida útil de los mismos [Ruggiero y Froning 2006, Voorwald *et al.* 2005, Nascimento *et al.* 2001a].

Los recubrimientos electro depositados de cromo duro han sido ampliamente utilizados en los últimos 50 años en procesos críticos de producción comercial tales como el transporte aéreo y terrestre. El procedimiento de deposición también puede ser usado para reconstruir los componentes desgastados o corroídos que han sido removidos de las aeronaves durante la etapa de inspección y reparación. Los recubrimientos de cromo duro se caracterizan por presentar elevados niveles de dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión y un bajo coeficiente de fricción [Ruggiero y Froning 2006, Voorwald *et al.* 2005, HCAT 2004, Nascimento *et al.* 2001a; 2001b]. Sin embargo, durante la operación de cromado los baños que contienen ácido crómico emiten al aire vapores de cromo hexavalente, los cuales deben ser cuidadosamente conducidos y removidos empleando filtros adecuados ya que es bien conocido que el cromo en estado hexavalente es un agente cancerígeno que tiene un nivel de toxicidad mayor que el arsénico y el cadmio. Así, los desperdicios generados, deben ser tratados como residuos peligrosos y las operaciones de deposición deben ser controladas a fin de permanecer con emisiones estándares bajas y límites de exposición permisibles “LEP” [Ruggiero y Froning 2006, HCAT 2004, Sartwell *et al.* 2002].

En los últimos años las industrias han multiplicado sus esfuerzos por encontrar substitutos capaces de reemplazar al cromo duro y que además respeten las normas de seguridad ocupacional, legislación de salud, regulaciones ambientales y ordenamiento legal en general a objeto de reducir o eliminar, en la industria, la exposición y emisión de materiales peligrosos [Brooman 2004]. Éste es un tema de gran prioridad para naciones como Estados Unidos, Canadá y la Comunidad Económica Europea [Brooman 2004, HCAT 2004], sobre todo cuando muchos estudios realizados alrededor del año 2004, mostraron claramente que existía un significativo número de muertes con los LEP ( $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de cromo hexavalente que tenían vigencia, lo cual exigiría para el futuro una reducción de los LEP hasta en dos órdenes de magnitud. En este sentido, algunas industrias llevaron a cabo una evaluación acerca del impacto técnico y económico que produciría un cambio tan drástico como el mencionado, concluyendo que los costos necesarios para cumplir con dichas exigencias desde el punto de vista de las mejoras necesarias en los equipos de ventilación y tratamiento de los vapores de cromo, así como también en los equipos de protección personal, serían muy elevados. Todo esto,

sin considerar que además se produciría un aumento considerable en los costos asociados con el cromado ya que los tiempos de procesamiento de los componentes aumentarían significativamente [HCAT 2004, Sartwell *et al.* 2002].

En el año 2006, la Administración de Seguridad Ocupacional y Salud “OSHA” de los Estados Unidos anunció un nuevo LEP, mucho más bajo para la exposición ocupacional al cromo hexavalente “CH”, pasando éste desde 52 hasta 5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , en un lapso promedio de 8 horas laborales. La OSHA está comprometida con la acción de reducir significativamente los riesgos de salud impuestos por el CH. Así, esta reducción obligatoria en los LEP inevitablemente continuará estimulando la necesidad de encontrar soluciones con recubrimientos alternativos. Por lo tanto, la industria aeroespacial ha estado investigando con sumo interés métodos alternativos al cromo duro, especialmente para partes con perforaciones profundas que pueden ser difíciles de recubrir [Ruggiero y Froning 2006].

Aunque existen muchas tecnologías de deposición de recubrimientos, como por ejemplo la deposición física en fase vapor (PVD) y la deposición química en fase vapor (CVD), que pudieran producir películas delgadas con propiedades superiores a las obtenidas con un recubrimiento de cromo duro, estas pudieran no ser alternativas viables [Ibrahim y Berndt 2007, Sidhu *et al.* 2005]. Por otro lado, algunas investigaciones previas [Ibrahim y Berndt 2007, Voorwald *et al.* 2005, Nascimento *et al.* 2001a; 2001b, McGrann *et al.* 1998a] han mostrado que los recubrimientos termorrociados ofrecen la posibilidad de reparar in-situ diversos componentes que requieren de elevada resistencia al desgaste y a la corrosión, siendo ésta una tecnología ambientalmente más segura y una alternativa más limpia comparada con la de cromo duro, proporcionando suficientes facilidades de manejo del equipo a la persona que efectúa la deposición. Más aún, en la actualidad los recubrimientos proyectados térmicamente son ampliamente aceptados para uso en diversas industrias tales como la aeroespacial, petrolera y la del gas, habiendo sido aprobada para múltiples aplicaciones en la producción de numerosos aviones fabricados por Boeing y Airbus.

Tradicionalmente, las técnicas de HVOF se pueden utilizar para recubrir hasta 75 u 80% de los componentes aeroespaciales [Ruggiero y Froning 2006]. Muchas de estas aplicaciones involucran superficies de desgaste sobre componentes estructurales y trenes de aterrizaje, los cuales fueron previamente diseñados con cromo duro. Los recubrimientos proyectados térmicamente aplicados apropiadamente pueden aumentar la vida en servicio de los componentes, reducir el riesgo de fallas catastróficas y reducir los costos de mantenimiento a largo tiempo [SWUNITED 2008].

A pesar que en los últimos 30 años se han logrado avances significativos en los procesos y la tecnología de los materiales utilizados a través de la proyección térmica haciendo de ésta una técnica ampliamente utilizada, algunas limitaciones en cuanto a confiabilidad y reproducibilidad

han evitado su aplicación extensa particularmente en aquellas funciones que son de “confiabilidad primordial”. A la fecha, los recubrimientos proyectados térmicamente no son usados en aplicaciones que exigen esta clase de confiabilidad, es decir en situaciones donde la falla del recubrimiento resulte directamente en la falla del componente. Las razones de esto radican en que no se puede asegurar de manera confiable ni la calidad ni el desempeño del recubrimiento, así como tampoco se puede asegurar su producción de una manera oportuna y a bajo costo. Uno de los problemas fundamentales es que como resultado del proceso de deposición, los recubrimientos termorrociados presentan propiedades muy diferentes a la de los materiales volumétricos de la misma composición, como consecuencia de la porosidad, anisotropía y esfuerzos residuales. Además, las condiciones de procesamiento afectan significativamente la microestructura y las propiedades de estos recubrimientos [Matejicek y Sampath 2003, Fauchais *et al.* 2001, Sampath *et al.* 1999, Herman y Sampath 1996].

Han sido numerosos los estudios realizados a fin de establecer cómo los diferentes parámetros de deposición afectan las propiedades a fatiga de componentes recubiertos por HVOF [Ibrahim y Berndt 2007; 2000, Puchi-Cabrera *et al.* 2006a; 2006b; 2003, Al-Fadhli *et al.* 2006, Voorwald *et al.* 2005, HCAT 2004, Stokes y Looney 2004, Ahmed 2002, Ahmed *et al.* 2000, Sartwell *et al.* 2002, Khaled 2002, Oliveira *et al.* 2001, Higuera *et al.* 2001, Nascimento *et al.* 2001a; 2001b, Hernández *et al.* 2000, McGrann *et al.* 1998a, Ogawa *et al.* 1998, Nieminen *et al.* 1997]. En este sentido, se ha encontrado que las propiedades a fatiga cambian cuando los parámetros del sistema de rociado varían, a pesar que los polvos iniciales sean los mismos. Asimismo, los recubrimientos obtenidos por HVOF producen una significativa menor formación de picaduras cuando son comparados con otras técnicas de rociado tales como plasma al aire. Por lo tanto, la técnica de HVOF produce recubrimientos con una mayor resistencia a la fatiga [Ibrahim y Berndt 2000, Nieminen *et al.* 1997]. Los trabajos previos indican que los recubrimientos base níquel, han mostrado una buena resistencia a la fatiga cuando se ensayan en un medio corrosivo [Puchi-Cabrera *et al.* 2003; 2006a; Higuera *et al.* 2001]. Sin embargo, el estudio sistemático del efecto de la distancia de rociado sobre el desempeño a la fatiga al presente ha sido limitado y si existe no ha sido ampliamente divulgado.

Por lo tanto, el presente Trabajo de Tesis Doctoral tiene por finalidad evaluar de una manera sistemática la influencia de la distancia de rociado sobre las características microestructurales de los recubrimientos base níquel, y correlacionar estas características con la determinación de algunas propiedades estáticas y dinámicas a fin de optimizar el proceso de deposición de la aleación por la técnica de HVOF.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

#### II.1. Proyección térmica supersónica (HVOF)

Actualmente, la proyección térmica incluye todos aquellos procesos en los cuales los materiales que serán parte del recubrimiento son parcial o totalmente fundidos, dentro o fuera de la pistola de proyección y las partículas líquidas o sólidas son depositadas sobre una superficie apilándose y formando el recubrimiento. Los procesos de proyección térmica pueden clasificarse de acuerdo a las diferentes fuentes de energía empleadas para calentar y acelerar las partículas del material a depositar sobre el substrato según la Tabla II.1 [Lau y Lavernia 2002, Knotek 2000, van den Berge 1998].

**Tabla II.1. Diferentes procesos de proyección térmica.**

		Fuente calórica	
		Eléctrica	Química (combustión)
Técnicas	Rociado por plasma (AS, APS, VPS) Rociado por arco-alambre		Rociado por llama (FS) Rociado de alta velocidad oxígeno combustible (HVOF) Rociado por detonación (D-Gun)

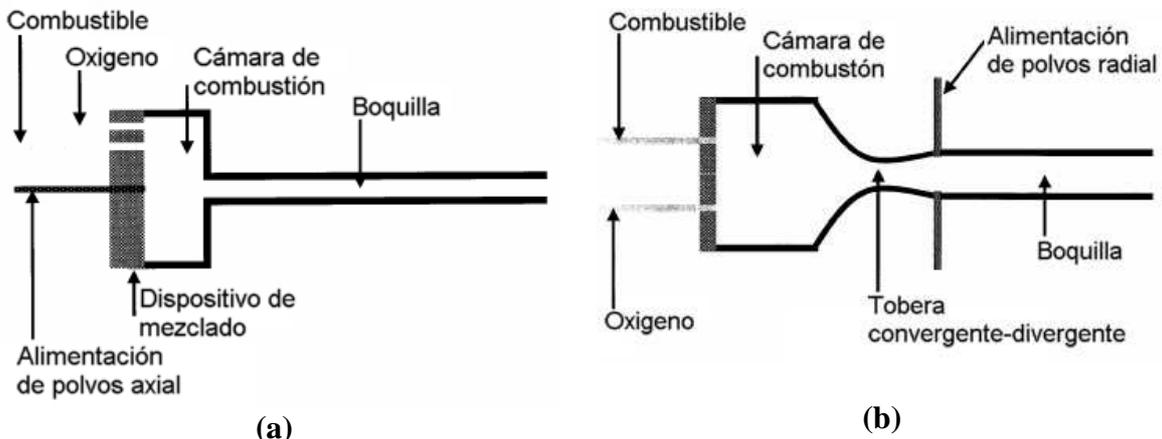
En años recientes ha existido un creciente interés en el uso de la técnica de proyección térmica supersónica o de oxígeno-combustible de alta velocidad, por sus siglas en ingles “HVOF” (High Velocity Oxygen Fuel), para depositar polvos que generen una capa de recubrimiento protectora sobre la superficie de diversos componentes de ingeniería que le permitan a éstos funcionar bajo condiciones extremas [Zhang *et al.* 2003, Parker y Kutner 1991]. Debido a la alta velocidad de las partículas y las temperaturas más moderadas, estos procesos se emplean de manera preferencial para depositar polvos que tienden a descomponerse a temperaturas elevadas. Esta es la razón para su principal campo de aplicación en la deposición de metales duros y carburos cementados tales como WC-Co y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr ya que la densidad y resistencia al desgaste de estos recubrimientos es extremadamente buena y elevada. Sin embargo, también se está prestando mayor atención al rociado de aleaciones metálicas tales como: Inconel (NiCrMoNb), Hastelloys (NiMoCr), Stellites (CoCrNi) o Triballoys (CoMoSi) y aleaciones auto-fundentes base níquel, las cuales se pueden depositar eficientemente [Zhang *et al.* 2003, Knotek 2000, Krepski 1993].

Muchos sistemas de HVOF difieren en la forma en que se inyectan los polvos, el diseño de la cámara de combustión y la geometría de la boquilla [Baik y Kim 2008, Zhang *et al.* 2003, Knotek 2000, Korpiola *et al.* 1997, Hackett y Settles 1995]. En general, en el proceso de HVOF las partículas de polvo, típicamente en el intervalo de tamaños de 10-63 µm son inyectadas, dentro de

una pistola especialmente diseñada, a una corriente de gas cuya velocidad y temperatura son elevadas [Zhang *et al.* 2003, Herman *et al.* 2000, Smith y Knight 1995, Irving *et al.* 1993]. La corriente de gas es producida a causa de la combustión de un combustible con oxígeno a presiones y caudales elevados dentro de la pistola. Las partículas de polvo típicamente alcanzan velocidades de 300 a 800 m.s<sup>-1</sup> al llegar al sustrato que será recubierto, mientras que la temperatura alcanzada permite que las partículas estén fundidas o semi-fundidas previo al impacto [Zhang *et al.* 2003, Knight *et al.* 1994, Kowalsky *et al.* 1991]. La velocidad y temperatura de las partículas dependerá de la densidad, forma y tamaño de los polvos iniciales así como de las condiciones de proyección [Dongmo *et al.* 2008, Kawakita *et al.* 2006, Korpiola *et al.* 1997]. Así, al avanzar la pistola a través del sustrato se va creando una capa de recubrimiento de porosidad baja, producto del impacto, enlace y solidificación de partículas sucesivas.

En la primera generación de sistemas HVOF el combustible utilizado normalmente es un gas (hidrógeno o propileno) y la pistola tiene una boquilla de lados paralelos como se muestra esquemáticamente en la Figura II.1(a). En este tipo de pistolas el polvo es alimentado axialmente en la parte posterior de la cámara de combustión donde el oxígeno y el propileno son mezclados y quemados. El gas caliente y los polvos que ingresan son entonces acelerados a través de la cámara de combustión y pasan por la boquilla de lados paralelos, la cual es de aproximadamente 120 mm de longitud, antes de emerger como una corriente libre de gas. Los sistemas de segunda generación son diseñados con una tobera convergente-divergente, entre la cámara de combustión y la boquilla, para incrementar sustancialmente la velocidad del gas [Zhang *et al.* 2003, Herman *et al.* 2000] y en algunos sistemas se emplea un combustible líquido, principalmente kerosene. Una ilustración esquemática de una pistola a combustible líquido (HVOLF) se muestra en la Figura II.1(b). En esta pistola, el kerosene y el oxígeno se alimentan a la cámara de combustión donde el kerosene es vaporizado, mezclado con el oxígeno y la mezcla se quema antes de pasar a través de la tobera convergente-divergente la cual acelera el gas hasta un número Mach entre 1,5 y 2. Los polvos son alimentados radialmente a la corriente de gas a través de dos orificios los cuales están ubicados aguas abajo de la tobera. De esta manera, el gas y los polvos que ingresan fluyen a lo largo de la boquilla de lados paralelos, cuya longitud típicamente está entre 100 y 200 mm, antes de emerger como una corriente libre de gas. En la boquilla de los sistemas con combustible líquido, la velocidad del gas se ha estimado en ~ 1700 m.s<sup>-1</sup> y la temperatura del gas en ~ 2500 K [Zhang *et al.* 2003, Chang y Moore 1995]. En el caso de las pistolas que utilizan gas como combustible, los valores calculados de la velocidad y temperatura de este último en la boquilla son de 1300 m.s<sup>-1</sup> y 3000 K respectivamente [Zhang *et al.* 2003, Gu *et al.* 2004]. Por lo tanto, en comparación con los sistemas de primera generación, una pistola que trabaje con combustible líquido es capaz de generar

mayor velocidad de partículas pero sin un excesivo aumento de la temperatura de las partículas [Reusch *et al.* 1995].



**Figura II.1. Ilustración esquemática del diseño de las pistolas de HVOF. (a) Sistemas de primera generación (HVOGF). (b) Sistemas de segunda generación (HVOLF).**

Una de las ventajas de la proyección térmica es el hecho que la fusión parcial o entera de las partículas del material a ser depositado ocurre sin la fusión del sustrato, debido a que solamente tiene lugar un leve calentamiento del mismo. Por lo tanto, usualmente no se observa influencia alguna sobre el tratamiento térmico, composición química, etc. del sustrato, ya que el proceso de deposición por proyección térmica introduce poco calor y la temperatura de éste raramente excede los 150°C.

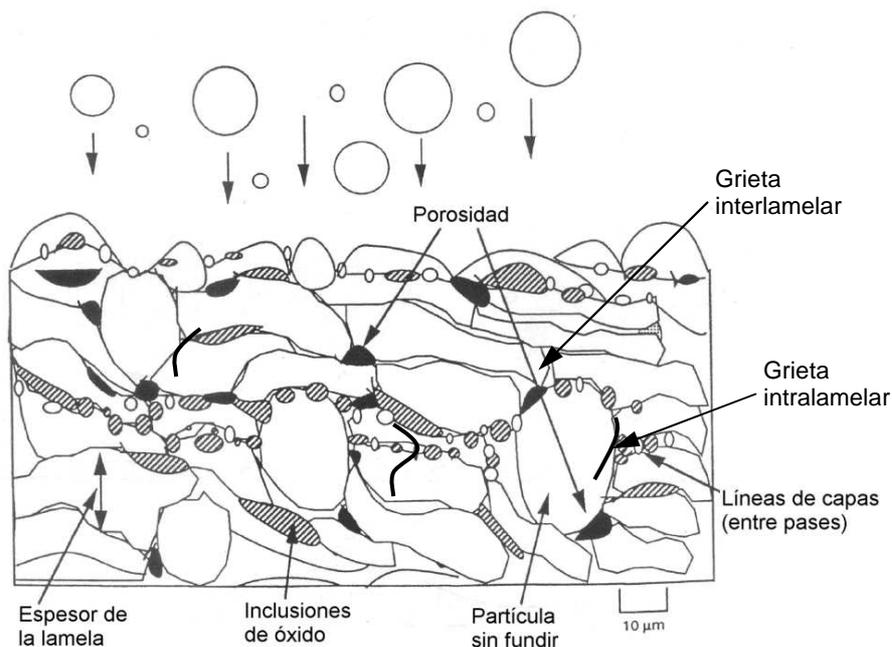
Mientras las partículas se aceleran en la corriente de gas, éstas se calientan y funden parcial o totalmente, dependiendo de su tiempo de residencia, el cual es una función de la distribución del tamaño de partículas promedio y también de la distribución de temperatura dentro de la corriente [Hanson *et al.* 2002, Tawfik y Zimmerman 1997, Yang y Eidelman 1996, Sobolev *et al.* 1995]. Durante el vuelo, las partículas pueden interactuar con el medio que lo circunda, por ejemplo produciéndose oxidación debido a que su temperatura es elevada o bien porque cuando son proyectadas al aire su superficie es activa [Korpiola 2004, Dobler *et al.* 2000].

### II.1.1 Microestructura de los recubrimientos proyectados térmicamente

Las partículas proyectadas en estado líquido, debido a su temperatura y energía cinética elevada, al impactar contra el sustrato forman lamelas, es decir, las partículas se aplanan, fracturan, extienden y templan dentro de un periodo de tiempo muy corto. De esta manera, tiene lugar un enfriamiento rápido de las partículas debido a su expansión radial, aumento en área superficial y masa más pequeña. El tiempo necesario para que se produzca la solidificación oscila entre  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  segundos. Por lo tanto, aunque la temperatura de las partículas proyectadas fuese mayor que la temperatura solidus del sustrato, no ocurriría fusión alguna de éste ya que las lamelas tendrían una tasa de enfriamiento muy elevada [Knotek 2000].

Las partículas proyectadas que impactan unas detrás de otras, una vez solidificadas, también se enfrían rápidamente ya que el periodo de tiempo de impacto entre sí está alrededor de  $10^{-2}$  segundos, lo cual es mucho mayor que el tiempo necesario para su enfriamiento. Incluso, materiales fácilmente inflamables tales como la madera o los plásticos pueden utilizarse como sustratos debido a que en la intercara del sistema sustrato-recubrimiento se desarrollan temperaturas bajas que varían entre 100 y 280°C [Knotek 2000].

Además de las lamelas los recubrimientos termorrociados presentan una red de poros y discontinuidades muy singulares las cuales resultan de la combinación de varios fenómenos que ocurren durante el proceso de construcción de los mismos (Figura II.2). Los poros cerrados, usualmente de grandes dimensiones, resultan de la falta de apilamiento cuando las partículas golpean y se deforman sobre capas previamente depositadas. Las grietas intralamelares, perpendiculares a la superficie del sustrato, se desarrollan mayormente en lamelas cerámicas durante la solidificación. Las grietas interlamelares, paralelas a la superficie del sustrato, dependen significativamente de las características de tensión superficial durante la etapa en la que se esparce la partícula. Por lo tanto, la combinación de la decohesión intralamelar, decohesión interlamelar y cavidades constituye una red de poros conectados que puede afectar significativamente las características de los recubrimientos. En cualquiera de los casos, estas características están relacionadas a los parámetros de procesamiento establecidos en la fabricación de los recubrimientos y ellos modifican significativamente las características del recubrimiento, su cohesión, sus constantes elásticas o constantes de cedencia y su impermeabilidad, entre las más importantes [Guessasma *et al.* 2004].



**Figura II.2. Ilustración esquemática de la microestructura de un recubrimiento termorrociado [Smith 1992].**

### **II.1.2. Mecanismo de enlace substrato-recubrimiento [Knotek 2000]**

Durante la rápida solidificación de las partículas proyectadas, existe un estrecho contacto entre las partículas y la superficie del substrato, lo que conduce a un efecto de enlace debido al anclaje mecánico, adhesión, difusión, reacción química y algunas veces fusión parcial de la superficie de contacto. Este efecto de enlace permite la formación de una capa continua de recubrimiento. El principal mecanismo de adherencia de los recubrimientos rociados térmicamente es el anclaje mecánico, si la temperatura del substrato se mantiene dentro del intervalo mencionado arriba. El enlace entre las partículas que impactan y la superficie del substrato se establece en mayor grado a través de las partículas líquidas que pueden fluir y solidificar entorno a las asperezas o rugosidades del substrato. Típicamente, estas asperezas se producen por medios mecánicos empleando un chorro de aire con partículas abrasivas de alúmina que activan y limpian la superficie antes de la deposición. Los esfuerzos residuales de temple dentro de las partículas proyectadas aumentan el efecto de anclaje.

Los mecanismos de enlace adhesivo son efectivos en las áreas de micro-contacto entre las partículas y/o el substrato. Estas fuerzas corresponden a las fuerzas de atracción atómica dentro de la materia sólida cristalina, puesto que las partículas se aproximan unas a otras tan estrechamente como a niveles atómicos. Dependiendo del tipo de enlace atómico, pueden tener lugar, por un lado, fuerzas de van der Waals y por el otro intercambio de electrones de valencia.

Entre las partículas proyectadas, así como también entre éstas y el substrato, puede ocurrir, a escala micro, la fusión y difusión ya que la temperatura en la intercara es algo mayor que el punto de fusión del substrato, a pesar que la tasa de enfriamiento es alta.

Las aplicaciones industriales de los recubrimientos proyectados térmicamente dependen en gran parte de la calidad del enlace entre el depósito y el substrato. Por lo tanto, es necesaria una cuidadosa preparación superficial del substrato, a fin de remover contaminantes tales como: óxido, cascarilla, grasa, humedad, etc. Típicamente, después de la limpieza, sigue un proceso que permita aumentar la rugosidad superficial del substrato para asegurar la adhesión del recubrimiento. Luego, debería iniciarse el proceso de deposición tan pronto como sea posible, de manera que se evite cualquier oxidación, recontaminación, etc. En algunos casos, puede ser necesario precalentar el substrato previo a la deposición para remover la humedad de la superficie, o también, en el caso de substratos de acero, cobre y sus aleaciones para compensar la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. Para ello, es suficiente con precalentar el substrato con aire caliente entre 150°-200°C por aproximadamente 60 segundos.

### II.1.3. Efecto de los parámetros de rociado sobre la constitución de los recubrimientos

El objetivo de todos los procesos de proyección térmica consiste en generar depósitos que permitan proteger la superficie y extender la vida en servicio de las partes recubiertas. Las características del recubrimiento determinan la calidad de los mismos y a menudo éstos son caracterizados mediante estudios de su microestructura. La calidad de los recubrimientos también puede evaluarse por su resistencia a la penetración, resistencia de su enlace (adhesiva, cohesiva, deslizante), resistencia a la corrosión y al desgaste, resistencia al choque térmico, conductividad térmica y resistencia dieléctrica. De esta manera, pareciera lógico dirigir parte importante de la caracterización de los recubrimientos proyectados térmicamente a tratar de correlacionar la distribución de las características microestructurales con las propiedades físicas, mecánicas y de superficie de los recubrimientos [Lau y Lavernia 2002, Pawlowski 1995].

Las principales características analizadas en un estudio microestructural a través de técnicas microscópicas, a fin de caracterizar tanto el sustrato como el recubrimiento, así como también las interacciones de adhesión y cohesión son: la morfología del recubrimiento (fracción volumétrica de porosidad, partículas sin fundir, presencia de fases de óxido, impurezas, grietas, etc.), el espesor de la capa y la intercara sustrato-recubrimiento. Un buen contacto entre el recubrimiento y el sustrato es un factor fundamental para la buena adhesión, integridad y desempeño del recubrimiento. La intercara debería ser homogénea y el recubrimiento llenar todas las irregularidades presentes. Los poros, partículas extrañas y óxidos son perjudiciales y deberían reducirse al mínimo. Empleando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) la intercara puede estudiarse de una manera detallada suministrando información acerca de la preparación superficial. Así, una mejor comprensión de la microestructura de los recubrimientos definitivamente ayudará a un mayor desarrollo científico de éstos [Lima *et al.* 2004].

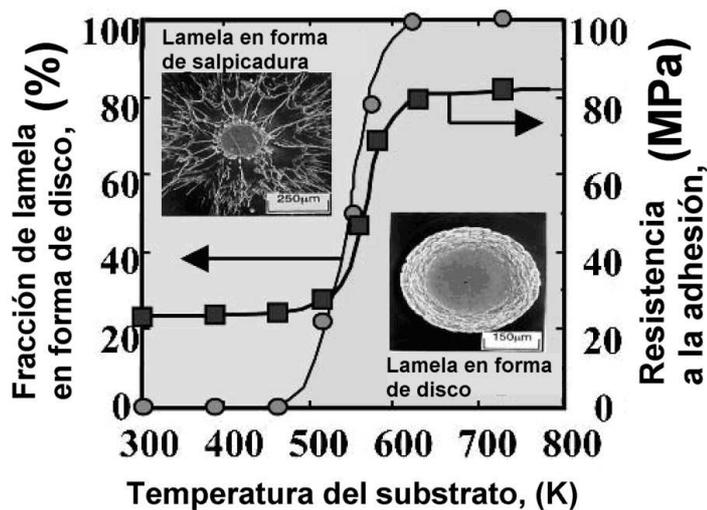
La calidad de los recubrimientos rociados térmicamente depende significativamente de la velocidad y temperatura con la que las partículas son proyectadas hacia el sustrato, lo cual está a su vez asociado con la presión del gas desarrollada en la cámara de combustión. En este sentido, se han realizado varios trabajos con la finalidad de estudiar la velocidad de las partículas y su temperatura, en función de la distancia de rociado [Li y Christofides 2006, Marple y Lima 2005, Bartuli *et al.* 2005, Dolatabadi *et al.* 2003, Yang y Eidelman 1996, Sobolev *et al.* 1996]. La temperatura y velocidad de la partícula durante su vuelo hacia el sustrato, así como la temperatura a la que ésta solidifica y el ambiente circundante al sustrato, afectan la microestructura final del recubrimiento [Lau y Lavernia 2002, Pawlowski 1995]. La velocidad del gas en los procesos de HVOF son las más elevadas en comparación con muchos otros tipos de técnicas de proyección térmica, resultando esto en una mayor velocidad de la partícula que aquellas alcanzadas en los procesos convencionales de rociado por llama. En este sentido, algunos trabajos experimentales

previos muestran que la mayor velocidad de las partículas parece proporcionar recubrimientos de mayor calidad [Katanoda *et al.* 2004], encontrándose que la velocidad de las partículas rociadas es un factor determinante en la porosidad de los recubrimientos [Fukushima *et al.* 2004, Kawakita y Kuroda 2004]. Numerosos estudios han reportado que la porosidad disminuye aumentando la velocidad y la temperatura de la partícula. Una temperatura de la partícula elevada antes de chocar con la superficie, creada por una distancia pequeña de rociado por ejemplo, disminuye la cantidad de porosidad debido a un aumento en la fluidez de las partículas fundidas [Zhao y Maurer 2004, Lau y Lavernia 2002, Sobolev *et al.* 1998].

Asimismo, Gil y Staia (2002) establecieron el efecto de las variables de rociado sobre la calidad del recubrimiento Colmonoy 88 (NiWCrBSiFeC) y su comportamiento frente a la corrosión en una solución de NaCl al 3,5% en peso, empleando un diseño experimental factorial. Los resultados indican que la distancia de rociado, la relación de oxígeno-combustible y la tasa de alimentación de los polvos tienen un efecto significativo sobre la porosidad y resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

Por otro lado, se ha reconocido que el aplanamiento de las partículas proyectadas térmicamente sobre la superficie de un sustrato representa un fenómeno fundamental de la formación del recubrimiento. Planche *et al.* (2004) y Vardelle *et al.* (1994) entre otros han encontrado claramente que la temperatura de la partícula es un parámetro importante en la predicción del aplanamiento de ésta y se piensa que juega el rol principal en la formación del recubrimiento. Asimismo, también se ha demostrado que la velocidad de las partículas rociadas afecta el tiempo de residencia de la partícula en el chorro, la transferencia de calor del chorro hacia la partícula y la energía cinética en el impacto con la superficie del sustrato [Planche *et al.* 2004, Knight *et al.* 1994]. Por lo tanto, la velocidad es un parámetro importante que ejerce influencia en la fusión de la partícula y finalmente sobre la densidad y adhesión del material depositado.

Sin embargo, Fukumoto *et al.* (2004) sostienen la opinión que los factores cercanos a la intercara partícula-sustrato, como por ejemplo la temperatura del sustrato, afectan más dicho aplanamiento. De esta manera, de acuerdo a Fukumoto y colaboradores los resultados experimentales revelan que la forma de la lamela, de la mayoría de los materiales metálicos y cerámicos, al impactar sobre la superficie plana de sustratos presenta una tendencia de cambio progresiva desde una lamela con forma de salpicadura hasta una de disco, al aumentar la temperatura del sustrato como se muestra en la Figura II.3. Además, pudieron verificar que la resistencia de adhesión de los recubrimientos cambió progresivamente con el aumento de la temperatura del sustrato y que dicha dependencia se corresponde también muy bien con aquella indicada para la forma de la lamela.



**Figura II.3. Variación de la resistencia adhesiva de un recubrimiento de Ni (tamaño de partículas entre 10 y 44  $\mu\text{m}$ ) en función de la temperatura del sustrato (acero inoxidable AISI 304).**

Planche *et al.* (2004) trabajaron con polvos de NiCrBSi y estudiaron la influencia que tienen tres procesos diferentes de proyección térmica: plasma atmosférico, HVOF y rociado por llama convencional, sobre las características de las partículas en vuelo (temperatura, velocidad y tiempo de permanencia en el chorro) y la microestructura final lograda. Todos los recubrimientos rociados fueron evaluados a través de microscopía óptica a fin de obtener información en relación al contenido de porosidad y óxido. Se pudo observar que las lamelas fueron completamente diferentes dependiendo del sistema de rociado empleado. Las lamelas más gruesas se observaron en aquellos recubrimientos proyectados por llama convencional y las lamelas más delgadas se presentaron en los recubrimientos obtenidos por HVOF. Además, aunque la temperatura más baja de las partículas se obtiene con este último proceso, el tiempo de interacción entre las partículas en vuelo y la corriente de gas es suficiente para asegurar un alto grado de partículas fundidas. Asimismo, los recubrimientos de HVOF presentan la microestructura más homogénea con mucho menos porosidad ya que la mayor velocidad obtenida en estos casos produce un aumento de la energía cinética de las partículas y por lo tanto un mejor acomodo de una partícula sobre otra. También, los recubrimientos obtenidos por HVOF muestran la menor cantidad de óxidos ya que comparativamente, la temperatura de las partículas es la más baja mientras que su velocidad son las mayores, generando en consecuencia un tiempo de exposición más corto de las partículas en la corriente de gas. Por el contrario, el mayor contenido de óxido encontrado en los recubrimientos por llama se debe a que las partículas tienen un mayor tiempo de residencia en la corriente de gas, la cual además es más caliente.

En relación a este último aspecto son varios los puntos de vistas. Hackett y Settles (1994) llevaron a cabo un trabajo interesante sobre el proceso de oxidación. Estos autores propusieron un

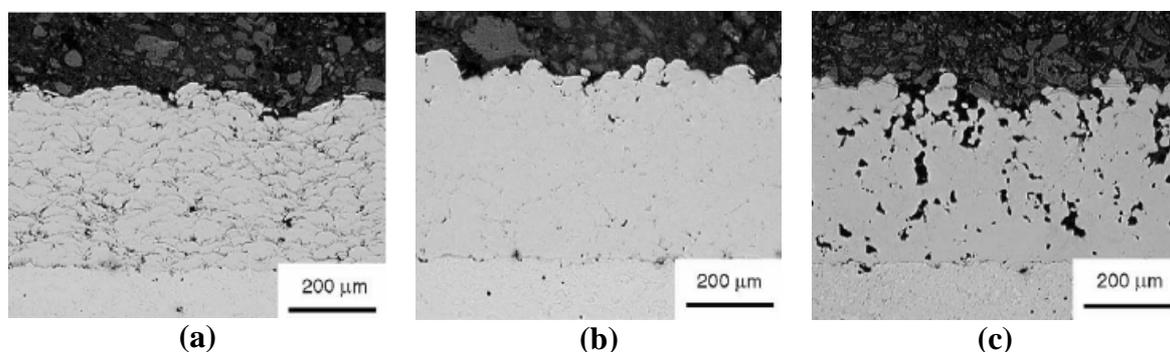
proceso de oxidación de las partículas rociadas y el recubrimiento que se da en tres etapas. La oxidación ocurre primero en la pistola de rociado HVOF, segundo en la región donde la corriente de gas sale de la pistola y se combina con el aire circundante y tercero sobre el sustrato. Dichos autores concluyeron que la oxidación primaria ocurre sobre el sustrato debido a la corriente de gas caliente saliente de la pistola de HVOF, con una relación de oxígeno-combustible que causa la oxidación y la temperatura del sustrato que controla el grado de oxidación. Sin embargo, de acuerdo a Korpiola (2004) es necesario realizar un análisis más detallado acerca de donde realmente tiene lugar la oxidación del recubrimiento ya que en el trabajo de Hackett y Settles (1994), la temperatura del sustrato fue muy elevada ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) y el tiempo de permanencia del recubrimiento bajo la acción de la corriente de gas caliente fue de varios segundos. Este tiempo de permanencia fue excesivo comparado con los utilizados típicamente en procesos de rociado en donde no se superan los 0,1 s. Por lo tanto, la velocidad de desplazamiento transversal fue extremadamente lenta y ésta pudiera ser la razón del elevado grado de oxidación.

Korpiola (2004) analizó el efecto de algunas variables del proceso de rociado por HVOF sobre la oxidación de los recubrimientos. En particular, este investigador estudió el proceso de combustión, temperatura, velocidad y momento del gas, así como concentración de oxígeno, además de determinar la temperatura y la velocidad de las partículas rociadas. Asimismo, utilizó ecuaciones de termodinámica y cinética de oxidación para varios metales considerando diferentes relaciones de oxígeno-combustible en la pistola de HVOF y calidad de combustible. Los cálculos termodinámicos mostraron que el Ni y el Co pueden rociarse sin que se produzca ninguna oxidación en la pistola de HVOF mientras que el Cr, Ti, Al y Mg siempre se oxidan. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas en los potenciales de oxidación de los combustibles  $\text{H}_2$  y kerosene. Korpiola (2004) también realizó algunos experimentos para estudiar la oxidación de los recubrimientos de WC-17Co y el NiCr80/20. Los resultados experimentales demuestran que un tiempo corto de permanencia de la corriente de gas sobre el recubrimiento no permite la oxidación de los recubrimientos completamente. Asimismo, encontró que la oxidación de los polvos rociados ocurre en tres etapas: En primer lugar y en mayor grado, en la cámara de combustión. En segundo lugar y en una menor extensión en la corriente de gas fuera de la pistola y finalmente en forma escasa sobre la superficie que está siendo recubierta. La oxidación de los recubrimientos estuvo significativamente relacionada con la temperatura de las partículas y gas de combustión. La oxidación de las partículas puede tener lugar en estado sólido o después de su fusión. El grado de oxidación puede reducirse disminuyendo la temperatura de la llama, usando una mayor densidad y velocidad del gas y empleando un enfriamiento efectivo del sustrato.

La investigación realizada por Korpiola (2004) de alguna manera se relaciona bastante bien con la investigación desarrollada por Kawakita y Kuroda (2004), quienes llevaron a cabo algunos

experimentos a fin de obtener recubrimientos de HastelloyC (NiMoCr) resistentes a la corrosión, controlando la oxidación de los polvos originales durante el rociado utilizando un sistema de HVOF en el cual se hacía ingresar nitrógeno dentro de la cámara de combustión. La introducción del nitrógeno en la cámara de combustión disminuyó la temperatura de las partículas rociadas en vuelo y con ello el contenido de oxígeno presente en los depósitos. Además, estos autores encontraron que aunque la velocidad de la partícula se mantuvo elevada la porosidad de los recubrimientos aumentó.

En otro trabajo mas reciente, Kawakita *et al.* (2006) modificaron una pistola de HVOF introduciendo una cámara de mezclado entre la cámara de combustión y las puertas de alimentación de los polvos, con la finalidad de alimentar gas nitrógeno en dicha cámara y así controlar la temperatura del gas generado en la cámara de combustión. De esta manera, variando el caudal de nitrógeno lograron obtener recubrimientos de Ti con diferentes grados de porosidad y oxidación. Estos investigadores encontraron que el menor caudal de nitrógeno ( $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) producía los recubrimientos más densos pero con el mayor contenido de oxígeno, mientras que el mayor caudal de nitrógeno ( $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) generaba recubrimientos muy porosos y la fracción de partículas fundidas se acercaba a cero (Figura II.4). Asimismo, estos investigadores reportaron que cuando el caudal de nitrógeno disminuye desde  $1,5$  hasta  $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y la distancia de rociado se acorta desde  $230$  hasta  $180 \text{ mm}$ , el tamaño del poro así como la porosidad total disminuyen significativamente (Figura II.5(a)). Por otro lado, esta investigación estudió el efecto de la distancia de rociado (Figura II.5(b)) encontrando que el valor mínimo de porosidad se alcanzaba con un caudal de nitrógeno de  $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y una distancia de rociado de  $80 \text{ mm}$  (Figura II.5(b)). Por lo tanto, los resultados revelan claramente la efectividad de controlar la temperatura y composición del gas sobre el contenido de oxígeno y el tamaño y morfología de los poros, especialmente al enfriar la corriente de gas antes que ésta entre en contacto con los polvos haciendo posible que el contenido de oxígeno resultante en los recubrimientos disminuya hasta un nivel comparable con el que presentan los polvos iniciales.



**Figura II.4. Sección transversal de los recubrimientos de Ti rociados con un proceso HVOF modificado con una cámara de mezclado en la cual se suministraron diferentes caudales de nitrógeno. (a)  $0,5$ , (b)  $1.0$  y (c)  $2.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . La distancia de rociado fue de  $280 \text{ mm}$ .**

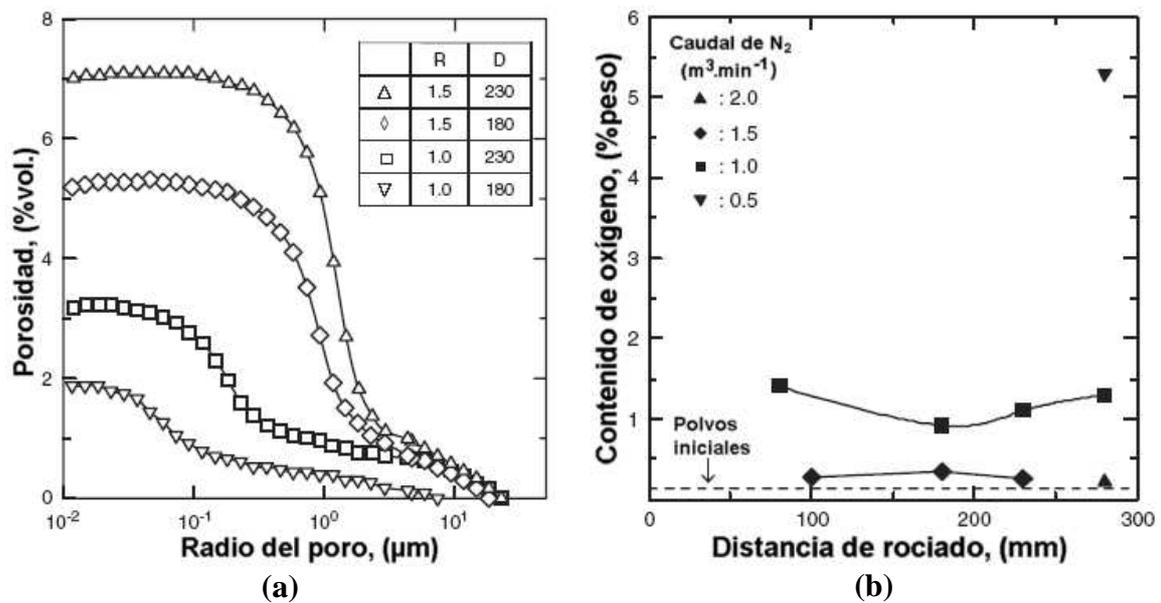


Figura II.5. Recubrimientos de Ti proyectados por el proceso modificado de rociado por HVOF con la introducción de la cámara de mezclado. (a) Distribución del tamaño de poro de los recubrimientos, donde R y D son los caudales de nitrógeno ( $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y las distancias de rociado (mm), respectivamente. (b) Contenido de oxígeno presente en los depósitos.

#### II.1.4. Recubrimientos metálicos y aleaciones [Knotek 2000]

En la actualidad existe una gran diversidad de materiales para ser utilizados como recubrimientos que pudieran ser depositados mediante tecnologías de proyección térmica. Básicamente, se puede afirmar que cualquier material puede ser empleado con este propósito, si este está disponible en una forma tal que permita su proyección y que no se descomponga o evapore durante el proceso. La mayor parte de los materiales de empleados con este fin están en forma de polvos, los cuales son producidos mediante técnicas de atomización por agua o gas, trituración y molienda, así como a través de técnicas químicas tales como sol-gel, aglomeración, proyección en seco, etc.

En el caso particular de los metales y aleaciones el procesamiento por proyección térmica se utiliza principalmente para la protección del sustrato contra la corrosión húmeda en soluciones acuosas, corrosión gaseosa a elevadas temperaturas y como capa intermedia de enlace (“bond coat”) entre el sustrato y el recubrimiento más externo. Los metales más utilizados en este sentido son aluminio, níquel, cobre, cromo, zinc y molibdeno, cuyas aleaciones son usadas mayormente como capas intermedias de enlace, tal como por ejemplo las aleaciones de NiAl- y NiCr-. En las aleaciones níquel-aluminio se produce una reacción exotérmica que promueve la fusión parcial y la soldadura entre el recubrimiento y el sustrato mejorando así el enlace. Sin embargo, la principal razón para la aplicación de estos materiales como recubrimientos intermedios de enlace está relacionada con su ductilidad, la cual permite reducir y mitigar los esfuerzos existentes entre el sustrato y el material del recubrimiento más externo.

De gran importancia técnica y económica son las aleaciones MCrAlY, donde M corresponde a un metal como el níquel, cobalto o hierro los cuales otorgan a la aleación una elevada resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas. Por lo tanto, las principales aplicaciones para estos recubrimientos son turbinas a gas estacionarias, motores a reacción y capas intermedias.

La adición de carbono, oxígeno, silicio o boro a las aleaciones base Fe, Co o Ni resultan en aleaciones duras que juegan un rol importante cuando se requiere resistencia al desgaste. Esta elevada resistencia al desgaste, a menudo combinada con buena resistencia a la corrosión se debe a la formación de fases duras (carburos, boruros) que precipitan como carburos primarios y secundarios o como eutécticos binarios y ternarios. La Tabla II.2 presenta algunas de las aleaciones duras y sus componentes.

**Tabla II.2. Aleaciones duras para protección contra el desgaste.**

<b>Matriz</b>	<b>Metales que forman la fases duras</b>	<b>Metales</b>	<b>Componentes de aleación adicional</b>
<b>Base Hierro</b>	Cr, W, Mo	C, Si, (B)	Mn, Ni, V
<b>Base Cobalto</b>	Cr, W, Mo	C, Si, B	Ni, Cu
<b>Base Níquel</b>	Cr, (Mo)	B, Si, (C)	Fe, Cu, (Co)

Las aleaciones metálicas duras son obtenidas principalmente mediante la adición de tungsteno, molibdeno y vanadio, pudiéndose añadir cromo a fin de impartir protección frente la corrosión. Los metaloides tales como carbono, boro y silicio forman junto con los compuestos duros homogéneamente dispersos, fases duras en una matriz dúctil solidificada a partir del eutéctico (fase aglomerante). De gran importancia son las aleaciones duras base cobalto. Estos materiales conocidos como Stellites© así como también las aleaciones duras base hierro son principalmente aplicadas a través de procesos de soldadura o proyección térmica.

La sustitución del cobalto por razones económicas ha forzado el desarrollo de manera exitosa de las aleaciones duras base níquel, especialmente proyectadas por llama con post tratamiento térmico ya que éstas tienen propiedades auto-fundentes debido al contenido de boro y silicio. Otros sistemas son el CoMoSi (Triballoy) y NiMo (Hastelloy). La aleación Triballoy es principalmente empleada para aplicaciones anti-fricción y desgaste. Esta consiste de fases duras y abundantes intermetálicos embebidos en una matriz dúctil. La aleación Hastelloy presenta ventajas en aplicaciones que requieran protección ante la corrosión ya que el desempeño del níquel en un medio corrosivo reductor se mejora por la adición del molibdeno. En el caso de condiciones corrosivas oxidantes las aleaciones de NiMo con la adición de cromo permiten un desempeño exitoso.

## II.2. Propiedades mecánicas de los recubrimientos proyectados térmicamente

### II.2.1. Evaluación de la dureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos

Los ensayos de microindentación se han utilizado por muchas décadas para determinar la dureza de los materiales. El método se basa en la medición óptica de una huella residual dejada, dentro de un material, por la punta de un indentador de geometría conocida, a una carga dada. Consecuentemente, la dureza se define como la carga aplicada dividida entre el área de contacto proyectada de la impronta. El desarrollo de los materiales a escala nanométrica y la miniaturización continua de diversos dispositivos ha incrementado la demanda a fin de determinar las propiedades mecánicas en una escala submicrométrica. Sin embargo, los métodos convencionales de ensayos por microindentación no son adecuados para su aplicación a estas escalas pequeñas ya que el área de la huella residual no puede medirse con exactitud mediante microscopía de luz.

Más recientemente y en particular a partir de la década de los años noventa, se han desarrollado numerosos métodos a fin de caracterizar las propiedades mecánicas de materiales masivos y recubrimientos gruesos y delgados. Estos métodos tienen como factor común los ensayos de indentación instrumentados en los cuales se registra la evolución de la carga aplicada por un indentador,  $P$ , en función de la profundidad de penetración dentro del material,  $h$ , tanto en la etapa de carga como de descarga (Figura II.6). Una de las grandes ventajas de esta técnica es que no es necesario determinar el área de la huella residual a partir de una imagen, sino que ésta puede derivarse a partir del análisis de los datos de carga-profundidad de penetración del indentador [Uzun *et al.* 2005, Oliver y Pharr 2004; 1992, Fischer 2002, Bolshakov y Pharr 1998, Menčík *et al.* 1997]. Adicionalmente, de estos datos pueden deducirse otras propiedades, tal como el módulo de elasticidad aparente, ofreciendo por tanto una descripción más completa del comportamiento mecánico del material.

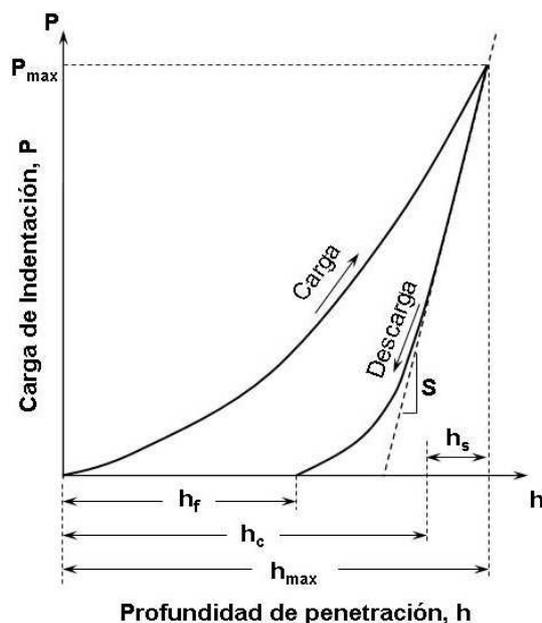


Figura II.6. Curva típica de un ciclo de carga y descarga de indentación.

El método más comúnmente utilizado para analizar los datos de indentación está basado en el problema de un indentador rígido que penetra un semi espacio rígido. Sneddon [Sneddon 1965] estableció un procedimiento analítico para mostrar que con cualquier geometría de indentador axialmente simétrico, la carga aplicada  $P$ , y el desplazamiento elástico  $h$ , pueden expresarse como:

$$P = \alpha h^m \quad (\text{II.1})$$

donde  $\alpha$  es una constante y  $m$  es un exponente que se encontró, es igual a 1 ( $m = 1$ ) para un indentador en forma de cilindro con extremo plano,  $m = 1,5$  para paraboloides y  $m = 2$  para conos. Los primeros experimentos en los cuales la carga y la profundidad de indentación se obtuvieron de manera continua fueron conducidos por Tabor (1948) y Stillwell (1961). Estos investigadores encontraron que la huella residual generada en la superficie de un metal por un indentador cónico permanecía cónica, pero con un mayor ángulo de punta incluido. El diámetro de la impronta se mantenía sin cambio durante la descarga, es decir, solamente la profundidad se recuperaba elásticamente. La implicación más importante, de estas observaciones, es que el comportamiento de descarga puede describirse por la solución de contacto elástico mientras que la plasticidad se considera al incorporar la forma final de la impronta dentro del análisis elástico [Pharr *et al.* 1992]. Esto suministra una aproximación relativamente simple a la indentación plástica.

De acuerdo a la teoría de contacto elástico [Johnson 1985], el módulo elástico de un material indentado por un penetrador cónico puede calcularse a partir de la rigidez de contacto al momento de la descarga  $S_u$ , y el área de contacto proyectada  $A$ , a través de la ecuación:

$$S_u = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A} \quad (\text{II.2})$$

con  $\beta = 1$ . La rigidez finita del indentador se toma en cuenta definiendo el módulo reducido o efectivo  $E_r$  de acuerdo a:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{II.3})$$

donde  $E$  y  $\nu$  son el módulo elástico y la relación de Poisson del material, respectivamente y  $E_i$  y  $\nu_i$  son los mismos parámetros para el indentador. Aunque la ecuación (II.2) originalmente fue derivada para un indentador cónico, se ha establecido que ésta se mantiene igualmente con  $\beta = 1$  para cualquier sólido de revolución de una función suave [Pharr *et al.* 1992]. Además, algunos cálculos realizados por King (1987) con técnicas de elemento finito han mostrado que la ecuación (II.2) también se aplica cuando se trabaja con penetradores de extremo plano, de sección transversal cuadrada y triangular, siempre que  $\beta$  tome los valores de 1,012 y 1,034, respectivamente.

La geometría del penetrador más comúnmente empleada para los ensayos de nanoindentación es la piramidal de base triangular (tres caras que forman un ángulo nominal de  $65,3^\circ$  con el eje vertical), conocido con el nombre de indentador Berkovich. Doerner y Nix (1986)

desarrollaron un método para derivar la dureza y el módulo de elasticidad aparente a partir de los datos de carga-desplazamiento para este indentador. Basados en las observaciones realizadas sobre algunos metales seleccionados, este método asume que la primera parte de la curva de descarga es aproximadamente lineal, lo que implica un área de contacto constante durante la descarga, como ocurre en el caso de penetradores de extremo plano. Entonces, la rigidez de descarga  $S_u$ , se calcula fácilmente al ajustar una línea recta a la porción superior de la curva de descarga.

Sin embargo, Oliver y Pharr (1992) llevaron a cabo un estudio más profundo sobre un espectro más amplio de materiales, mostrando que el comportamiento de descarga inicial con un indentador Berkovich casi nunca es lineal, por lo que se hace más adecuado describirlo a través de una relación tipo potencia análoga a la ecuación (II.1):

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (\text{II.4})$$

donde  $h_f$  es la profundidad final de la huella residual y los parámetros  $\alpha$ ,  $m$  y  $h_f$  son todas constantes determinadas por un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados de la curva de descarga. El exponente  $m$  se encontró que varía de un material a otro en el intervalo de 1,25 hasta 1,51. La rigidez de descarga  $S_u$  en el pico de carga puede calcularse evaluando la derivada de la ecuación (II.4) a la profundidad máxima de penetración  $h = h_{max}$ .

$$S_u = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = \alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (\text{II.5})$$

Posteriormente, la ecuación (II.2) relaciona el módulo de elasticidad reducido  $E_r$  a esta rigidez y el área de contacto proyectada  $A$  en el pico de carga. Para calcular el área de contacto proyectada, la geometría del indentador debe ser conocida a través de la función de área  $A(h)$ , que relaciona el área de la sección transversal del indentador a la profundidad de penetración  $h$ . Un indentador Berkovich ideal tiene una función de área cuadrada de  $A(h) = 24,5 h^2$ . Sin embargo, en la práctica un despunte de la punta del penetrador produce pequeñas desviaciones de la función de área ideal, que puede considerarse usando la siguiente aproximación:

$$A(h) = a_0 h^2 + a_1 h + a_2 h^{1/2} + a_3 h^{1/4} + a_4 h^{1/8} + \dots \quad (\text{II.6})$$

Los coeficientes  $a_n$  deben determinarse a partir de calibración realizada utilizando un material isotrópico de propiedades mecánicas conocidas. La Figura II.7 muestra la sección transversal de una superficie indentada por la acción de una carga aplicada y después de remover dicha carga, ilustrando que la recuperación elástica solo tiene lugar en la dirección de la profundidad y el radio de la impronta  $a$ , permanece constante como se mencionó anteriormente. El desplazamiento total  $h$ , en cualquier instante de tiempo durante el ciclo de la indentación puede escribirse como:  $h = h_c + h_s$ , donde  $h_c$  es la profundidad de contacto existente entre el indentador y el material (profundidad de contacto) y  $h_s$  es el desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto.

Oliver y Pharr (1992), empleando la expresión de Sneddon (1965) para el perfil de superficie exterior del área de contacto, obtuvieron la siguiente expresión para la profundidad de contacto  $h_c$  en el pico de carga  $P_{max}$ :

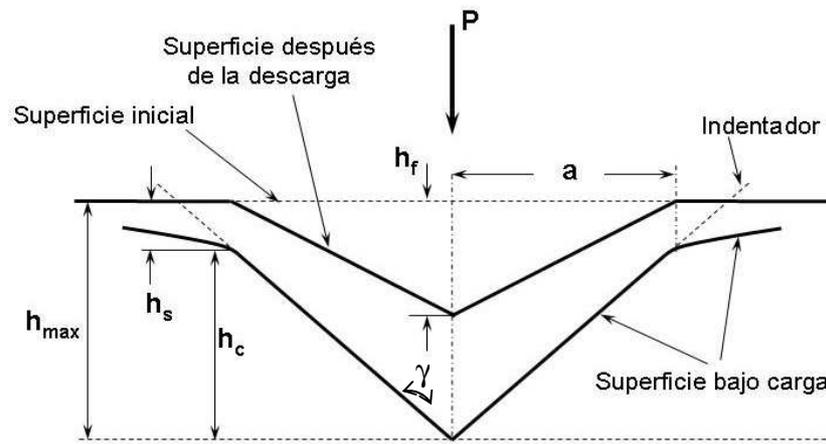
$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_u} \quad (II.7)$$

donde  $\varepsilon$  es un parámetro que depende de la geometría del indentador, siendo 0,75 para un indentador Berkovich. Una vez la profundidad de contacto es conocida, el área de contacto  $A(h_c)$  puede evaluarse de acuerdo a la ecuación (II.6) y junto con la rigidez de contacto determinada usando la ecuación (II.4) el módulo de elasticidad aparente se obtiene de la ecuación (II.2). Además, la dureza  $H_{IT}$ , definida como la presión media del material bajo carga, se puede determinar utilizando la siguiente expresión:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (II.8)$$

donde  $A$  representa el área proyectada de contacto bajo carga. Por lo tanto, esta definición de dureza pudiera desviarse de los valores de dureza tradicional (calculada a partir de la medición del área de contacto de la huella residual), si existiese una excesiva recuperación elástica de la huella durante la descarga. Sin embargo, esto es importante solamente en materiales con valores extremadamente pequeños de  $E/H$  como por ejemplo en el vidrio donde  $E/H = 12$  [Bolshakov y Pharr 1998].

La metodología de Oliver y Pharr (1992) tal y como se describió anteriormente ha sido validada para varios materiales isotrópicos generando resultados de dureza y módulo elástico aparente dentro del 4% de los valores reportados por la literatura. Sin embargo, existen materiales en los que la suposición de contacto elástico sobre el cual el método se basa, produce una subestimación sistemática del área de contacto, resultando en una sobreestimación tanto de la dureza como del módulo de elasticidad. Esto ocurre cuando una cantidad relativamente grande de material se apila alrededor del perímetro de contacto de la indentación, como ocurre en el caso de muchos materiales blandos [Bolshakov y Pharr 1998, Bolshakov *et al.* 1996, Tsui *et al.* 1996,]. El apilamiento resulta en un área de contacto significativamente mayor que la predicha por la ecuación (II.7). Los análisis de elemento finito [Bolshakov y Pharr 1998] han establecido que la cantidad de apilamiento está bien caracterizada por dos parámetros, a saber la fracción de profundidad de indentación residual a profundidad máxima  $h_f / h_{max}$ , y la tasa de endurecimiento por deformación,  $\eta$ . De esta manera, para aquellas indentaciones con  $h_f / h_{max} < 0,7$  ocurrirá muy poco apilamiento, sin embargo, en la medida en que  $h_f / h_{max}$  se aproxima a 1, la cantidad de apilamiento se hace importante si el material muestra un pequeño endurecimiento por deformación, es decir  $\eta \ll \sigma_y$ .



**Figura II.7. (a) Perfil del patrón de deformación elasto-plástico a carga máxima y después de la descarga.**

Una técnica que ofrece una mejora importante en cuanto a la información obtenida a través de los ensayos instrumentados, la cual utiliza el fundamento descrito anteriormente, fue desarrollada hace aproximadamente una década, conocida como medición continua de la rigidez (MCR) [Oliver y Pharr 1992]. Esta técnica, llamada también método de medición dinámica de la rigidez, permite determinar la rigidez de contacto en cualquier punto a lo largo del ciclo de carga y no solo en el punto de descarga como en los ensayos instrumentados convencionales. La determinación está acompañada por la súper imposición de una carga pequeña oscilante sobre la señal de carga primaria y analizando la respuesta del desplazamiento resultante por medio de un amplificador de frecuencia específica. Por lo tanto, realizando ensayos en el modo de medición continua de la rigidez (MCR) es posible obtener la dureza y el módulo elástico aparente como una función continua de la profundidad a partir de un simple experimento de indentación. Esta técnica es particularmente útil para recubrimientos delgados donde la evolución de la  $H_{IT}$  y el  $E$  con la profundidad suministra información importante acerca del aporte del sustrato sobre las propiedades en la medida en que el indentedor penetra la superficie de ensayo durante el ciclo de carga [Li y Bhushan 2002, Hay y Pharr 2000].

De esta manera, se abre la posibilidad de caracterizar las propiedades mecánicas de los materiales analizando el parámetro  $P/S^2$  en función de la profundidad de indentación ( $h$ ). Este parámetro se obtiene directamente del ensayo de indentación instrumentado en el modo de MCR y es independiente tanto de la calibración del indentedor por su forma en la punta como de las suposiciones entorno al comportamiento del material. Joslin y Oliver (1990) fueron los primeros en sugerir que el parámetro  $P/S^2$  es una característica del material. Comenzando con la definición clásica de dureza, se puede escribir:

$$P = H_{IT} \times A \quad (II.9)$$

donde  $A$  nuevamente es el área de contacto proyectada. Usando las relaciones anteriormente presentadas, el área de contacto a su vez puede ser relacionada con la rigidez de contacto a través de la expresión (II.2) y eliminando el área de contacto  $A$ , de las ecuaciones (II.2) y (II.9) se obtiene que:

$$\frac{P}{S^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\pi}{4} \frac{H_{IT}}{E_r^2} \quad (\text{II.10})$$

$P/S^2$  es directamente proporcional a la dureza e inversamente proporcional al cuadrado del módulo reducido. Para materiales homogéneos,  $H$  y  $E$  son usualmente constantes sin importar la profundidad de indentación. Por lo tanto,  $P/S^2$  también es constante con la profundidad de penetración. De acuerdo a Saha y Nix (2002) la presión de contacto verdadera o dureza intrínseca de un recubrimiento, adoptando el método de Joslin y Oliver (1990) utilizando el parámetro  $P/S^2$ , puede ser determinada tomando en cuenta el efecto del apilamiento sobre el área de contacto. Este parámetro puede utilizarse solo cuando el material es elásticamente homogéneo y el módulo de elasticidad es conocido y constante.

Finalmente, son varios los autores que han tratado de estudiar la correlación existente entre la dureza y el módulo elástico con las características microestructurales de los recubrimientos proyectados térmicamente [La Barbera *et al.* 2008, Mohammadi *et al.* 2007, Chivavibul *et al.* 2007, Kimmari y Kommel 2006, Bolelli *et al.* 2006, Lima *et al.* 2005; 2001, Lima y Marple 2004, Ribeiro *et al.* 2004, Kulkarni *et al.* 2004, Planche *et al.* 2004, Guo y Kagawa 2004, Factor y Roman 2002, Li y Khor 2002, Li y Ding 2001, Alcalá *et al.* 2001, Leigh y Berndt 1999, Kim y Kweon 1999, Leigh *et al.* 1997]. En general, todos están de acuerdo con que la porosidad afecta a la dureza y el módulo de elasticidad aparente, así como ésta lo hace con los materiales sinterizados. Sin embargo, no puede establecerse una relación directa debido a que en los depósitos termorrociados la presencia de microgrietas y el grado de contacto interlamelar juegan un rol importante [Pina *et al.* 1999]. Por lo tanto, el módulo elástico aparente es más influenciado por la técnica de rociado y los parámetros que por la estructura atómica misma y el tipo de red cristalina del material. Debido a esta dependencia, algunos autores, quienes usan modelos de elemento finito para simular los esfuerzos residuales que se desarrollan dentro de los recubrimientos, prefieren más los valores experimentales del módulo de elasticidad de los depósitos que aquellos valores calculados.

Una de las investigaciones más recientes realizadas sobre recubrimientos de NiCrBSi corresponde a la conducida por Planche y colaboradores [Planche *et al.* 2004]. Estos autores estudiaron el efecto que diferentes procesos de proyección térmica (plasma atmosférico, HVOF y rociado por llama convencional) generan sobre las características de las partículas en vuelo (temperatura, velocidad y tiempo de permanencia en el chorro) a fin de correlacionar aquellas con las propiedades finales del recubrimiento. Los resultados indican que la elección de la técnica de

proyección induce importantes modificaciones en las propiedades del recubrimiento en términos de la adherencia, nivel de porosidad, dureza y módulo de Young aparente. Se encontró que cambios en la velocidad de la partícula y su temperatura son los parámetros clave que determinan las propiedades de los depósitos. En consecuencia, los mayores valores de dureza y modulo de Young aparente se alcanzaron en aquellos recubrimientos con la menor cantidad de porosidad y presencia de óxidos. Por lo tanto, empleando el sistema HVOF se pueden alcanzar los depósitos con la mayor densidad y la menor porosidad en comparación con los otros procesos evaluados. Asimismo, un trabajo similar realizado por Sampath *et al.* (2004) en recubrimientos de Ni-5%Al depositados por las técnicas de rociado por plasma al aire, rociado por arco eléctrico y rociado por HVOF, muestra que el módulo elástico aparente de los materiales depositados por termorrociado está gobernado no solamente por las propiedades elásticas intrínsecas de los constituyentes que forman la estructura, sino también por el enlace interlamelar y la densidad de poros.

La determinación de las propiedades anteriormente señaladas en los recubrimientos obtenidos por termorrociado, es difícil de llevar a cabo ya que su microestructura está caracterizada por la presencia de poros, microgrietas, límites de lamelas y partículas sin fundir las cuales inciden no solamente dificultando la medición de la diagonal menor de una huella Knoop, tal y como lo han reportado La Barbera *et al.* (2008), Factor y Roman (2002) y Alcalá (2001), sino que también hace poco precisa la determinación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos por otras vías. En general, una microestructura inhomogénea reduce la rigidez, la resistencia del recubrimiento y la integridad. Además, los recubrimientos termorrociados son conocidos por exhibir una microestructura orientada y un comportamiento anisotrópico lo cual genera mayor complejidad en su caracterización mecánica [Li *et al.* 2001, Nakamura *et al.* 2000, Leigh y Berndt 1999, Kim y Kweon 1999, Leigh *et al.* 1997].

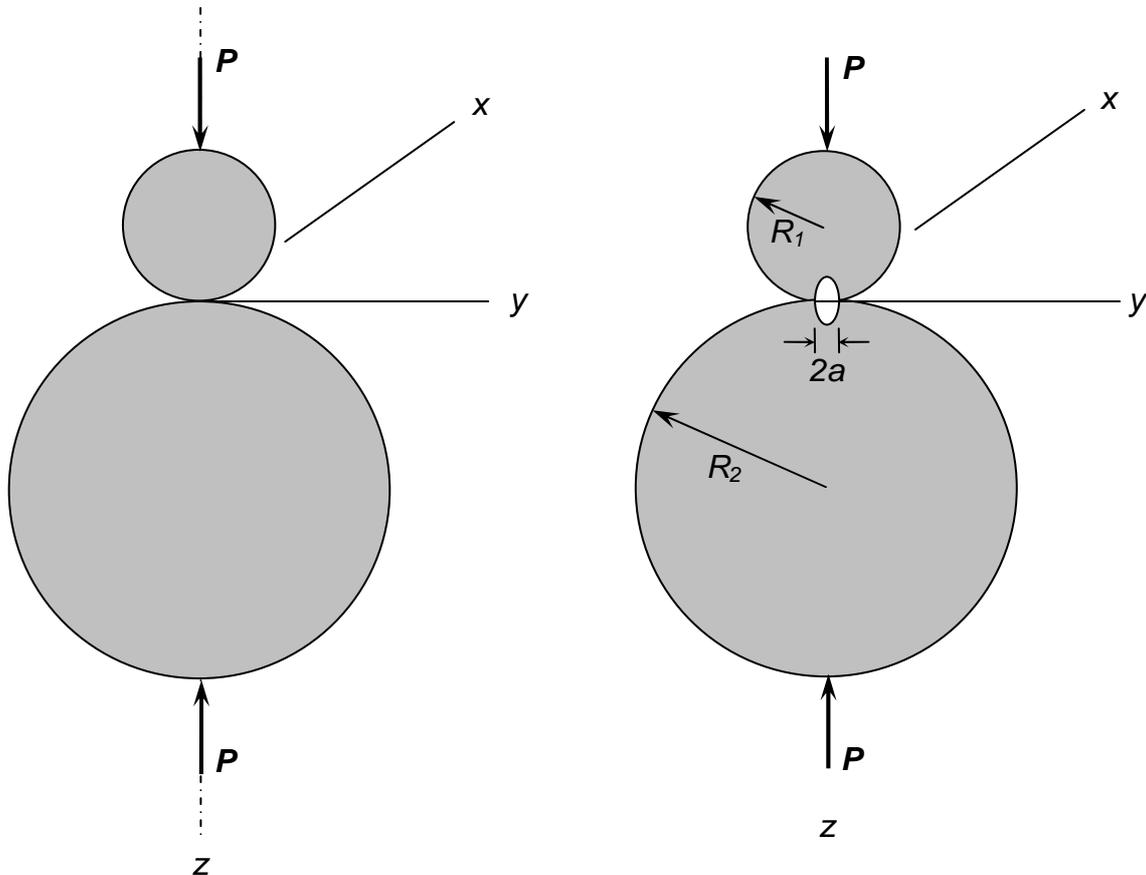
## **II.2.2. Determinación de las propiedades plásticas**

### **II.2.2.1. Ecuaciones de Hertz e indentación esférica**

La aplicación del modelo matemático de Hertz, para conocer los esfuerzos principales, esfuerzos cortantes y deflexión entre cuerpos en contacto, son de gran importancia para el diseño y análisis de fallas en elementos de máquinas, debido a la información que estos datos pueden suministrar al ingeniero o diseñador de maquinaria, a fin de definir o reconsiderar la geometría, tipo de material o carga aplicada a los cuerpos en contacto superficial. La formulación matemática para el cálculo de esfuerzos y deformaciones en estos casos, se encuentran en la mayoría de los libros de Diseño de Máquinas que existen en la actualidad [Shigley y Mischke 2004].

Aunque en el contacto Hertziano pueden considerarse dos casos de diseño: contacto esfera-esfera o contacto cilindro-cilindro, solo se abordará el primero de ellos, es decir, aquel en donde

partiendo de un punto de contacto entre las esferas al aplicar una carga, se desarrolla un área de contacto circular, Figura II.8. Este caso puede ser utilizado para el análisis de lo que ocurre en los ensayos de indentación esférica sobre superficies planas, como se observará más adelante.



**Figura II.8. Dos esferas en contacto. (a) Dos esferas en contacto soportando una fuerza  $P$ . (b) El esfuerzo de contacto tiene una distribución elíptica a través del contacto en una zona de diámetro  $2a$ .**

Considerando dos esferas sólidas elásticas sostenidas en contacto por una fuerza  $P$  tal que su punto de contacto se expande dentro de un área circular de radio  $a$ , dado por:

$$a = \left[ \frac{3 R^* P}{4 E_r} \right]^{1/3} = \left[ \frac{3 (1-\nu_1)/E_1 + (1-\nu_2)/E_2}{4 (1/R_1) + (1/R_2)} P \right]^{1/3} \quad (\text{II.11})$$

donde:  $P$  es la carga aplicada,  $\nu$ ,  $E$  y  $R^*$  son la relación de Poisson, el módulo elástico y el radio reducido respectivamente y 1 y 2 según lo indique el subíndice se refiere a las esferas de la Figura II.8.

Esta expresión general para el radio de contacto puede aplicarse a dos casos comunes: (i) Esfera en contacto con un plano ( $R_2 = \infty$ ) o (ii) esfera en contacto con una superficie interna esférica o “copa” ( $R_2 = -R$ )

Volviendo al caso de contacto esfera-esfera, la presión máxima de contacto,  $p_{max}$ , ocurre en el punto central del área de contacto.

$$p_{\max} = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad (\text{II.12})$$

Luego, el estado de esfuerzo puede calcularse basándose en los siguientes principios:

1. Los dos planos de simetría en carga y geometría dictan que  $\sigma_x = \sigma_y$
2. El esfuerzo dominante ocurre sobre el eje de carga :  $\sigma_{\max} = \sigma_z$
3. Los esfuerzos principales son  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_x = \sigma_y$  y  $\sigma_3 = \sigma_z$  siendo  $\sigma_1, \sigma_2 \geq \sigma_3$
4. La carga compresiva conduce a que  $\sigma_x, \sigma_y$  y  $\sigma_z$  sean esfuerzos compresivos

De esta manera, el cálculo de los esfuerzos principales viene dado por las siguientes expresiones:

$$\sigma_x = -p_{\max} \left[ \left[ 1 - |\zeta_a| \tan^{-1} \left( \frac{1}{|\zeta_a|} \right) \right] (1 + \nu) - \frac{1}{2(1 + \zeta_a^2)} \right] = \sigma_y = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (\text{II.13})$$

y

$$\sigma_3 = \sigma_z = \frac{-p_{\max}}{1 + \zeta_a^2} \quad (\text{II.14})$$

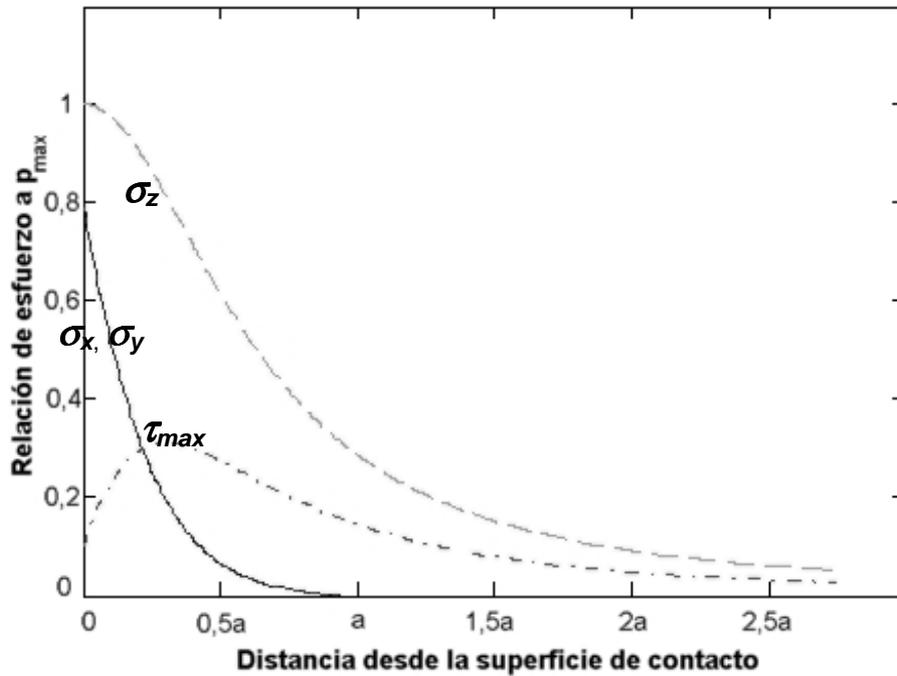
donde:  $\zeta_a = z/a =$  profundidad adimensional debajo de la superficie

$\nu =$  relación de Poisson para la esfera estudiada (1 o 2)

Al representar los esfuerzos principales sobre un círculo de Mohr, la gráfica resulta en: un círculo definido por  $\sigma_1 = \sigma_2$  los cuales están ubicados en un mismo punto y dos círculos definidos por  $\sigma_1, \sigma_3$  y  $\sigma_2, \sigma_3$  que son trazados uno arriba del otro. El esfuerzo de corte máximo,  $\tau_{\max}$ , para la gráfica se calcula como:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{\sigma_x - \sigma_z}{2} = \frac{\sigma_y - \sigma_z}{2} \quad (\text{II.15})$$

Si el esfuerzo de corte máximo,  $\tau_{\max}$ , y los esfuerzos principales  $\sigma_1, \sigma_2$  y  $\sigma_3$  son graficados como una función de la presión máxima, debajo del punto de contacto superficial se obtiene la Figura II.9. Este gráfico, basado en una relación de Poisson de  $\nu = 0,3$ , revela que existe una sección crítica sobre el eje de carga, aproximadamente a  $0,48a$  por debajo de la superficie de la esfera donde el esfuerzo de corte es máximo e igual a  $0,31p_{\max}$ . Igualmente, una vez conocidos los esfuerzos principales, es posible calcular el esfuerzo de fluencia efectivo,  $Y$ , a través del criterio de von Mises.



**Figura II.9. Magnitud de las componentes de esfuerzo debajo de la superficie como una función de la presión máxima de contacto entre las esferas.**

Sí se considera la deformación de un metal idealmente plástico, de superficie plana con esfuerzo de fluencia  $Y$ , que ha sido penetrado por un indentador esférico de radio  $R_I$  y asumiendo que la fricción entre el indentador y la superficie del metal es muy pequeña y que por tanto se puede considerar insignificante, entonces la aplicación de la carga al indentador daría lugar a que tanto la superficie del metal como el indentador mismo se deformen elásticamente, de acuerdo a lo indicado por las ecuaciones clásicas de Hertz [Hertz 1881]. La región de contacto corresponde a un círculo de radio  $a$  dado por la ecuación (II.11) en una forma más simplificada como

$$a = \left[ \frac{3 R_I P}{4 E_r} \right]^{1/3} = \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) R_I P \right]^{1/3} \quad (\text{II.16})$$

donde  $P$  es la carga aplicada,  $E_1$  y  $E_2$  son los módulos de Young del indentador y el metal respectivamente y  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son los valores correspondientes de la relación de Poisson.

Por lo tanto el área proyectada  $A$  de la indentación es proporcional a  $P^{2/3}$  y la presión media  $p_m$  sobre la región de contacto es proporcional a  $P^{1/3}$  (Figura II.10a). Además, se sabe que la presión o esfuerzo normal a través del círculo de contacto no es uniforme, pero en cualquier punto a una distancia  $x$  del centro de la indentación tiene un valor de:

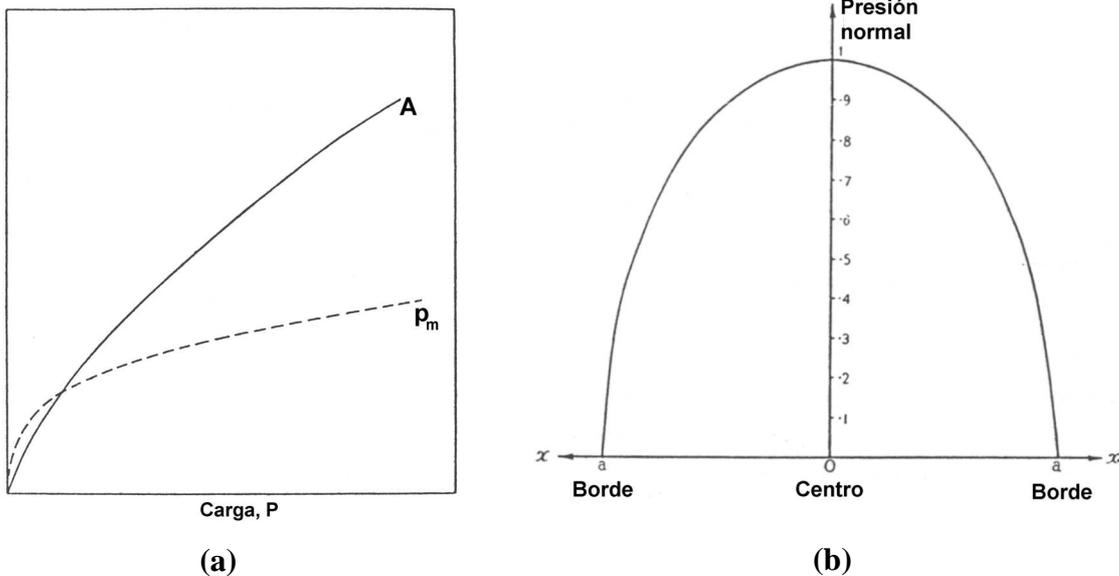
$$p = p_0 \left( 1 - x^2/a^2 \right)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

donde  $p_0$  es la presión en el centro del círculo de contacto (Figura II.10b), de lo que se desprende que:

$$p_{\max} = \frac{3}{2} p_m \quad (\text{II.18})$$

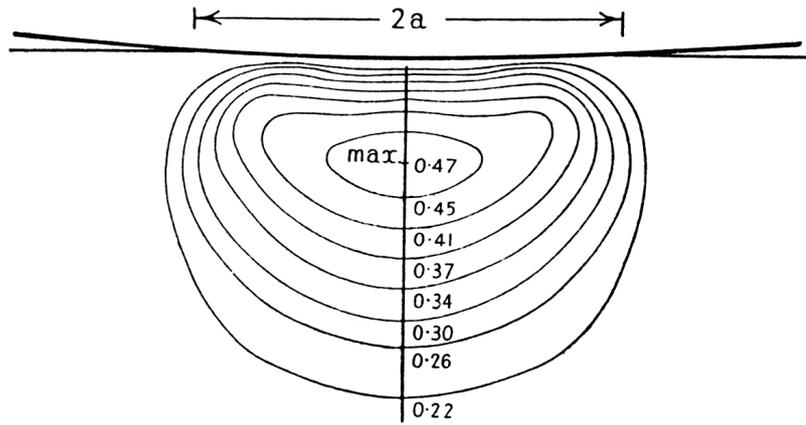
Cuando se inicia la deformación plástica y se aplica el criterio de Tresca o de von Mises para los esfuerzos en el metal se encuentra que la condición para la plasticidad se alcanza en un punto por debajo de la superficie real de contacto [Timoshenko 1934]. La Figura II.11 muestra que el esfuerzo de corte calculado en el metal por debajo de la superficie ha sido graficado y se puede ver que el valor máximo ocurre en un punto alrededor de  $0,5a$  por debajo del centro del círculo de contacto, como se discutió anteriormente. El valor del esfuerzo de corte en este punto depende ligeramente de la relación de Poisson, pero para la mayoría de los metales esta relación está alrededor de  $0,3$  y así se tiene un valor aproximado de  $0,47p_m$ , donde  $p_m$  es la presión media sobre el círculo de contacto. Además, en este punto los dos esfuerzos radiales son iguales, por lo que en este caso tanto el criterio de Tresca como el de von Mises indican que la fluencia ocurrirá con un esfuerzo de corte igual a  $0,5Y$ , es decir cuando  $0,47p_m = 0,5Y$ . Esto significa que la deformación plástica comienza en esta región cuando:

$$p_m \approx 1,1Y \quad (\text{II.19})$$



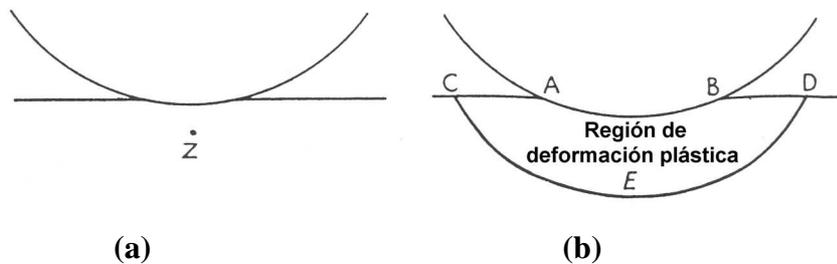
**Figura II.10. (a) Deformación elástica de una superficie plana por una esfera: el área de contacto  $A$  es proporcional a  $P^{2/3}$  y la presión media  $p_m$  es proporcional a  $P^{1/3}$ . (b) Distribución de presiones sobre el círculo de contacto cuando una superficie plana es deformada elásticamente por una esfera [Tabor 1951].**

Siempre que la presión media sea menor que  $1,1Y$  la deformación permanecerá completamente elástica y al remover la carga la superficie y el indentador recuperarán su forma original. Sin embargo, tan pronto como  $p_m$  alcance el valor de  $1,1Y$  ocurrirá algo de deformación plástica en la región  $Z$  (Figura II.12a). El resto del metal es deformado elásticamente de manera que al remover la carga la cantidad de deformación residual es muy pequeña.



**Figura II.11. Deformación elástica de una superficie plana por una esfera, mostrando el esfuerzo de corte máximo en el volumen del material debajo de la superficie deformada. El esfuerzo de corte máximo ocurre debajo del centro del círculo de contacto y tiene un valor de aproximadamente  $0,47p_m$ . La deformación plástica ocurrirá primero en este punto cuando el esfuerzo de corte sea igual a  $0,5Y$ , es decir cuando  $p_m \approx 1,1Y$  [Tabor 1951].**

A medida que la carga del indentador se incrementa, la cantidad de deformación plástica alrededor de la indentación aumentará y la presión media sistemáticamente se elevará hasta que el material completo alrededor de la indentación esté en un estado de plasticidad (Figura II.12b). No es fácil definir la etapa en la cual ocurre esto y la aproximación más simple es decir que se ha alcanzado tal estado cuando la presión de fluencia varía poco con un incremento mayor del tamaño de la indentación.



**Figura II.12. Deformación plástica de un metal idealmente plástico por un indentador esférico [Tabor 1951].**

Por lo tanto, debería esperarse que la curva característica de presión-carga de un indentador esférico que penetra un cuerpo idealmente plástico siga la curva mostrada en la Figura II.13. La porción  $OA$  representa la deformación elástica inicial proporcional a  $P^{1/3}$ . El punto  $L$  corresponde al inicio de la deformación plástica que ocurre cuando  $p_m = 1,1Y$ . La porción a trazos semicontinuo  $LM$  representa una región de transición a medida que la cantidad de fluencia plástica aumenta, mientras que  $MN$  representa la condición de completa plasticidad donde  $p_m$  es del orden de  $3Y$  de acuerdo a Tabor [Tabor 1950]. Por conveniencia a menudo se refiere  $p_m$  como la presión de fluencia

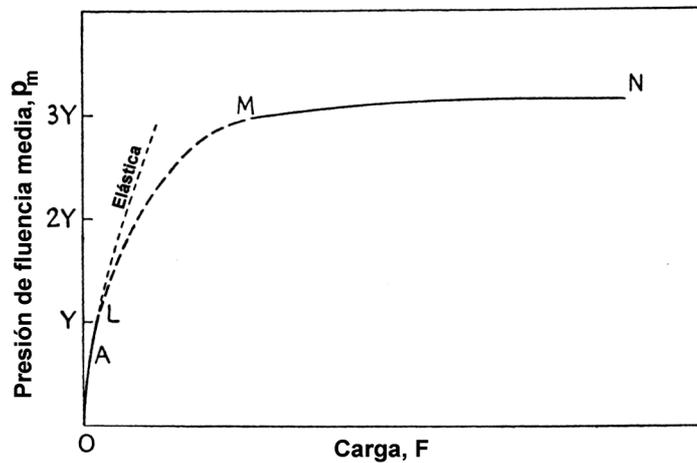
del metal y de acuerdo a la Figura II.13 ésta aumenta desde un valor aproximado de  $1,1Y$  hasta  $3Y$  en la medida en que la deformación pasa desde la deformación plástica inminente hasta un estado de completa deformación plástica.

Algunas pruebas de indentación realizadas por Tabor (1951) utilizando un indentador Brinell sobre diferentes metales significativamente endurecidos por deformación mostraron que la presión de fluencia esencialmente es independiente de la carga y el tamaño de la indentación, o en forma equivalente se pudiera decir que el índice de Meyer  $n$  para materiales endurecidos toma un valor de 2.

Finalmente, en una primera aproximación la fluencia plástica completa ocurre cuando:

$$p_m = cY \quad (\text{II.20})$$

donde,  $c$  es aproximadamente igual a 3.



**Figura II.13. Curva característica de presión-carga de un metal idealmente plástico deformado por un indentador esférico:  $AO$  = deformación elástica,  $L$  = inicio de la deformación plástica donde  $p_m \approx 1,1Y$ ,  $MN$  = región completamente plástica donde  $p_m \approx 3Y$  [Tabor 1951].**

En el caso particular de la indentación de los sistemas recubiertos, la geometría que prevalece es aquella de una esfera sobre plano. Sin embargo, el problema se complica un poco más en comparación con la indentación de los materiales masivos ya que el módulo reducido ( $E_r$ ) involucra tanto al indentador como al sistema substrato-recubrimiento y además, el módulo compuesto de dicho sistema ( $E_c$ ) es una función del tamaño de la huella ( $a$ ). El cálculo del módulo compuesto del sistema substrato-recubrimiento se puede realizar a partir de la expresión empírica propuesta por Doerner y Nix (1986):

$$\frac{1}{E_c(a)} = \frac{1}{E_f} + \left( \frac{1}{E_{sb}} - \frac{1}{E_f} \right) \exp\left( -\frac{\alpha a}{a} \right) \quad (\text{II.21})$$

donde  $E_f$  y  $E_{sb}$  representan el módulo de elasticidad del recubrimiento y sustrato, respectivamente,  $\alpha$  una constante a ser determinada a partir de los datos experimentales,  $t$  el espesor del recubrimiento y  $a$  es el radio de la huella residual de la indentación. De esta manera, el módulo reducido viene dado por:

$$E_r(a) = \left( \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_c(a)} \right)^{-1} \quad (\text{II.22})$$

Por lo que el tamaño de la huella viene dado por:

$$a = \left( \frac{3Pd_i}{8E_r(a)} \right)^{1/3} \quad (\text{II.23})$$

donde  $d_i$  representa el diámetro del indentador esférico y  $P$  la carga aplicada. La formulación anterior implica que el tamaño de la huella debe determinarse mediante un procedimiento iterativo y que posteriormente se realiza el cálculo de los esfuerzos en el sistema sustrato-recubrimiento. La observación experimental de la mínima huella provocada por la indentación permitiría realizar un cálculo bastante aproximado del esfuerzo de fluencia del recubrimiento, siempre que el máximo esfuerzo de von Mises del sistema se encuentre dentro de este.

### II.2.2.2. Predicción de la resistencia a la fluencia a partir de ensayos de indentación instrumentados

Los ensayos de indentación han sido tradicionalmente utilizados para evaluar la dureza de los materiales y en las últimas décadas han sido cada vez más empleados como una herramienta para la determinación de una gran variedad de propiedades mecánicas tales como, esfuerzo de fluencia, exponente de endurecimiento por deformación, tenacidad de fractura, propiedades viscoelásticas y módulo de elasticidad [Pei *et al.* 2007, Uzun *et al.* 2005, Fischer 2002, Factor y Roman 2002, Menčík *et al.* 1997]. Estas propiedades a menudo se requieren a fin de caracterizar nuevos materiales y recubrimientos que por sus dimensiones son de difícil evaluación a través de ensayos convencionales de doblado, tracción o ultrasonido, pero que mediante las técnicas de indentación pueden ser establecidas al permitir estudiar el comportamiento de pequeños volúmenes de material sin considerar el efecto del sustrato sobre la propiedad medida [Leigh *et al.* 1997].

La dureza está relacionada con las propiedades plásticas de los materiales, principalmente con el esfuerzo de fluencia y el exponente de endurecimiento por deformación de acuerdo a la expresión (II.20) o en forma análoga Tabor (1951) sugirió que la dureza podía relacionarse con el esfuerzo de fluencia de los materiales por la expresión:

$$H = c\sigma_y \quad (\text{II.24})$$

donde  $c$  es el así llamado factor de constricción el cual depende solo de la geometría del indentador [Atkins 1965] y  $\sigma_y$  es el esfuerzo de fluencia del material. Esta relación es válida para metales blandos, donde el endurecimiento por deformación es muy pequeño y  $c$  tiene un valor de aproximadamente 2,8 a 3,0. Para los materiales con endurecimiento por deformación significativo,  $\sigma_y$  en la ecuación (II.24) debe reemplazarse por el esfuerzo representativo  $\sigma_r$  el cual corresponde a una deformación plástica representativa  $\varepsilon_r$ . Luego, para un indentador esférico, la deformación plástica representativa viene dada por:

$$\varepsilon_r = 0,2 \frac{a}{R} \quad (\text{II.25})$$

donde  $a$  es el radio de contacto y  $R$  es el radio de la bola del indentador. Para indentadores agudos (Vickers, Berkovich y cónicos), la deformación plástica representativa puede ser aproximada por la expresión [Johnson 1985]:

$$\varepsilon_r = 0,2 \tan \gamma \quad (\text{II.26})$$

donde  $\gamma$  es el ángulo entre la superficie del indentador y la superficie de contacto, como se muestra en la Figura II.7.

En realidad, el factor de constricción es aproximadamente independiente de las propiedades de los materiales solo cuando estos alcanzan deformación plástica completa. En general, el citado factor debería variar tanto con las propiedades del material como con la geometría del indentador. Johnson (1985) derivó una relación para correlacionar el factor de constricción con las propiedades de los materiales elasto-plásticos basados en el modelo de la cavidad, obteniendo:

$$c = \frac{H}{\sigma_r} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{E}{6\sigma_r(1-\nu)} \tan \gamma + \frac{2}{3} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right] \right\} \quad (\text{II.27})$$

donde  $E$  y  $\nu$  son el módulo elástico y la relación de Poisson del material, respectivamente. El factor de constricción debería variar desde un valor de 0,5 (indentador cónico) o 1,1 (indentador esférico) para el inicio de la fluencia hasta alrededor de 3 para la deformación plástica completa del material con  $(E \tan \gamma) / \sigma_r > 30$  [Johnson 1985]. Algunas simulaciones por elemento finito con indentadores agudos sobre materiales elasto-plásticos han mostrado también que el factor de constricción para materiales duros con gran deformación elástica es mucho menor que 3, aunque la dureza sea todavía una función del esfuerzo a una deformación plástica representativa del 10% para un indentador cónico con un semi ángulo en la punta de  $70,3^\circ$  [Xu y Rowcliffe 2002]. Además, la existencia de la fricción durante la indentación también puede influir sobre el factor de constricción de dureza.

Una forma expedita para determinar las propiedades plásticas de los materiales es a través de ensayos de indentación esférica, donde la deformación plástica representativa, ecuación (II.25), aumenta con el aumento de la deformación de indentación. De esta manera, es posible obtener una

variación continua del esfuerzo de fluencia y la deformación plástica de los materiales, es decir una curva de esfuerzo-deformación combinando la ecuación (II.24) y (II.25). En la literatura existen métodos basados en este concepto para relacionar los parámetros de la indentación esférica con las curvas de esfuerzo-deformación reales [Ahn y Kwon 2001, Taljat *et al.* 1998, Alcalá *et al.* 1998, Field y Swain 1995; 1993]. Sin embargo, en el caso de indentación aguda, la deformación plástica representativa, dada por la ecuación (II.26), es independiente de la profundidad de penetración debido a la similitud geométrica del indentador, por lo que una combinación de las ecuaciones (II.24) y (II.26) solo puede establecer el esfuerzo representativo a cierta deformación plástica representativa, es decir un punto de la curva esfuerzo-deformación del material. Este esfuerzo representativo puede utilizarse para aproximar la resistencia a la fluencia de los materiales, siempre que el endurecimiento por deformación del material sea insignificante. En el caso de los materiales con endurecimiento por deformación significativo, son necesarias las relaciones entre las propiedades plásticas y los parámetros de indentación para lograr determinar las propiedades plásticas a partir de la indentación aguda.

Numerosos han sido los trabajos realizados a fin de derivar el esfuerzo de fluencia y el exponente de endurecimiento por deformación de los materiales a partir de las curvas de carga-profundidad de penetración con indentadores agudos. Se han llevado a cabo simulaciones de elemento finito con estos indentadores sobre materiales elasto-plásticos que siguen un endurecimiento por deformación de tipo potencia con la finalidad de encontrar las relaciones entre las propiedades plásticas (principalmente el esfuerzo de fluencia y el exponente de endurecimiento por deformación) con los parámetros de indentación obtenidos a partir de una curva de carga-profundidad de penetración, tales como,  $H$ ,  $E$ ,  $S$ ,  $A_c$ ,  $h_f$  y  $h_{max}$ . Basado en los resultados del análisis por elemento finito, diferentes métodos se han propuesto para obtener el esfuerzo de fluencia y el exponente de endurecimiento por deformación de los materiales [Mata y Alcalá 2003, Xu y Rowcliffe 2002, Zeng y Chiu 2001, Venkatesh *et al.* 2000, Giannakopoulos y Suresh 1999]. Aunque todos estos métodos permiten determinar las propiedades plásticas de los materiales usando instrumentos de indentación sensibles a la profundidad de penetración, la exactitud todavía es limitada en la práctica ya que los materiales puede que no sigan rigurosamente el comportamiento mecánico asumido en las simulaciones de elemento finito.

Actualmente, es bien conocido que las curvas de carga-profundidad de penetración con los indentadores cónicos (Vickers y Berkovich), dependen del esfuerzo de fluencia, la capacidad de endurecimiento por deformación y del módulo elástico de los materiales [Giannakopoulos y Larsson 1997, Larsson *et al.* 1996, Giannakopoulos *et al.* 1994, Johnson 1970]. Estos resultados proporcionan los principios para emplear las técnicas de indentación con penetradores agudos a fin de evaluar el esfuerzo de fluencia y el parámetro de endurecimiento por deformación. Sin embargo,

de acuerdo a Cheng y Cheng (1998a) debido a que la forma de aquellos indentadores es “auto-similar”, la curva de carga puede proporcionar solamente una cantidad independiente, la cual es una combinación de las propiedades elásticas y plásticas de los materiales. Para comprender la aplicación potencial de la indentación aguda en la evaluación del esfuerzo de fluencia, es necesario identificar otra característica en los datos de indentación que dependa de una de las propiedades plásticas. Este problema fue abordado por Giannakopoulos y Suresh (1999), quienes propusieron que el parámetro de endurecimiento por deformación podría vincularse a la relación de profundidad de penetración en descarga o a la relación de trabajo por indentación. La propuesta mostró ser válida de acuerdo a los cálculos realizados por elemento finito, pero no ha sido ampliamente probada a través de experimentos. Una preocupación importante de dicho planteamiento es que un error del 0,5% en la determinación de la relación del trabajo por indentación puede producir un 20% de desviación en el esfuerzo de fluencia [Cheng y Cheng 1998b].

Más recientemente, Zeng y Chiu (2001) propusieron otra vía que también utiliza indentadores agudos para derivar las propiedades elásticas y plásticas de los materiales. La característica clave del método radica en el hecho que la curva de descarga se utiliza para determinar tanto el módulo de Young  $E$ , como el parámetro de endurecimiento por deformación  $\sigma_u/\sigma_y$ . Mientras que la curva de carga permite estimar el esfuerzo de fluencia del material  $\sigma_y$ . Este esquema es un método empírico basado en la observación experimental así como también en cálculos de elemento finito [Giannakopoulos y Larsson 1997]. Así, combinando las dos propiedades derivadas a partir del proceso de descarga con la información de la curva de carga [Larsson *et al.* 1996] se haya el esfuerzo de fluencia. Con la finalidad de establecer la confiabilidad de este método empírico, Zeng y Chiu (2001) llevaron a cabo experimentos de nanoindentación en 14 materiales diferentes donde el intervalo del módulo elástico variaba entre 3 y 650 GPa y el intervalo de dureza desde 0,1 hasta 30 GPa. Los resultados mostraron ser consistentes con los valores reportados por la literatura y con aquellos derivados mediante otros métodos de análisis de los datos de indentación.

El método parte de un análisis el cual sugiere que la curva de descarga puede ser descrita como la combinación lineal de dos casos extremos. Por un lado, un caso en el que la curva de descarga del material puede describirse a través de una línea recta, si el material presenta un comportamiento elástico-perfectamente plástico (si el parámetro de endurecimiento por deformación es pequeño), y otro caso, por el contrario, donde la curva de descarga será similar una curva parabólica (material completamente elástico) si el parámetro de endurecimiento por deformación es grande. Por lo tanto:

$$P = (1 - \theta)f(\nu)Eh^2 + 2\theta\sqrt{\frac{24,56}{\pi}} \frac{E}{1 - \nu^2} h_0(h - h_0) \quad (\text{II.28})$$

donde,  $(1-\theta)$  y  $\theta$  corresponden al peso de las respuestas elástica y elástica-perfectamente plástica en la curva de descarga, respectivamente.  $\theta = \sigma_y / \sigma_u$ , es el parámetro de endurecimiento por deformación del material, siendo  $\sigma_y$  el esfuerzo de fluencia y  $\sigma_u$  el esfuerzo a una deformación equivalente de 29%. Al igual que en las expresiones anteriores,  $E$  es el módulo de elasticidad del material y  $h_0$  es un parámetro que está relacionado a la profundidad de penetración plástica en una indentación sobre un material elástico-perfectamente plástico. Asimismo,  $f(\nu)$  es el efecto de la relación de Poisson  $\nu$ , sobre una indentación elástica y viene dado por:

$$f(\nu) = \frac{2,1891(1 - 0,21\nu - 0,01\nu^2 - 0,41\nu^3)}{1 - \nu^2} \quad (\text{II.29})$$

La expresión (II.28) es una ecuación empírica que permite analizar la curva de descarga de un material elasto-plástico general, sometido a una indentación Berkovich. El peso  $\theta$  depende principalmente del parámetro de endurecimiento por deformación  $\sigma_y / \sigma_u$ . Cuando el comportamiento es elástico-perfectamente plástico  $\theta = 1$ . Por otro lado, cuando el comportamiento es completamente elástico  $\theta = 0$ .

De esta manera, el primer paso del procedimiento a fin de encontrar el esfuerzo de fluencia, consiste en ajustar la ecuación (II.28) a los datos de la curva de descarga de indentación sometida a las siguientes restricciones:

$$\begin{aligned} 1 &\geq \theta \geq 0, \\ E &> 0, \\ \eta h_{\max} &\geq h_0 \geq h_{\min} \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

De este ajuste se obtiene el módulo de Young  $E$ , el parámetro de endurecimiento por deformación  $\theta$  y la profundidad de penetración plástica  $h_0$ . La relación  $h_0/h_{\max}$  indica la ocurrencia de apilamiento ( $h_0/h_{\max} > 1$ ) o de arrastre ( $h_0/h_{\max} < 1$ ). Donde  $h_{\max}$  y  $h_{\min}$  son las profundidades de penetración máxima y mínima registradas durante la descarga y el parámetro  $\eta$  depende de los materiales y se toma como 1 o 1,1. La primera opción  $\eta = 1$  es adoptada para materiales duros tales como la silica fundida, vidrio,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , WC-Co y zafiro. La segunda opción  $\eta = 1,1$  se emplea para metales tales como Al y Cu. La elección de un valor elevado de  $\eta$  refleja el hecho que existe apilamiento alrededor de las huellas en el caso de la indentación de metales y aleaciones tales como Al, Cu, Ni, y acero inoxidable. El apilamiento causa que la profundidad de penetración efectiva en aquellos materiales sea mayor que la profundidad registrada en los experimentos. Por lo tanto, el parámetro  $h_0$  debería permitirse que exceda la profundidad máxima registrada  $h_{\max}$ , o equivalentemente tiene que ser mayor que 1.

El segundo paso, consiste en ajustar los datos de la curva de carga a la función  $P = Ch^2$ , donde  $P$  es la carga de indentación,  $h$  es la profundidad de penetración medida desde la superficie y

$C$  es una constante que depende de la geometría del indentador y las propiedades del material. Esta relación ha sido demostrada por simulación numérica tanto para materiales elásticos-perfectamente plásticos como elástico-plástico. [Venkatesh *et al.* 2000, Cheng y Cheng 1999; 1998a; 1998b; 1998c; 1997, Giannakopoulos y Larsson 1997, Larsson *et al.* 1996, Giannakopoulos *et al.* 1994, Briscoe *et al.* 1994, Bilodeau 1992]. La constante  $C$  puede encontrarse a través de diferentes aproximaciones [Giannakopoulos y Larsson 1997, Larsson *et al.* 1996, Giannakopoulos *et al.* 1994, Briscoe 1994, Bilodeau 1992]. Los resultados obtenidos por análisis de elemento finito que consideran un indentador Berkovich establecen que para un material elástico-plástico se cumple:

$$P = \frac{1,273}{(\tan 24,7^\circ)^2} \left( 1 + \frac{\sigma_u}{\sigma_y} \right) \left( 1 + \ln \frac{E \tan 24,7^\circ}{3\sigma_y} \right) \sigma_y h^2 \quad (\text{II.31})$$

Por lo tanto, substituyendo el coeficiente  $C$  y los resultados de  $E$ ,  $\theta$  derivados en el primer paso dentro de la ecuación (II.31) se determina el esfuerzo de fluencia  $\sigma_y$  del material.

### II.2.3. Fatiga de los sistemas recubiertos por HVOF

La industria aeronáutica constituye un importante campo de aplicación de los recubrimientos termorrociados, particularmente en lo que se refiere a componentes dinámicos de helicópteros y aviones, los cuales incluyen componentes de transmisión y cabezas de rotor, cilindros internos de trenes de aterrizaje, ejes, pasadores y actuadores, ejes de propulsión, actuadores hidráulicos para sistemas diferentes a los de trenes de aterrizaje, partes de motores de turbina a gas, etc. [Khaled 2002, Buffoli y Pesetti 1995]. La resistencia al desgaste deslizante, abrasivo y por frotamiento (“fretting”) de las aleaciones ligeras y los aceros de alta resistencia con elevada tenacidad y buenas propiedades a fatiga para este tipo de aplicaciones puede aumentarse por medio de la aplicación de recubrimientos adecuados.

Sin embargo, cualquier sistema recubierto que genere una mejora en las propiedades de desgaste pudiera reducir drásticamente la vida a fatiga de los componentes, tal y como se ha encontrado en aquellas partes recubiertas con cromo duro, en las cuales aunque se produce una mejora ante condiciones de desgaste, su desempeño frente a cargas dinámicas es inferior al de las mismas partes sin recubrir [Ibrahim y Berndt 2007, Voorwald *et al.* 2005, HCAT 2004, Sartwell *et al.* 2002; 1998, Khaled 2002, Nascimento *et al.* 2001a; 2001b, McGrann *et al.* 1998a]. Este comportamiento se ha atribuido a la densidad de microgrietas y los elevados esfuerzos residuales de tensión encontrados en dichos recubrimientos [Carvalho y Voorwald 2007, Voorwald *et al.* 2005, Nascimento *et al.* 2001b]. De acuerdo a Pina *et al.* (1997), estos esfuerzos residuales, originados durante el proceso de electrodeposición, pueden alcanzar valores hasta de aproximadamente 800 MPa. Básicamente, la densidad de microgrietas está relacionada a los elevados esfuerzos residuales de tensión, dureza y resistencia a la corrosión.

En general, el comportamiento frente al desgaste de diferentes recubrimientos duros ha sido extensamente estudiado y se conoce bastante bien, de manera tal que los mismos pueden ser seleccionados de manera segura para aplicaciones específicas. Por el contrario, el diseño correcto de un componente recubierto contra fallas por fatiga requiere mayores estudios, así como un conocimiento detallado del efecto de los recubrimientos sobre las propiedades a fatiga del sustrato. En particular, la calificación de un depósito termorrociado como reemplazo aceptable de los recubrimientos de cromo duro requiere de su validación en componentes sensibles a la fatiga, como por ejemplo en los componentes de motores de avión, en los cuales la fatiga de alto ciclaje se ha encontrado que es la principal causa de falla [Padilla *et al.* 2002, Rhys-Jones y Cunningham 1990], presentándose como requerimiento mínimo que la aplicación del recubrimiento termorrociado no genere una disminución en las propiedades a fatiga del sustrato o al menos que su desempeño supere el mostrado por aquellos depósitos de cromo duro [HCAT 2004, Khaled 2002, Sartwell *et al.* 2002].

Son numerosos los factores que afectan las propiedades a fatiga de los recubrimientos proyectados térmicamente sobre materiales metálicos, haciendo el fenómeno de fatiga complicado; ejemplos de tales factores incluyen: las condiciones de granallado para limpiar e incrementar la rugosidad de la superficie del sustrato, el sistema de proyección de los polvos que formaran el recubrimiento, los eventuales tratamientos por llama del recubrimiento para eliminar cualquier porosidad en éste, el nivel de esfuerzos residuales en el depósito, la adherencia, la presencia de un ambiente corrosivo, etc. [Akebono *et al.* 2008, Oh *et al.* 2008, Al-Fadhli *et al.* 2006, de Camargo *et al.* 2007, Voorwald *et al.* 2005, Oliveira *et al.* 2001].

En relación a los tratamientos térmicos por llama y sus influencia sobre la microestructura de los recubrimientos termorrociados y las propiedades de fatiga, Akebono *et al.* (2008), investigaron dicho efecto en un recubrimiento base níquel auto-fundente (Ni-13,7Cr-2.96B-4,40Si-2,67Fe-0,60C; % en peso) depositado sobre un acero AISI 1036. Para la deposición del recubrimiento se empleó el método de proyección por llama utilizando una mezcla gaseosa de oxígeno-acetileno, una distancia de rociado de 200 mm y un espesor de recubrimiento de 1,5 mm. La operación de granallado no se realizó ya que según los autores de esta manera se eliminan las variaciones que probablemente pudiera introducir esta operación al generar superficies rugosas que no necesariamente son idénticas para todas las condiciones en estudio. Los tratamientos térmicos fueron realizados en un horno al vacío durante 0,5; 4 y 10 h a una temperatura de 1283 K. Los ensayos de fatiga en flexión rotativa se realizaron a temperatura ambiente empleando una frecuencia de 50 Hz sobre los especímenes mecanizados hasta 1,0 mm de espesor, tratados térmicamente y después pulidos en forma similar al sustrato. Los resultados indicaron que las propiedades a fatiga fueron significativamente dependientes del tamaño y distribución de la

porosidad presente en el recubrimiento, así como de la dureza de la matriz rica en níquel. La condición con el menor tiempo de tratamiento térmico resultó con la mejor propiedad a fatiga debido a la menor cantidad de poros, comparada con aquellas condiciones tratadas térmicamente a mayores tiempos. Así mismo, el mayor tiempo de tratamiento térmico facilitó la precipitación y engrosamiento de compuestos ricos en cromo que resultan en la disminución de la dureza de la matriz del recubrimiento. Además, se encontró que las grietas de fatiga se propagan preferencialmente a través de la matriz y la disminución de su dureza resultó en propiedades a fatiga inferiores.

Otro aspecto de importancia está relacionado con el control apropiado del espesor de los recubrimientos. Se ha encontrado que las propiedades a fatiga de los recubrimientos termorrociados mejoran significativamente y es posible combatir la delaminación seleccionando apropiadamente su espesor [Ahmed 2002]. El comportamiento a la fatiga de recubrimientos más delgados (200  $\mu\text{m}$ ) es superior respecto a los depósitos más gruesos (450  $\mu\text{m}$ ) donde la posibilidad de iniciarse grietas es mayor [Tipton 1995].

Asimismo, la adherencia de los recubrimientos proyectados térmicamente es de crucial importancia ya que ésta influencia el desempeño de los recubrimientos producidos, tales como, su resistencia al impacto, vida a fatiga e incluso la resistencia a la corrosión [Kuroda *et al.* 2004] Sin embargo, aunque la preparación superficial previa a la deposición mejora el enlace entre el sustrato y el recubrimiento, la resistencia a la fatiga del sustrato puede disminuir debido al granallado con partículas de alúmina, como lo han señalado múltiples investigaciones [Al-Anazi *et al.* 2007, Al-Fadhli *et al.* 2006, Puchi-Cabrera *et al.* 2006a; 2006b; 2003, Oliveira *et al.* 2001, Hernández *et al.* 2000]. Durante el proceso de granallado algunas partículas de alúmina pueden alojarse en el sustrato convirtiéndose en concentradores de esfuerzo, lo cual favorece la nucleación de grietas y disminuye la resistencia a la fatiga del material [Puchi-Cabrera *et al.* 2003, Padilla *et al.* 2002, Nascimento *et al.* 2001a].

Varios estudios indican que existe una relación entre la resistencia a la fatiga, los esfuerzos residuales compresivos y la adhesión del recubrimiento al sustrato [Stokes y Looney 2004, Ahmed *et al.* 2002]. En relación a este punto Khaled (2002) afirma que el desempeño de cualquier depósito, sea electro-depositado o termorrociado, dependerá no solamente de si éste está adherido al sustrato, sino que también dependerá de la adherencia desarrollada. La efectividad de cualquier depósito frente a la corrosión dependerá entre otras cosas de su adherencia al sustrato, cuando el conjunto es sometido a flexión mecánica o dilataciones térmicas. Si los esfuerzos generados por la aplicación de un momento flector exceden la resistencia adhesiva del recubrimiento al sustrato, este pudiera delaminarse, por lo que una elevada resistencia adhesiva es deseable.

La resistencia a la fatiga de un material también está significativamente afectada por el tipo de sustrato y recubrimiento rociado térmicamente [Ogawa *et al.* 1998]. En este sentido, Sartwell *et al.* (2000) estudiaron el desempeño a la fatiga de alto y bajo ciclaje de dos recubrimientos de WC-17Co y Triballoy 400, obtenidos a través de la técnica de HVOF, depositados sobre muestras de una aleación de aluminio 7075-T73. Estos autores indicaron que los recubrimientos de Triballoy 400 no producen casi disminución a fatiga, mientras que la aleación de WC-17Co genera una disminución en la vida a fatiga similar a la que induce el cromo duro, resultado éste que se asoció a la significativa diferencia existente entre los módulos elásticos del recubrimiento y el sustrato.

Por otro lado, Ibrahim y Berndt (2007) recientemente llevaron a cabo un estudio comparativo que involucraba un análisis detallado del comportamiento a fatiga y a la deformación de dos grupos de muestras depositadas sobre un acero AISI 4340. Un grupo de probetas fueron recubiertas con un depósito de WC-Co vía HVOF y el otro grupo con cromo duro. Los ensayos de fatiga fueron realizados en una máquina de flexión rotativa y el estudio de deformación se realizó a fin de estimar el módulo elástico aparente del sistema sustrato-recubrimiento a través de ensayos de flexión con galgas de deformación adheridas a la superficie de cada grupo de probetas. Dichos investigadores encontraron que los especímenes recubiertos con WC-Co y cromo duro presentan módulos de Young aparente mayores que el sustrato, siendo este aumento de aproximadamente 36% y 13% respectivamente. También reportaron una disminución de la vida a la fatiga de las muestras con cromo duro y un aumento en la resistencia a la fatiga del material base con WC-Co, debido a la mayor capacidad de este último recubrimiento, con un elevado módulo de elasticidad, para soportar una porción relativamente elevada de la carga aplicada y la presencia de esfuerzos residuales compresivos en el depósito, los cuales son inducidos por el proceso de rociado, siendo el efecto de mayor contribución a la mejora en la vida a la fatiga la capacidad de soporte de carga. Por lo tanto, de acuerdo a resultados experimentales obtenidos por Ibrahim y colaboradores [Ibrahim y Berndt 2007, Ibrahim *et al.* 2007], la resistencia a la fatiga de los componentes termorrociados puede considerarse como una combinación del desempeño del depósito y el sustrato. De esta manera, un recubrimiento con un módulo de elasticidad elevado es más rígido y en consecuencia sostendrá una carga mayor que un recubrimiento de módulo elástico menor.

De acuerdo a los aspectos señalados anteriormente, aunque han sido varias las investigaciones desarrolladas para estudiar el efecto de diversas variables sobre el comportamiento a la fatiga de los recubrimientos proyectados térmicamente, también es cierto que el estudio de estos recubrimientos en condiciones de fatiga-corrosión ha sido muy limitado, a pesar que una gran parte de los componentes en servicio de la industria automotriz, de la aviación y naval pudieran estar sometidos a cargas cíclicas severas bajo ambientes agresivos, siendo por lo tanto de suma importancia la determinación de las propiedades a corrosión fatiga del sistema.

En relación al desempeño de los recubrimientos base níquel en fatiga-corrosión, son pocos los trabajos divulgados en esta dirección [Boudi *et al.* 2008, Al-Fadhli *et al.* 2006, Puchi-Cabrera *et al.* 2006a, Oliveira *et al.* 2001, Hidalgo *et al.* 2000]. Los trabajos previos indican que los recubrimientos de NiCrBSiW (Colmonoy 88), han mostrado una buena resistencia a la fatiga cuando son ensayados en un medio corrosivo [Puchi-Cabrera *et al.* 2006a, Oliveira *et al.* 2001]. Asimismo, la resistencia a la fatiga de los especímenes recubiertos con Colmonoy 88 no se afecta tanto, como en aquellos especímenes no recubiertos, cuando ambos son evaluados bajo las mismas condiciones de ensayo en ambientes altamente corrosivos [Oliveira *et al.* 2001, Hernández *et al.* 2000]. Además, se ha demostrado que los recubrimientos obtenidos por HVOF producen una formación de picaduras significativamente menor cuando son comparados con otras técnicas de rociado, tales como plasma al aire, por lo que la técnica de HVOF produce recubrimientos con una mayor resistencia a la fatiga [Ibrahim y Berndt 2000, Nieminen *et al.* 1997].

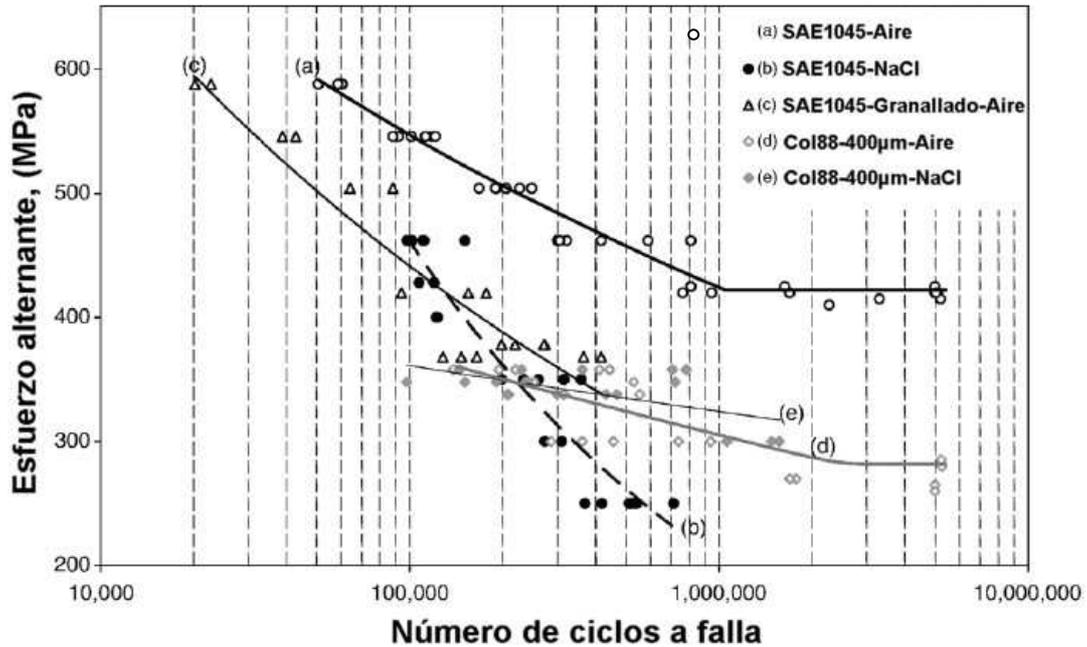
Al-Fadhli *et al.* (2006) realizaron un estudio con la finalidad de investigar el comportamiento a la fatiga de un acero inoxidable AISI 316 soldado y recubierto con un depósito de Inconel-625 aplicado con la técnica de HVOF bajo tres condiciones: (i) muestras como depositadas, (ii) y (iii) muestras como depositadas y sometidas a corrosión estática en un medio acuoso por dos semanas y cuatro semanas, respectivamente. Es importante destacar que los ensayos de fatiga axial se llevaron a cabo luego de haber sido sometidas las muestras al medio agresivo compuesto por una solución de  $H_2SO_4 + NaCl$ . Los resultados indicaron que el recubrimiento Inconel-625 pareció tener una elevada resistencia a la corrosión debido a su microestructura de lamelas parcialmente bien apiladas. En este estudio la formación de picaduras no se observó, sin embargo, la presencia de partículas no fundidas y partículas de alúmina en la intercara del recubrimiento posiblemente causaron corrosión localizada la cual tuvo lugar después de un periodo largo de exposición. Como resultado de la porosidad interconectada el medio corrosivo pudo penetrar el recubrimiento y atacar el sustrato, lo cual generó la delaminación del depósito. También, se observó en ambos casos, que la resistencia a la fatiga disminuyó a medida que el período de exposición del recubrimiento al medio corrosivo aumento y mayor reducción tuvo lugar en aquellas muestras expuestas por un período de cuatro semanas. Esto puede estar asociado con la baja resistencia a la adherencia de los recubrimientos en ambientes altamente corrosivos.

Oliveira *et al.* (2001) llevaron a cabo un estudio del comportamiento a la fatiga-corrosión de muestras cilíndricas del acero AISI 4340 templado y revenido las cuales fueron granalladas con partículas de alúmina con un tamaño promedio de aproximadamente 0,71 mm de diámetro y posteriormente recubiertas con un depósito de Colmonoy 88 (NiWCrSiFeBC) de aproximadamente 220  $\mu m$  de espesor. Los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos para el sustrato sin recubrimiento, con la finalidad de cuantificar la efectividad de este depósito, en las mismas

condiciones de ensayo. El medio corrosivo empleado fue una solución de NaCl al 4% en peso. Los esfuerzos alternantes aplicados se ubicaban entre 270 ( $0,24\sigma_{0.2\%}$ ) y 515 MPa ( $0,45\sigma_{0.2\%}$ ) para las muestras del material base, mientras que para el material recubierto los esfuerzos alternantes aplicados estuvieron entre 463 ( $0,50\sigma_{0.2\%}$ ) y 542 MPa ( $0,59\sigma_{0.2\%}$ ), donde  $\sigma_{0.2\%}$  corresponde al esfuerzo de fluencia del acero 4340. Se encontró que la vida a fatiga-corrosión de las muestras recubiertas fue significativamente mayor que la del material base sin recubrimiento, siendo este incremento mayor mientras menor era el esfuerzo alternante aplicado. De esta manera, en el intervalo de esfuerzo alternante entre 435-535 MPa se produjo un aumento de la vida a fatiga entre 0,22-94,5%. Dicho aumento pudiera considerarse como una estimación conservadora, ya que se realizó tomando en cuenta el espesor del recubrimiento. Si se efectúa la corrección del diámetro, considerando solo el área de sección transversal del sustrato para el cálculo de los esfuerzos alternantes, se produce un aumento de la vida a fatiga mayor, entre 99,8-98,2% aproximadamente.

Con respecto a la efectividad del Colmonoy 88 depositado sobre un acero SAE 1045, el cual representa un sistema similar al que se estudiará en el presente trabajo, recientemente Puchi-Cabrera *et al.* (2006a) realizaron un estudio de las propiedades a fatiga de este sistema, tanto al aire como en un ambiente corrosivo en una solución de NaCl al 3% en peso. Los ensayos de fatiga se realizaron en el modo de flexión rotativa, con una relación de carga  $R = -1$  sobre tres grupos de probetas con diferentes condiciones superficiales. El primer grupo de probetas correspondía a muestras del material base granalladas con una rugosidad superficial aparente de  $R_a \sim 8,40 \mu\text{m}$ , las muestras del material base pulidas ( $R_a \sim 0,03 \mu\text{m}$ ) constituyeron el segundo grupo y el tercer grupo de probetas pertenecía a las muestras recubiertas y pulidas ( $R_a \sim 0,27 \mu\text{m}$ ) con un espesor  $\sim 410 \mu\text{m}$ . Los resultados indican que la presencia del recubrimiento genera una reducción de la vida a la fatiga en comparación con las muestras sin recubrimiento, cuando éstas son ensayadas al aire. Por el contrario, cuando las muestras recubiertas son ensayadas en una solución salina a esfuerzos alternantes en el intervalo de  $\sim 300$ -350 MPa se genera un aumento en la vida a la fatiga respecto a las probetas del material base pulidas, el cual varía entre 1450-4% respectivamente. Sin embargo, cuando el esfuerzo alternante es mayor que 350 MPa se produce la fractura y delaminación del recubrimiento, se genera la exposición temprana del sustrato a la solución corrosiva y ocurre la falla de la muestra a un número de ciclos relativamente bajo. Por otro lado, la curva de resistencia a la fatiga de las muestras granalladas ensayadas al aire puede considerarse, como una extensión de la curva de fatiga para el material recubierto ensayado bajo las mismas condiciones, al menos por encima de los 350 MPa (Figura II.14). Dicha observación indica que para esfuerzos alternantes superiores a 350 MPa el mecanismo de fatiga de los especímenes recubiertos es similar a aquel de las muestras granalladas. Por lo tanto, incluso a un esfuerzo de 350 MPa el depósito de Colmonoy 88 es incapaz de contribuir como soporte de carga del sistema recubierto posiblemente debido a su

delaminación y fractura del sustrato. Además, por debajo de este esfuerzo alternante el comportamiento a la fatiga de las muestras recubiertas pareciera ser algo mejor que el de los especímenes granallados. Finalmente, en esta investigación, también se determinó el límite de fatiga de las muestras sin y con recubrimiento encontrándose que dicho límite fue de  $\sim 423$  MPa en el primer caso y de 272 MPa en el segundo con lo cual la aplicación del recubrimiento sobre el acero genera una disminución del orden de 36%.



**Figura II.14.** Número de ciclos a falla en función del esfuerzo alternante aplicado para las diferentes condiciones ensayadas en el sistema sustrato-recubrimiento, acero SAE1045-Colmonoy 88.

#### II.2.4. Esfuerzos residuales en los recubrimientos

La deposición de los recubrimientos proyectados térmicamente está inherentemente asociada con la generación de esfuerzos residuales en los mismos. Estos esfuerzos varían en naturaleza y magnitud y tienen un efecto marcado sobre el comportamiento mecánico de los sistemas [Bansal *et al.* 2007]. Los esfuerzos residuales juegan un rol muy importante sobre la resistencia al desgaste y a la fatiga de los recubrimientos [Clyne 2001, Whithers y Bhadeshia 2001, McGrann *et al.* 1998b], el comportamiento de agrietamiento [Totemeier *et al.* 2002, Totemeier y King 1996, McGrann *et al.* 1998a], adherencia y delaminación de los mismos [McGrann *et al.* 1998a, Pejryd *et al.* 1995, Greving *et al.* 1994a]. Los gradientes críticos de esfuerzo causan falla del recubrimiento (delaminación en el recubrimiento o en la intercara) [Clyne y Gill 1996], red de grietas en la microestructura y la macroestructura, deformación plástica del material, o una distorsión de la forma del componente. También, las propiedades del material, esfuerzo de fluencia y resistencia a la tracción son positivos o negativos cuando se súper imponen los esfuerzos residuales. Los

esfuerzos residuales de tracción reducen la vida útil del componente bajo cargas dinámicas, ya que se favorece la formación de grietas verticales y su propagación. Además, los productos de corrosión condensados pueden penetrar el recubrimiento a través de las microgrietas, así como desestabilizar el recubrimiento y atacar el sustrato. Consecuentemente, los esfuerzos de tracción en el recubrimiento promueven la propagación de grietas mientras que los esfuerzos compresivos en el recubrimiento incrementan la adhesión y la resistencia a la fatiga [McGrann *et al.* 1997, Pejryd *et al.* 1995]. Por lo tanto, se hace importante diseñar recubrimientos con una distribución de esfuerzos residuales optimizada, lo cual a su vez puede mejorar el desempeño bajo carga.

Los esfuerzos residuales en los recubrimientos proyectados térmicamente han recibido considerable atención en la literatura [Totemeier *et al.* 2004]. Numerosas técnicas se han utilizado para determinarlos, todas con ventajas y desventajas intrínsecas. En resumen, las técnicas de determinación de esfuerzos residuales pueden dividirse en tres grandes categorías: Determinación de los parámetros de red cristalográficos usando Difracción de Rayos X (DRX) o difracción de neutrones [Kuroda *et al.* 2001, Matejicek *et al.* 1998; 1997, Forcey e Iordanova 1997, Kesler *et al.* 1997a], métodos que relacionan la curvatura del par sustrato-depósito termorrociado con los esfuerzos en el recubrimiento y el sustrato [Totemeier *et al.* 2003a; 2002, Kesler *et al.* 1997b, Knight y Smith 1993] y técnicas que registran los cambios en la deformación del sustrato al remover el recubrimiento capa por capa [Greving *et al.* 1994b].

Los esfuerzos residuales en los recubrimientos termorrociados pueden considerarse como la suma de tres componentes: (i) esfuerzos por temple (“quenching stresses”) originados a partir de la solidificación y el enfriamiento rápido, en pocos milisegundos, de las partículas proyectadas, las cuales al impactar contra el sustrato mucho más frío, da lugar a una contracción térmica de las lamelas, resultando siempre en esfuerzos de tensión en éstas. (ii) esfuerzos térmicos (“thermal stresses”) producidos durante el enfriamiento del par sustrato-recubrimiento a partir de la temperatura de deposición (temperatura promedio alcanzada por el conjunto sustrato-recubrimiento después de la deposición). El signo de los esfuerzos térmicos dependerá de los coeficientes de expansión térmica relativa del recubrimiento ( $\alpha_R$ ) y el sustrato ( $\alpha_S$ ). Si  $\alpha_R > \alpha_S$  se tendrán esfuerzos de tracción pero si  $\alpha_R < \alpha_S$  entonces se generarán esfuerzos de compresión. (iii) esfuerzos de compresión por impacto (“peening stresses”) generados por el choque de las partículas proyectadas a velocidad elevada contra la superficie del depósito [Santana *et al.* 2008; 2006, Bansal *et al.* 2007, Gadow *et al.* 2005, Totemeier *et al.* 2004]

Los dos primeros mecanismos de generación de esfuerzos residuales son solamente aplicables para una clase particular de métodos de termorrociado donde las partículas totalmente fundidas son rociadas con baja velocidad de impacto, típicamente rociado por plasma. En contraposición, procesos tales como el método de rociado de HVOF trabajan con temperaturas de

rociado bajas y velocidades de partículas elevadas. En estos procesos la energía cinética de las partículas que chocan producen impactos significativos en el material subyacente (sea este el sustrato o material previamente depositado) influyendo en consecuencia en el estado final de los esfuerzos residuales [Bansal *et al.* 2007, Wenzelburger *et al.* 2004].

La determinación de los esfuerzos residuales ha sido principalmente realizada sobre recubrimientos cerámicos rociados por plasma. En estos recubrimientos, los esfuerzos térmicos y por temple dominan los esfuerzos residuales netos en el recubrimiento debido a las temperaturas elevadas y las velocidades bajas de las partículas rociadas por plasma, así como también a la mayor diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre los recubrimientos cerámicos y los sustratos metálicos [Matejicek y Sampath 2001, Matejicek *et al.* 1999, Kuroda *et al.* 1992]. Se ha encontrado que la magnitud de los esfuerzos por temple depende del enlace entre lamelas y el microagrietamiento dentro de las lamelas individuales. Un enlace pobre y el microagrietamiento actúan disminuyendo los esfuerzos en el recubrimiento reduciendo el módulo neto del mismo.

En contraste, los esfuerzos por impacto (“peening”) típicamente dominan en los recubrimientos de HVOF debido a la mayor velocidad de las partículas (hasta  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  comparado con cerca de  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en los depósitos rociados por plasma) y temperaturas menores ( $1500^\circ$  hasta  $1800^\circ\text{C}$  en comparación con los rociados por plasma  $2000^\circ$  y  $3000^\circ\text{C}$ ) [Kuroda 1998]. Además, los recubrimientos de HVOF son típicamente metales o cerámico-metálicos (cermets) con coeficientes de expansión térmica más similares al sustrato. Debido a la gran contribución del impacto (“peening”), los esfuerzos residuales en los recubrimientos de HVOF son usualmente compresivos, aunque algunos autores han reportado esfuerzos residuales de tracción [Totemeier *et al.* 2004, Pejryd *et al.* 1995, Greving *et al.* 1994b]. Por lo tanto, el desarrollo de los esfuerzos residuales durante la deposición del recubrimiento está significativamente afectado por el tipo de material y los parámetros del proceso de rociado (tales como: relación de caudales de combustible y oxígeno, presión y diseño de la pistola) que principalmente gobiernan la temperatura de impacto y la velocidad de las partículas [Bansal *et al.* 2007, Hanson *et al.* 2002, Matejicek y Sampath 2001].

Recientemente se han caracterizado varios recubrimientos termorrociados, haciendo particular énfasis en el efecto de las variables del proceso de deposición sobre las características del recubrimiento, tal como, su microestructura, propiedades mecánicas y físicas y esfuerzos residuales. En su mayor parte, la técnica de deposición utilizada ha sido HVOF para depositar recubrimientos intermetálicos  $\text{Fe}_3\text{Al}$  y  $\text{FeAl}$ , acero inoxidable 316,  $\text{Mo-Si-B}$  y  $\text{NiCrBSiFeC}$  [Santana *et al.* 2006, Totemeier *et al.* 2003a; 2003b, 2002]. En estos trabajos, generalmente, los esfuerzos residuales han sido caracterizados a través de los métodos de medición de la curvatura, método de remoción de capas por agujereado y DRX.

Totemeier *et al.* (2004) reportaron la determinación de esfuerzos residuales por DRX en recubrimientos de Fe<sub>3</sub>Al y acero inoxidable 316 rociados por HVOF. Los esfuerzos residuales fueron evaluados en recubrimientos aplicados sobre sustratos delgados (1,4 mm) y gruesos (6,4 mm), con recubrimientos cuyo espesor varió desde 250 hasta 1500 µm. Este estudio estableció la variación de los esfuerzos residuales con la velocidad de la partícula, espesor del recubrimiento y espesor del sustrato. Se encontró que los esfuerzos residuales son relativamente independientes del espesor del recubrimiento o el sustrato, pero son significativamente dependientes de la velocidad de la partícula. Se observan mayores esfuerzos residuales compresivos en los recubrimientos rociados con mayor velocidad de partícula.

Por otro lado, Gadow *et al.* (2005) llevaron a cabo un estudio de los esfuerzos residuales por la técnica de remoción de capas por agujereado (“hole drilling”) en recubrimientos de FeCr17 proyectados térmicamente por plasma y HVOF, encontrando que los depósitos obtenidos por la técnica de HVOF presentan esfuerzos residuales en compresión (150 MPa) de mayor magnitud en comparación con el método de rociado por plasma, debido fundamentalmente a la mayor energía cinética que alcanzan las partículas en el primer caso.

Santana *et al.* (2006), determinaron mediante el método de remoción de capas por agujereado, la magnitud y naturaleza de los esfuerzos residuales a través del espesor de dos recubrimientos base níquel (NiCrBSiFeC) con espesores de ~300 y 500 µm. Los resultados indicaron que los esfuerzos residuales presentes en los recubrimientos son de tracción y tienen una magnitud en el intervalo de 150-300 MPa. Los esfuerzos residuales de tracción tienden a disminuir con el incremento en el espesor del recubrimiento. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos por Clyne y Gill (1996) en relación a la determinación de esfuerzos residuales de recubrimientos metálicos llevados a cabo a través de DRX. Estos autores concluyen que los esfuerzos residuales disminuyen con la relación del espesor del recubrimiento al espesor del sustrato. Asimismo, Godoy *et al.* (2002) estudiaron los esfuerzos residuales en el sistema sustrato recubrimiento depositado por rociado por plasma al aire AISI 1020-NiCrAl, encontrando que dichos esfuerzos son de tracción y su magnitud disminuye con un incremento en el espesor del depósito como un resultado de dos posibles procesos de enfriamiento que tienen lugar durante la deposición, contracción de las partículas rociadas después de la solidificación (proceso de enfriamiento primario) y diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el recubrimiento (proceso de enfriamiento secundario).

Pina *et al.* (2003) han evaluado los esfuerzos residuales de recubrimientos base Ni, mediante la técnica de difracción de rayos X. En este estudio se determinaron los esfuerzos residuales superficiales de un recubrimiento de “Inconel” rociado por HVOF, el valor reportado fue de  $165 \pm 55$  MPa. Adicionalmente, también reportaron valores de los esfuerzos residuales, de dos

recubrimientos de NiAl rociados por plasma, a través del espesor mediante la remoción de material por pulido mecánico, y encontraron que para el recubrimiento de mayor espesor (400  $\mu\text{m}$ ) los esfuerzos de tracción son mayores y la magnitud de los esfuerzos residuales incrementan a medida que se acerca a la intercara, mientras que para el recubrimiento de menor espesor (200  $\mu\text{m}$ ), la magnitud de los esfuerzos residuales, es siempre menor que para el recubrimiento de 400  $\mu\text{m}$ , disminuyendo a medida que se acerca a la intercara.

Por el contrario, Sampath *et al.* (2004) llevaron a cabo un estudio para determinar el perfil de esfuerzos residuales por difracción de neutrones en un recubrimiento de Ni-5%Al depositado por HVOF sobre un sustrato de acero, encontrando que los mismos son de naturaleza compresiva. Sin embargo, estos son más compresivos en la medida en que se aproxima al sustrato, por lo que en la superficie del recubrimiento tienen una magnitud de aproximadamente -50 MPa y hacia la intercara cerca del sustrato son aproximadamente de -600 MPa. Por lo tanto, los esfuerzos residuales en promedio son de compresión debido a las altas velocidades de impacto de las partículas que causan deformación plástica en las capas subyacentes.

Por último, de acuerdo a la revisión descrita previamente, pareciera no existir un consenso en relación a la manera a través de la cual los esfuerzos residuales deben ser determinados. Aun más, la magnitud y naturaleza de estos esfuerzos en los recubrimientos termorrociados es muy variada y depende no solamente de las técnicas y parámetros de deposición, sino también del método empleado para su determinación [Santana *et al.* 2008].

## CAPITULO III

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este Capítulo describe los procedimientos y las técnicas experimentales utilizadas en la realización de la investigación. Para ello, se desarrollan detalladamente tres grandes secciones relacionadas con los materiales iniciales utilizados, el estudio de las características microestructurales y la evaluación de las propiedades mecánicas tanto de los recubrimientos como de los conjuntos sustrato-recubrimiento.

#### III.1. Sistema recubierto

##### III.1.1. Material base

El material utilizado como metal base o sustrato fue un acero de medio contenido de carbono, SAE 1045, normalizado y cuya composición química nominal se presenta en la Tabla III.1. El acero fue suministrado en forma de barras de 25,4 y 12,7 mm de diámetro. Las primeras fueron seccionadas en forma de discos de 5 mm de altura para obtener los especímenes recubiertos, utilizados para llevar a cabo el estudio microestructural, los ensayos de indentación convencional e instrumentados y la determinación de los esfuerzos residuales, mientras que las segundas fueron mecanizadas con la finalidad de obtener las probetas recubiertas que serían sometidas a los ensayos de tracción y fatiga.

**Tabla III.1. Composición química nominal del acero SAE 1045 (%peso)**

Fe	Mn	C	Si	S	P
Bal.	0,60-0,90	0,43-0,50	0,15-0,35	< 0,040	< 0,040

##### III.1.2. Polvos a depositar

Los polvos base níquel empleados en este trabajo, son conocidos comercialmente como Colmonoy 88. Estos polvos son fabricados a través del proceso de atomización, el cual les confiere una geometría cuasi-esférica con un intervalo de tamaño de partículas que varía entre aproximadamente 22-62  $\mu\text{m}$  de diámetro. El Colmonoy 88 está principalmente compuesto por Ni, Cr y W, su composición química nominal se presenta en la Tabla III.2.

**Tabla III.2. Composición química nominal de los polvos base níquel, Colmonoy 88 (%peso)**

Ni	W	Cr	Si	Fe	B	C
56,4	17,3	15	4	3,5	3	0,8

##### III.1.3. Condiciones de deposición y recubrimientos obtenidos

Previo a la deposición de los recubrimientos, la superficie del material base fue acondicionada para tal fin. Primeramente, se realizó una limpieza cuidadosa para eliminar restos de

grasa. Para ello, se empleó una mezcla de solventes orgánicos compuesta principalmente por tolueno, xileno y benceno. Seguidamente, se llevó a cabo el granallado de la superficie del sustrato con partículas de alúmina, cuyo tamaño está entre 1 y 3 mm, con la finalidad de aumentar la rugosidad superficial y favorecer el anclaje mecánico del recubrimiento. Este procedimiento se llevó a cabo empleando un equipo de erosión marca Empire, modelo 350, el cual permite proyectar las partículas de alúmina desde una distancia de 150 mm hacia la superficie del sustrato con una presión aproximada de 0,40 MPa.

La proyección térmica de los polvos base níquel se llevó a cabo empleando una pistola HVOF, marca Praxair-TAFA, modelo JP-5000 con un sistema de boquilla convergente-divergente. La mezcla utilizada para la combustión está compuesta por una combinación de kerosene líquido y oxígeno gaseoso. El combustible es atomizado y mezclado con el oxígeno en la cámara de combustión, donde éstos se queman generando una llama de velocidad supersónica, al tiempo que los polvos se hacen ingresar por una corriente de gas nitrógeno a través de un agujero ubicado en la tobera. De esta manera, las partículas son fundidas y aceleradas por los productos de la combustión, dentro del cañón de la pistola y en el chorro fuera de la pistola hasta impactar el sustrato donde se forma el recubrimiento. La Tabla III.3 resume las características de la pistola y las condiciones de deposición de los polvos. Es importante destacar que en la presente investigación todos los parámetros de deposición presentados en la Tabla III.3 permanecieron constantes a excepción de la distancia de rociado de las partículas. Las distancias de rociado empleadas fueron 380, 425 y 470 mm, siendo la primera condición la más común en aplicaciones industriales donde se requieren resistencia al desgaste y a la corrosión.

**Tabla III.3. Características de la pistola y parámetros de deposición de los polvos.**

Pistola de proyección térmica	Praxair-TAFA, HVOF JP-5000
Diámetro crítico en la garganta	~ 8 mm
Diámetro en la boquilla	~ 11 mm
Longitud de la boquilla	100 mm
Distancia de rociado	~ 380, 425 y 470 mm
Tasa de alimentación de los polvos	~ 1,38 g/s
Intervalo de tamaño de partículas	~ 22-62 $\mu\text{m}$
Flujo de kerosene	~ $6,22 \times 10^{-3} \text{ l.s}^{-1}$
Flujo de oxígeno	~ $11,40 \text{ l.s}^{-1}$
Presión de kerosene	~ 0,67 MPa
Presión de oxígeno	~ 1,40 MPa
Presión en la cámara de combustión	~ 0,62 MPa

### III.2. Caracterización microestructural de los polvos y los recubrimientos en las condición de “depositadas” y pulidas

El análisis microestructural de los polvos y los recubrimientos se llevó a cabo a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) empleando un equipo marca Philips, modelo XL30, equipado con un analizador de elementos químicos por espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (EDS). Los modos de imagen utilizados fueron electrones secundarios y electrones retrodispersados con un potencial de trabajo de 25Kv invariable a diferentes aumentos.

En el caso de los polvos el estudio se realizó en términos de identificar el tamaño y la morfología que presentan los mismos, mientras que para las muestras recubiertas en las condiciones “como depositadas” se realizó un estudio de las características superficiales empleando MEB y la técnica de interferometría óptica empleando un equipo marca Zygo, modelo New View 200, con la finalidad de establecer el efecto que tiene la distancia de rociado sobre rugosidad superficial de las diferentes condiciones. La rugosidad de las muestras fue evaluada mediante la determinación de los siguientes indicadores: (i) raíz cuadrada de la rugosidad media o promedio de las desviaciones de las alturas medidas a partir de una superficie lineal media ( $R_{ms}$ ), (ii) rugosidad aparente ( $R_a$ ) y (iii) altura máxima entre pico y valle ( $R_z$ ).

En relación al análisis microestructural de los recubrimientos en condición de “pulidas”, el mismo se condujo en dos direcciones mutuamente perpendiculares, tanto en la superficie de deposición (SUP) como a través del espesor del recubrimiento o área de la sección transversal (ST). En este último caso las muestras debieron seccionarse utilizando una cortadora de baja velocidad con un disco de diamante y un lubricante. A fin de minimizar el posible daño de los recubrimientos durante el corte, las probetas fueron dispuestas en el sujeta muestra de la cortadora de manera tal que el sentido de rotación del disco de corte fuese desde la superficie más externa del depósito hacia el substrato. El estudio microestructural de los recubrimientos se llevó a cabo con la finalidad de cuantificar la fracción volumétrica de partículas sin fundir y la porosidad aparente, así como también establecer la morfología y naturaleza química elemental de los precipitados presentes en el mismo. De igual forma, se hicieron algunas observaciones en la intercara del conjunto substrato-recubrimiento.

La fracción volumétrica de las partículas sin fundir ( $f_{sf}$ ) y la porosidad aparente ( $f_{pa}$ ) de los recubrimientos fueron determinadas, empleando un software de procesamiento de imágenes, a partir del análisis de una media de 20 imágenes obtenidas a través de MEB utilizando para el cálculo de la  $f_{sf}$  y la  $f_{pa}$  un aumento de 200X. La estimación de la porosidad aparente se realizó de acuerdo a lo indicado en la norma estándar ASTM E2109.

La preparación metalográfica de los recubrimientos, tanto en la SUP como en la ST, se efectuó según la metodología propuesta por la empresa Struers para recubrimientos depositados por

la técnica de HVOF [Struers 2008]. En primer lugar, la etapa desbaste de las superficies se realizó empleando discos abrasivos de diamante de mallas 120 y 1200, los cuales se hacían rotar a una velocidad de 300 rpm siendo el lubricante agua. Luego, la etapa de pulido intermedia se llevó a cabo empleando suspensiones de diamante de 9 y 3  $\mu\text{m}$  las cuales se impregnan sobre paños especiales dispuestos sobre discos. Por último, la etapa de pulido final se adelantó con una suspensión de alúmina. La velocidad de rotación de los discos en la etapa de pulido fue de 150 rpm.

Finalmente, a objeto de identificar la naturaleza química de las fases presentes en los polvos y los recubrimientos, se utilizó un difractómetro de rayos x (DRX) marca Siemens, modelo D5005 con una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm) en el intervalo de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  con un paso de  $0,020^\circ$  y un tiempo por paso de 0,4 s. Dicha identificación se llevó a cabo comparando los patrones de difracción de rayos x obtenidos con las bases de datos internacionalmente reconocidas.

### **III.3. Evaluación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos**

La evaluación de las propiedades mecánicas como dureza, módulo de elasticidad, resistencia a la fluencia y esfuerzos residuales presentes en los recubrimientos requirió de una preparación superficial similar a la señalada en la sección III.2.

Previo a esta preparación, con la finalidad de garantizar un espesor uniforme de los recubrimientos en las tres condiciones de deposición, aquellas muestras con forma de disco destinadas a los ensayos de indentación, fueron sometidas a un proceso de rectificado utilizando una maquina de rectificado para superficies planas. La rueda abrasiva empleada estaba constituida por partículas de diamante abrasivo embebidas en un aglomerante metálico. La velocidad de rotación de la rueda fue de  $46,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , la velocidad de la mesa fue de  $0,35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , el material removido por pase fue  $\sim 10 \mu\text{m}$  y se utilizó como lubricante aceite soluble en agua.

Por otro lado, para el procesamiento de los datos obtenidos a través de los diferentes ensayos así como también para el cálculo y desarrollo de los algoritmos necesarios para la determinación de las propiedades se hizo uso de una herramienta de programación conocida comercialmente con el nombre MATHCAD.

#### **III.3.1. Ensayos de indentación convencionales e instrumentados**

##### **III.3.1.1. Dureza y Módulo de elasticidad aparente**

El material base y los recubrimientos fueron sometidos a ensayos de indentación instrumentados los cuales se llevaron a cabo empleando un equipo marca MTS, modelo Nano-Indenter XP. Estos ensayos se realizaron trabajando con las siguientes características técnicas: el modo de operación fue de medición continua de la rigidez (MCR), se utilizó un indentador de punta de diamante tipo Berkovich. La velocidad de aproximación del indentador hacia la superficie fue de

10 nm.s<sup>-1</sup>, el ritmo de deformación 0,050 s<sup>-1</sup>, el desplazamiento armónico 2 nm, la frecuencia 45 Hz y la carga máxima aplicada en la mayoría de los casos fue de 9.8 N. Es importante destacar que el sistema instrumentado fue calibrado haciendo indentaciones sobre una muestra patrón de sílice fundida cuyo módulo elástico y dureza son de 72 y 9,5 GPa respectivamente. El intervalo de profundidades de penetración estuvo comprendido entre 200 y 7250 nm y las características técnicas utilizadas durante la calibración fueron similares a aquellas empleadas para los ensayos en los recubrimientos.

Para todos los casos estudiados se efectuaron al menos seis (6) indentaciones por cada carga aplicada tanto en la superficie como en la sección transversal de los recubrimientos. Las indentaciones se llevaron a cabo en zonas aparentemente homogéneas, libres de poros y otras discontinuidades hasta donde la observación bajo el microscopio óptico lo permitía. De esta manera, la dureza instrumentada y el módulo elástico aparente de los recubrimientos se determinaron siguiendo para el primer caso el procedimiento propuesto por Joslin y Oliver (1990) y en el segundo caso el método propuesto por Oliver y Pharr (1992, 2004). Estos métodos han sido ampliamente descritos en la sección II.2.1. Finalmente, se hicieron algunas observaciones de las huellas residuales empleando un equipo de microscopía confocal, el cual permite obtener imágenes topográficas de las superficies indentadas a fin de identificar la presencia de fenómenos de arrastre o apilamiento en el entorno de las mismas.

### **III.3.1.2. Predicción de la resistencia a la fluencia. Método de Zeng y Chiu (2001)**

La resistencia a la fluencia de los recubrimientos fue determinada haciendo uso de la metodología desarrollada por Zeng y Chiu (2001) la cual ha sido descrita en la sección II.2.2.2. Este análisis parte del análisis de los segmentos de carga y descarga de las curvas de carga-profundidad de penetración, obtenidas a través de los ensayos de indentación instrumentados realizados empleando el indentador Berkovich. Dicho procedimiento también permitió calcular el módulo elástico y un parámetro de endurecimiento por deformación para los depósitos.

### **III.3.1.3. Estimación de la resistencia a la fluencia. Ensayos de indentación esférica**

Por otro lado, se realizaron ensayos convencionales de indentación sobre la superficie de los recubrimientos, utilizando bolas de carburo de tungsteno con un diámetro de 6 mm en un equipo marca CSM Instruments, modelo Revetest. Estos ensayos consistieron en estimar la carga mínima de indentación a la cual se genera una huella residual que pueda ser identificada a través de un equipo de interferometría de luz blanca, marca Zygo, modelo New View 200, cuya resolución lateral y vertical es de 0,7 μm y 0,01 μm, respectivamente. De esta manera, es posible estimar la resistencia a la fluencia de los depósitos haciendo uso de las ecuaciones de Hertz descritas en la

sección II.2.2.1, si se conoce la resistencia a la fluencia y la relación de Poisson del sustrato, el espesor, módulo elástico, relación de Poisson y radio de la huella residual del recubrimiento para la carga mínima aplicada y las propiedades elásticas y diámetro de la bola de carburo de tungsteno. Para el caso de una bola de carburo de tungsteno como la utilizada en los experimentos, la relación de Poisson y el módulo de elasticidad tienen los valores de 0,22 y 475 GPa, respectivamente. Con la finalidad de validar este procedimiento se llevaron a cabo algunos experimentos sobre un acero SAE 1045 y un acero SAE 4340 de los cuales se sabe que sus resistencias a la fluencia son de 918 MPa (obtenido en este trabajo) y 1023 MPa [Ochoa 2002], respectivamente.

### III.3.2. Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales fueron determinados sobre la superficie de los depósitos base de Ni, mediante la técnica de difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro marca “Seifert” de cuatro círculos, modelo PTS 3000. Los rayos X se generaron en un tubo de Cu ( $\lambda = 0,154$  nm) con un tamaño focal de 0,4 mm x 0,8 mm. Asimismo, se emplearon las radiaciones  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , mientras que la radiación  $K\beta$  fue filtrada. Además, en el sistema óptico primario se utilizó un colimador de 0,5 mm. La medición de los esfuerzos residuales se llevó a cabo en una geometría  $\psi$  [Hauk 1997], la cual consiste en inclinar la muestra lateralmente alrededor del eje de intersección entre el plano del haz y el plano de la superficie de la muestra. También, se utilizó un ángulo acimutal ( $\phi$ ) de  $45^\circ$ . Los datos del patrón de difracción fueron ajustados utilizando una función pseudo-Voigt.

La determinación de los esfuerzos residuales por difracción de rayos X se realiza a partir de la medición de las deformaciones. Se toma como medida de la deformación la variación relativa de la distancia interreticular  $d$  entre planos cristalinos. El estado de esfuerzos residuales superficiales del recubrimiento Colmonoy 88, se determinó a partir de las deformaciones en la fase mayoritaria de Ni, utilizando la reflexión en el plano (311) para el ángulo  $2\theta \approx 93,2^\circ$ .

A partir de la ley de Bragg se obtiene la expresión de la deformación en función del ángulo de difracción:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -(\Delta\theta)\cot g\theta \quad (\text{III.1})$$

Por lo tanto, una variación en la distancia existente entre los planos cristalográficos  $\Delta d$  se traduce en un desplazamiento angular del pico difracción  $\Delta 2\theta$ , este desplazamiento es mayor a medida que el ángulo de difracción incrementa debido al factor  $\cot g\theta$ . Por lo que en la práctica se debe utilizar un ángulo de difracción grande de modo de obtener una mayor precisión.

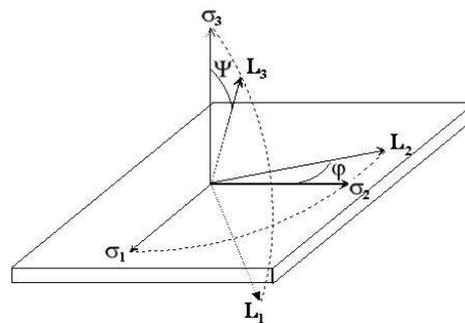
La relación entre las deformaciones medidas por difracción de rayos X y los esfuerzos se hace a través de la teoría de la elasticidad, el método más utilizado es la ley del  $\text{sen}^2 \psi$  [Hauk 1997]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\varphi} \text{sen}^2 \psi + \varepsilon_0 \quad (\text{III.2})$$

donde  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  es la deformación en la dirección definida por los ángulos  $\varphi$ ,  $\psi$  (Figura III.1),  $\varepsilon_0$  es la deformación en la dirección normal a la muestra y  $1/2 S_2$  corresponde a la constante elástica relacionada con el tensor de cedencia. Suponiendo que el material es isotrópico  $1/2 S_2$  viene dada por [Hauk 1997]:

$$\frac{1}{2} S_2 = \frac{(1+\nu)}{E} \quad (\text{III.3})$$

El cálculo de los esfuerzos residuales en una dirección  $\varphi$  sobre la muestra se realiza a través de la pendiente de la recta que se obtiene al graficar las deformaciones medidas para varios valores del ángulo  $\psi$  en función del  $\text{sen}^2 \psi$ . También, se debe tomar en cuenta que la determinación de los esfuerzos residuales por difracción de rayos X se realiza en la superficie de la muestra, ya que la profundidad de penetración de los rayos X ( $\lambda\text{Cu}$ ) en la fase de níquel corresponde a aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de acuerdo a lo reportado por Pina *et al.* (2003). Por lo tanto, se asume una distribución de esfuerzo plano definida por los esfuerzos principales  $\sigma_1$  y  $\sigma_2 \neq 0$  y  $\sigma_3 = 0$  (Figura III.1) [Prevey 1998].



**Figura III.1. Modelo elástico de esfuerzo plano, donde  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  y  $\sigma_3$  son los esfuerzos principales,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  son los ejes del sistema de coordenadas del ensayo.**

#### III.4. Evaluación de las propiedades mecánicas de los conjuntos substrato-recubrimiento

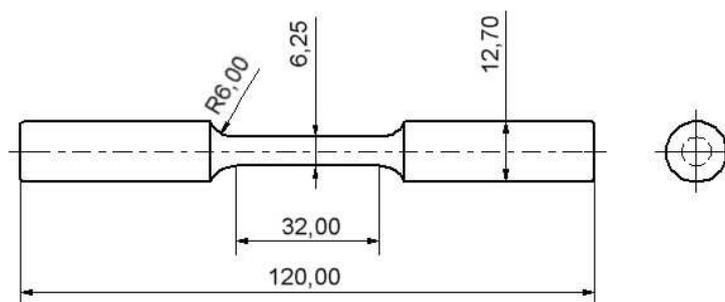
La determinación de las propiedades mecánicas estáticas y dinámicas de los diferentes conjuntos substrato-recubrimiento se realizaron luego de acondicionar la superficie de los mismos. En primer lugar, se llevó a cabo un desbaste en húmedo empleando papeles de carburo de silicio con la siguiente secuencia dada en mallas: 120, 240, 320, 400, 600 y 1200. Este proceso se realizó colocando cada probeta en un torno el cual las hizo rotar a una velocidad de 300 rpm. Al mismo tiempo se efectuó el desbaste de la superficie con movimientos cortos en la dirección del eje

longitudinal de la probeta. Posteriormente, se llevó a cabo el pulido final de las muestras empleando un paño impregnado en una suspensión de diamante con partículas de  $\sim 9 \mu\text{m}$ .

Por otro lado, es importante destacar que previo a la deposición de los recubrimientos sobre las probetas de tracción y fatiga, las mismas fueron cuidadosamente identificadas. Además, se realizó la medición del diámetro mínimo en la sección calibrada de cada probeta antes y después de la aplicación de los recubrimientos, haciendo uso de un vernier digital marca Mitutoyo, modelo CD-6”B cuya resolución es de 0,01 mm y el error instrumental es de  $\pm 0,02$  mm. De esta forma, se tendría una estimación del espesor final del recubrimiento no solo al finalizar el proceso de deposición sino también luego del proceso de desbaste y pulido.

### III.4.1. Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas estáticas de los conjuntos substrato-recubrimiento fueron evaluadas a través de la realización de dos (2) ensayos de tracción sobre cada condición en estudio, lo cual permitió calcular el valor promedio de: la resistencia a la fluencia, el esfuerzo real a carga máxima y el porcentaje de alargamiento. Estos ensayos se llevaron a cabo en una máquina eléctrica, marca Shimadzu, la cual es controlada por un programa de computadora. La velocidad de desplazamiento del cabezal fue de  $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  y la frecuencia de adquisición de los datos de carga-alargamiento fue de  $5 \text{ pts}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los datos de carga-alargamiento obtenidos fueron corregidos debido a que los componentes de la máquina de ensayos mecánicos involucrados en el sistema de carga sufren una pequeña deformación elástica la cual debe ser sustraída de los datos de alargamiento almacenados por el computador previo a la determinación de las propiedades. Durante la ejecución de los ensayos, también se realizaron observaciones a simple vista de las pruebas para posteriormente identificar la carga a partir de la cual se hacían visibles las grietas en el recubrimiento. El diseño y la geometría de las probetas de tracción se ilustran en la Figura III.2, las cuales se mecanizaron de acuerdo con lo sugerido en la Norma ASTM A370. El recubrimiento fue depositado en la región calibrada o reducida cuyo diámetro y longitud están alrededor de 6,25 y 32 mm, respectivamente.



**Figura III.2. Geometría y dimensiones de las probetas sometidas a los ensayos de tracción, medidas dadas en mm.**

### III.4.2. Ensayos de Fatiga-Corrosión

Las propiedades mecánicas dinámicas de los conjuntos substrato-recubrimiento se evaluaron en una máquina de ensayos de fatiga en flexión rotativa, marca Fatigue Dynamics Inc., modelo RBF-200, en la cual es posible realizar ensayos de corrosión-fatiga bajo un ambiente agresivo, al acoplar una cámara salina suministrada por el fabricante de la máquina. Esta cámara queda ajustada alrededor de la sección de ensayo de la probeta, permitiendo su libre giro, sobre la cual gotea constantemente una solución salina de agua destilada con 3% en peso de NaCl, a una frecuencia de 90 gotas.min<sup>-1</sup>, para favorecer la corrosión en la sección de menor diámetro. Los ensayos de fatiga-corrosión se hicieron aplicando una relación de carga (R) igual a -1 y una frecuencia de giro de la probeta de 50 Hz.

El comportamiento a la fatiga se evaluó en términos de la resistencia a la fatiga de las diferentes condiciones descrita a través de la ecuación de Basquin (1910) dada por la siguiente expresión paramétrica simple tipo potencia:

$$\sigma_a = A(N_f)^{-m} \quad (\text{III.4})$$

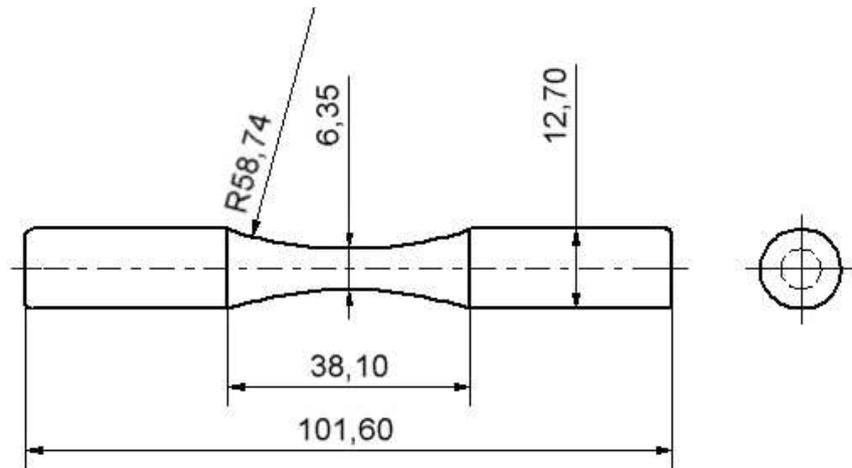
donde  $A$  y  $m$  representan constantes que dependen de las propiedades del material y las condiciones de ensayo. El coeficiente  $A$  está relacionado con el coeficiente de resistencia a la fatiga del material y el exponente  $m$  representa el exponente de resistencia a la fatiga. Estas constantes son determinadas a partir del ajuste de los datos, de máximo esfuerzo alternante ( $\sigma_a$ ) y número de ciclos a falla ( $N_f$ ), con la ecuación propuesta por Basquin a través de un método de mínimos cuadrados.

Para ello se ensayaron un total de diez y seis (16) probetas por cada condición de distancia de rociado, distribuidas en cuatro (4) diferentes niveles de esfuerzo alternante a saber 250, 300, 358 y 420 MPa. Adicionalmente, se ensayaron cuatro (4) probetas en la condición de “depositadas” al menor nivel de esfuerzo aplicado con la finalidad de estimar el efecto que presenta el acabado superficial de los recubrimientos sobre su vida a la fatiga.

Asimismo, con fines únicamente comparativos, se realizaron ensayos de fatiga-corrosión en probetas del material base sin recubrimiento con un acabado superficial especular similar al indicado en la sección III.4. Por otro lado, también se recubrieron algunas muestras del acero SAE 1045 con un depósito industrial de cromo duro. Previo a la deposición, las probetas fueron pulidas hasta alcanzar un acabado superficial especular y luego fueron recubiertas y pulidas hasta alcanzar un acabado similar al de las probetas termorrociadas, para finalmente conducir las pruebas de fatiga-corrosión empleando el mismo número de probetas y niveles de esfuerzo alternante utilizados para el caso de los recubrimientos termorrociados.

El diseño y la geometría de las probetas de fatiga se ilustran en la Figura III.3. Estas probetas cumplen con lo indicado por la Norma ASTM E606 y lo sugerido por el manual de la máquina de

fatiga. El recubrimiento fue depositado en la región de radio continuo de la probeta cuya longitud es de 38,10 mm.



**Figura III.3. Geometría y dimensiones de las probetas sometidas a los ensayos de fatiga-corrosión, medidas dadas en mm.**

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este Capítulo, se utilizará la misma secuencia de presentación desarrollada en el Capítulo III donde se describió la Metodología Experimental. Asimismo, a efectos de facilitar la lectura del Capítulo se emplearán las siguientes abreviaciones: DR1, DR2 y DR3 para referirse a las condiciones de deposición correspondientes a las distancias de rociado de 380, 425 y 470 mm respectivamente.

#### **IV.1. Características de los polvos a depositar de Colmonoy 88**

La Figura IV.1 (a) y (b) muestra el tamaño y morfología de los polvos utilizados para obtener los recubrimientos depositados sobre el acero SAE 1045. De acuerdo con lo observado en estas fotomicrografías, los polvos han sido obtenidos a través de la técnica de atomización, debido a la morfología cuasi-esférica típicamente presente en el procesamiento de polvos por esta vía. De igual forma, es posible observar la distribución de tamaño de las partículas, estando la misma en el intervalo comprendido entre 25 y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro (Figura IV.1 (a)). Además, en algunos casos se evidencia la presencia de partículas más pequeñas conocidas con el nombre de “satélites” (Figura IV.1 (b)) las cuales tienen un diámetro menor a  $\sim 13 \mu\text{m}$ .

La Figura IV.2 ilustra el difractograma obtenido para los polvos de Colmonoy 88. El estudio realizado ha permitido identificar algunos de los elementos y compuestos cristalinos presentes, comparando este patrón de difracción con las bases de datos internacionalmente reconocidas. De esta manera, se logró encontrar la presencia de Níquel asociado a los picos de mayor intensidad señalados con la letra “A” en la Figura IV.2. De igual forma, se identificaron otros picos que sugieren la presencia de carburos de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) y el compuesto  $\text{Ni}_3\text{Cr}_2$ .

#### **IV.2. Características superficiales de las muestras recubiertas en condición de “depositadas”**

Las características superficiales de las muestras del acero SAE 1045 recubiertas por la técnica de HVOF con los polvos de Colmonoy 88 a las DR1, DR2 y DR3 se presentan en la Figura IV.3 (a), (b) y (c) respectivamente. En general, esta Figura muestra para todas las condiciones de deposición la presencia de partículas cuasi-esféricas de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  de diámetro, identificadas con los óvalos de trazos discontinuos. Asimismo, las flechas que aparecen en dicha Figura señalan regiones de contraste claro asociadas con aquellas partículas del polvo rociado las cuales han impactado la superficie en un estado fundido o semi fundido formando lamelas con una morfología de “salpicadura”.

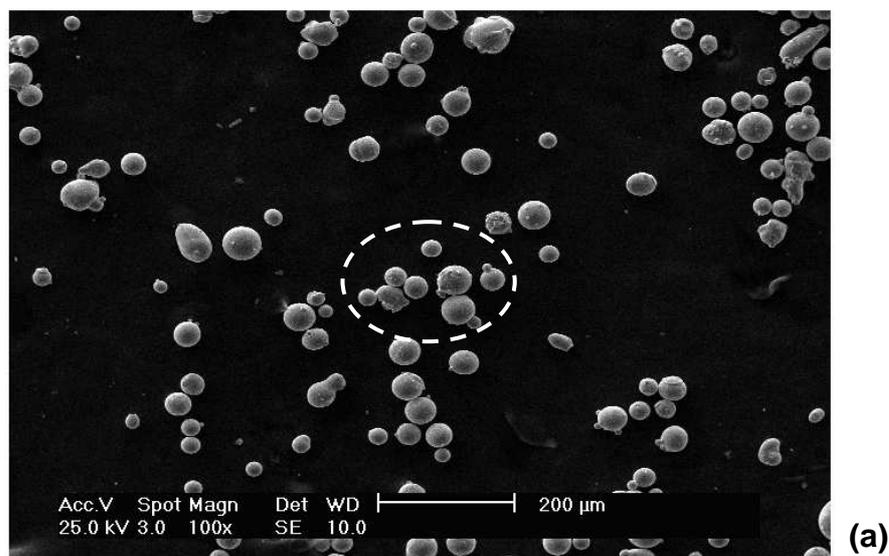
Comparando las diferentes fotomicrografías en la Figura IV.3, es posible observar la influencia que la distancia de rociado genera sobre las características superficiales de las muestras en la condición de “depositadas” (es decir, sin tratamiento superficial subsiguiente alguno). En este sentido, se aprecia claramente y de manera cualitativa como a medida que aumenta la distancia de proyección térmica de los polvos, la fracción volumétrica de partículas sin fundir incrementa mientras que las regiones de contraste claro tienden a disminuir. El estudio cuantitativo de la fracción volumétrica de partículas sin fundir ( $f_{sf}$ ) para las tres condiciones indica que dicha fracción es de aproximadamente 0,06; 0,10 y 0,17 para las DR1, DR2 y DR3 respectivamente.

Por otro lado, los resultados del estudio de rugosidad de las superficies recubiertas en la condición de “depositada” para las tres distancias de rociado se muestran en la Tabla IV.1. Los valores de la raíz cuadrada de la rugosidad media ( $R_{ms}$ ), rugosidad aparente ( $R_a$ ) y altura máxima entre pico y valle ( $R_z$ ) se reportan en esta Tabla. Estos indicadores de la rugosidad muestran una tendencia clara y sostenida a incrementar en la medida en que se aumenta la distancia de rociado.

El porcentaje de aumento relativo de estos indicadores ( $\% R_x^{DRx}$ ) para las condiciones DR2 y DR3 respecto a la condición DR1 se calculan como sigue:

$$\% R_x^{DRx} = \frac{R_x^{DRx} - R_x^{DR1}}{R_x^{DR1}} \times 100\% \quad (IV.1)$$

donde  $R_x^{DRx}$  es el indicador de rugosidad a evaluar ( $R_{ms}$ ,  $R_a$  o  $R_z$ ) bien sea para la DR2 o la DR3 y  $R_x^{DR1}$  es el indicador de rugosidad respectivo para la condición de DR1. La Tabla IV.2 muestra dichos resultados. Los mismos reflejan que para el intervalo de distancias de rociado estudiadas un incremento de 45 mm y 90 mm, en esta variable de deposición, genera un aumento en cualquiera de los indicadores de rugosidad en el orden de 20% y 35% respectivamente.



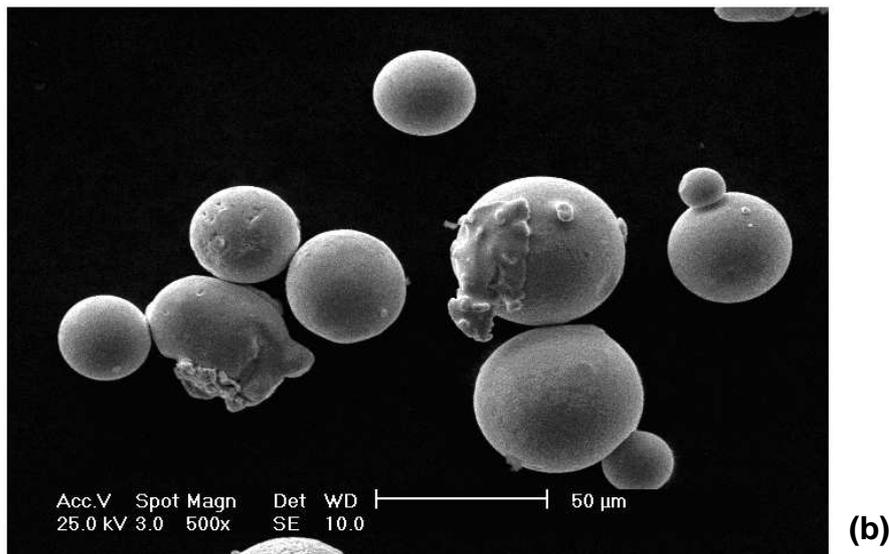


Figura IV.1. Fotomicrografías obtenidas por MEB de los polvos iniciales de Colmonoy 88. (a) Vista general de las partículas, aumento 100X. (b) Detalle de la región señalada dentro del ovalo en la Figura (a), aumento 500X.

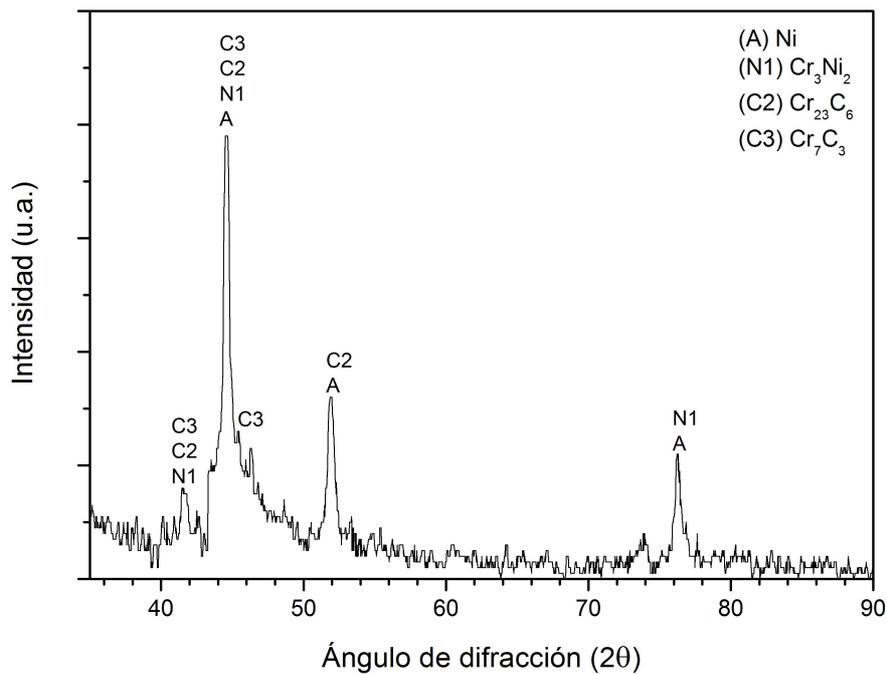


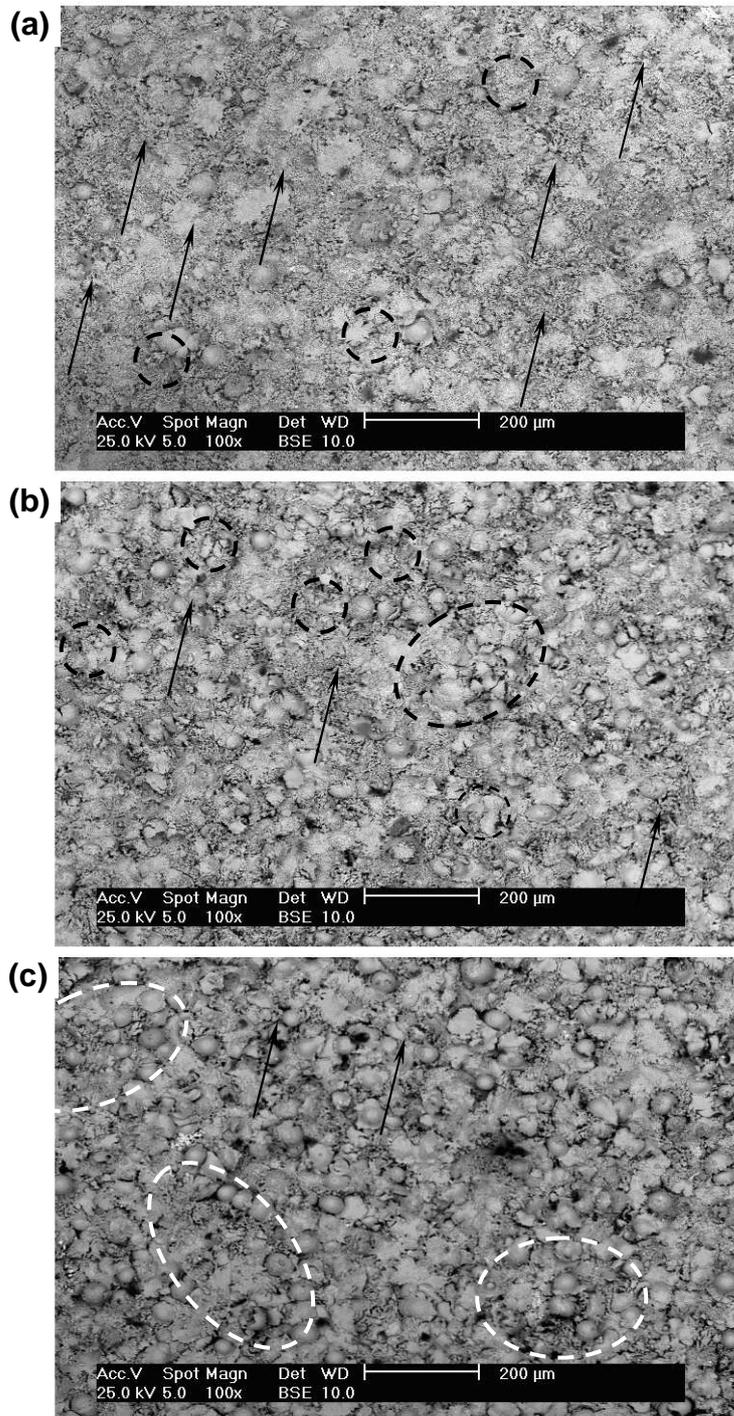
Figura IV.2. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de Colmonoy 88.

Tabla IV.1. Valores de los indicadores de rugosidad en las muestras planas (discos) en condición de “depositadas”, obtenidos a partir de la técnica de perfilometría óptica.

Condición	$R_{ms}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )
DR1	$10,27 \pm 0,38$	$8,06 \pm 0,27$	$49,70 \pm 3,11$
DR2	$12,31 \pm 0,55$	$9,82 \pm 0,33$	$55,44 \pm 3,38$
DR3	$13,57 \pm 0,18$	$10,97 \pm 0,17$	$67,69 \pm 1,01$

**Tabla IV.2. Porcentaje de aumento relativo de los indicadores de rugosidad para las DR2 y DR3 respecto a la DR1.**

Condición	% $R_x^{DRx}$		
	$R_{ms}$	$R_a$	$R_z$
DR2	20	22	12
DR3	32	36	36



**Figura IV.3. Fotomicrografías obtenidas por MEB de las superficies en condición de “depositadas” de los recubrimientos de Colmonoy 88 proyectados sobre el acero SAE 1045 a través de la técnica de HVOF empleando las distancias de rociado de: (a) 380, (b) 425 y (c) 470 mm.**

### IV.3. Características microestructurales y difracción de rayos x de los recubrimientos

En primer lugar, los indicadores de rugosidad  $R_{ms}$ ,  $R_a$  y  $R_z$ , obtenidos a partir del estudio de interferometría óptica de luz blanca, de las superficies recubiertas para las tres condiciones de deposición luego de haber sido preparadas metalográficamente son muy similares. Los valores promedios de dichos indicadores para todas las condiciones pulidas son los siguientes:  $R_{ms} = 0,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ,  $R_a = 0,07 \pm 0,01 \mu\text{m}$  y  $R_z = 1,04 \pm 0,06 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, es evidente la disminución de la rugosidad superficial de los recubrimientos producto de la preparación metalográfica al comparar los diferentes indicadores con aquellos obtenidos en la condición de “depositadas”.

La constitución de los recubrimientos en términos del contenido de porosidad, partículas sin fundir, partículas de óxido y grietas, así como también en cuanto al tamaño, forma y distribución de las fases presentes en las condiciones de deposición DR1, DR2 y DR3 se ilustran en las Figuras IV.4, 5 y 6 respectivamente. Estas fotomicrografías son representativas de las observaciones realizadas sobre la superficie de las muestras recubiertas preparadas metalográficamente las cuales fueron obtenidas a través de MEB en el modo de imagen de electrones retrodispersados (BSE).

En principio, en relación a la constitución de los recubrimientos, las vistas generales de las tres condiciones en estudio (Figuras IV.4(a), 5(a) y 6(a)) obtenidas a un aumento de 200X, muestran que los depósitos tienen una buena integridad al ser muy pequeña la presencia de poros y prácticamente inexistente la observación de grietas o partículas de óxido. Solamente, se pudo identificar claramente la presencia de poros (pequeñas regiones de contraste muy oscuro) y grietas para el recubrimiento depositado a la mayor distancia de rociado (Figura IV.6(a), (b) y (c)), sin embargo en todos los casos el estudio cuantitativo indica que el contenido de porosidad es menor al 0,5%.

También, se puede observar en las vistas generales la presencia de algunas partículas sin fundir (PS) las cuales aumentan en número en la medida en que la distancia de rociado se incrementa. La fracción volumétrica de las partículas sin fundir en cada condición de estudio es similar a la reportada en el caso del estudio de las superficies en condición de “depositadas” presentado anteriormente. Es importante destacar que las grietas observadas para la condición de deposición DR3 se encuentran ubicadas mayoritariamente entre los límites de las partículas sin fundir.

Por otro lado, las Figuras IV.4(b), 5(b) y 6(b) indican la notable presencia de regiones con diferentes contrastes señaladas como “R1” y R2”, posiblemente debido a las diferencias en composición química de la matriz, mientras que en las Figuras IV.4(c), 5(c) y 6(c) se muestra claramente las partículas de segunda fase, embebidas en la matriz, de tamaños y morfologías variadas y señaladas como “P1”, “P2” y “P3”. En las Tablas IV.4 y IV.5 se presentan los resultados del microanálisis químico de elementos por dispersión en energía de rayos X (EDS) que se

realizaron sobre diversas zonas de las muestras en estudio y que a continuación se describen. De acuerdo a los análisis generales por EDS (Tabla IV.3) se encontró que la matriz presenta en orden decreciente los siguientes elementos: Ni, W, Cr, Si, Fe y O, siendo el contenido de oxígeno de aproximadamente 3% en peso para todas las condiciones de deposición. Además, según la Tabla IV.4, la matriz de contraste oscuro “R1” (Figuras IV.4(b), 5(b) y 6(b)) corresponde a una región rica en Ni, W y Cr y se hace evidente dentro de ésta la presencia de partículas de segunda fase de morfología rectangular “P1” (Figuras IV.4(c), 5(c) y 6(c)) con un elevado contenido de W y menores cantidades de Cr y Ni. Se observaron también otras partículas de morfología tipo “estrella” las cuales de acuerdo al análisis por EDS tienen un menor contenido de W y mayor contenido de Ni y Cr al compararlas con las partículas “P1”. La región “R2” de contraste claro, también presenta como elementos mayoritarios al Ni, W y Cr, pero la cantidad de Ni es menor y la de W mayor si la comparamos con la región “R1”. Asimismo, la región “R2” está caracterizada por la presencia de partículas muy finas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) de morfología circular “P3”.

Las Figuras IV.7, 8 y 9 corresponden a las fotomicrografías obtenidas por MEB sobre la sección transversal de las muestras de fatiga recubiertas sin ensayar para las condiciones de deposición DR1, DR2 y DR3 respectivamente. Las Figuras IV.7(a), 8(a) y 9(a) muestran las vistas generales de los conjuntos substrato-recubrimiento en las que se pueden apreciar los espesores de los depósitos y su constitución, el estado de las intercaras substrato-recubrimiento y la microestructura del substrato. Estas Figuras permitieron determinar que los espesores de los recubrimientos, en orden creciente con la distancia de rociado, son de aproximadamente 130, 120 y 190  $\mu\text{m}$ .

Asimismo, en términos generales los recubrimientos muestran una microestructura típica de lamelas la cual ha sido generada por la técnica de deposición de HVOF. La fracción volumétrica de partículas sin fundir calculada fue de 0,05 para la DR1, 0,08 para la DR2 y 0,14 para la DR3. Además, se determinó un porcentaje de porosidad menor al 0,5% en todos los casos, siendo la presencia de poros y grietas interlamelares en las condiciones DR2 y DR3 (Figuras IV.8(b) y (c) y 9(b) y (c)) visibles a aumentos elevados (500X y 1000X). Los poros se encuentran principalmente ubicados hacia los límites de las lamelas y presentan una morfología equiaxial mientras que las grietas interlamelares están cercanas a las partículas sin fundir.

En relación al tamaño, morfología y distribución de las diferentes partículas de segundas fases presentes, las Figuras IV.7-9 muestran características muy similares a las descritas anteriormente sobre la superficie de las muestras preparadas metalográficamente (Figuras IV.4-6), en el sentido que en la medida en que se incrementa la distancia de rociado pareciera existir una tendencia a disminuir la densidad de aquellas partículas de segunda fase (comparar Figuras IV.4(c), 5(c) y 6(c) y Figuras IV.7(c), 8(c) y 9(c)) a expensas de un incremento en aquellas regiones de

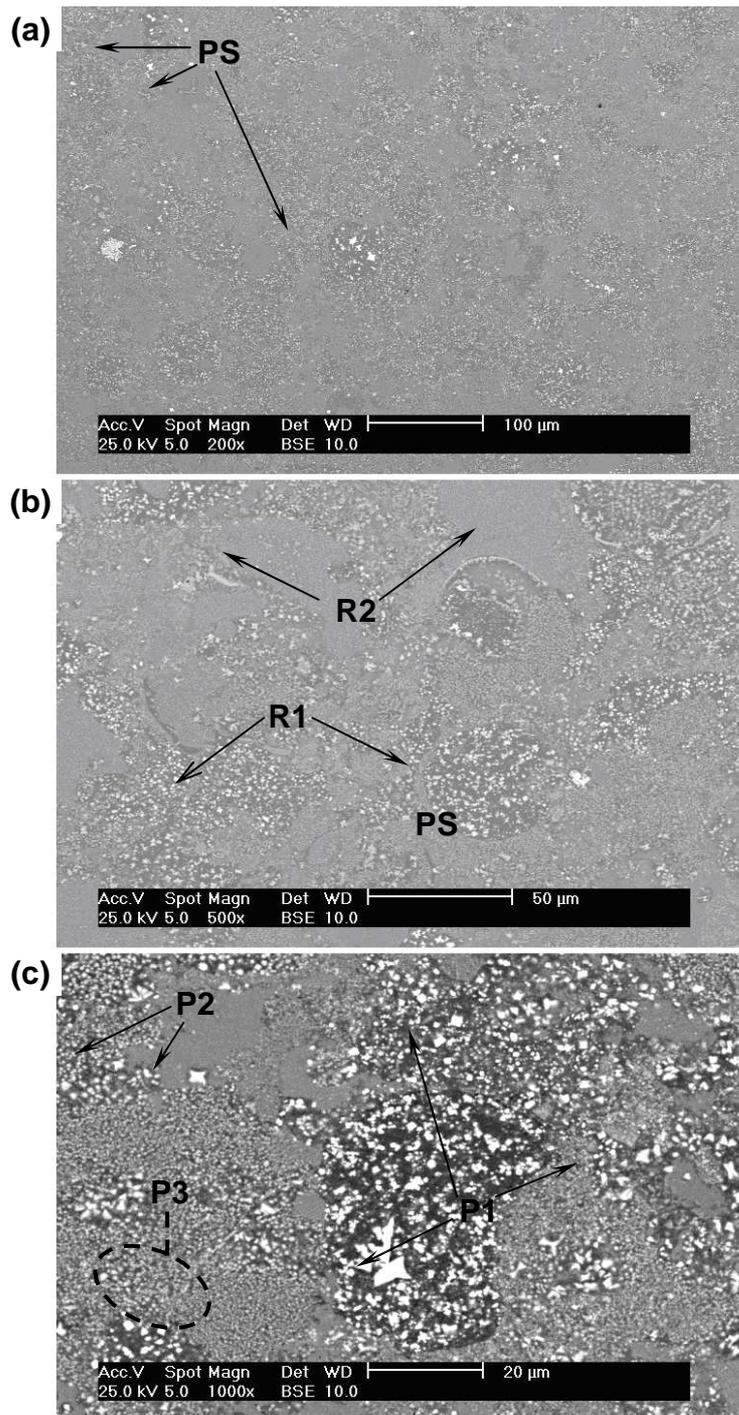
contraste muy claro “R3” las cuales son fundamentalmente ricas en tungsteno (comparar Figuras IV.4(a), 5(a) y 6(a) y Figuras IV.7(a), 8(a) y 9(a)).

Por otro lado, la Figura IV.10 muestra en mayor detalle aquellas regiones encerradas con óvalos de trazos discontinuos en las Figuras IV.7(a), 8(a) y 9(a). Estas fotomicrografías muestran claramente como la proyección térmica de las partículas es capaz de llenar en la mayoría de los casos las cavidades presentes en la superficie del sustrato a pesar que el procedimiento de granallado ha generado una superficie marcadamente irregular y aguda. También se puede observar que el granallado introduce una importante deformación plástica en la superficie del sustrato que en algunos casos es capaz de generar espacios vacíos subsuperficiales por el arrastre de capas superficiales del acero o el alojamiento de partículas de alúmina no solamente en la intercara sino también por debajo de la superficie del sustrato cerca de la intercara. La extensión de la zona deformada plásticamente desde la intercara hacia el sustrato es de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  y puede ser identificada fácilmente al comparar la microestructura típica de ferrita y perlita del acero hacia el centro de la muestra respecto a la microestructura significativamente distorsionada cerca de la intercara sustrato-recubrimiento.

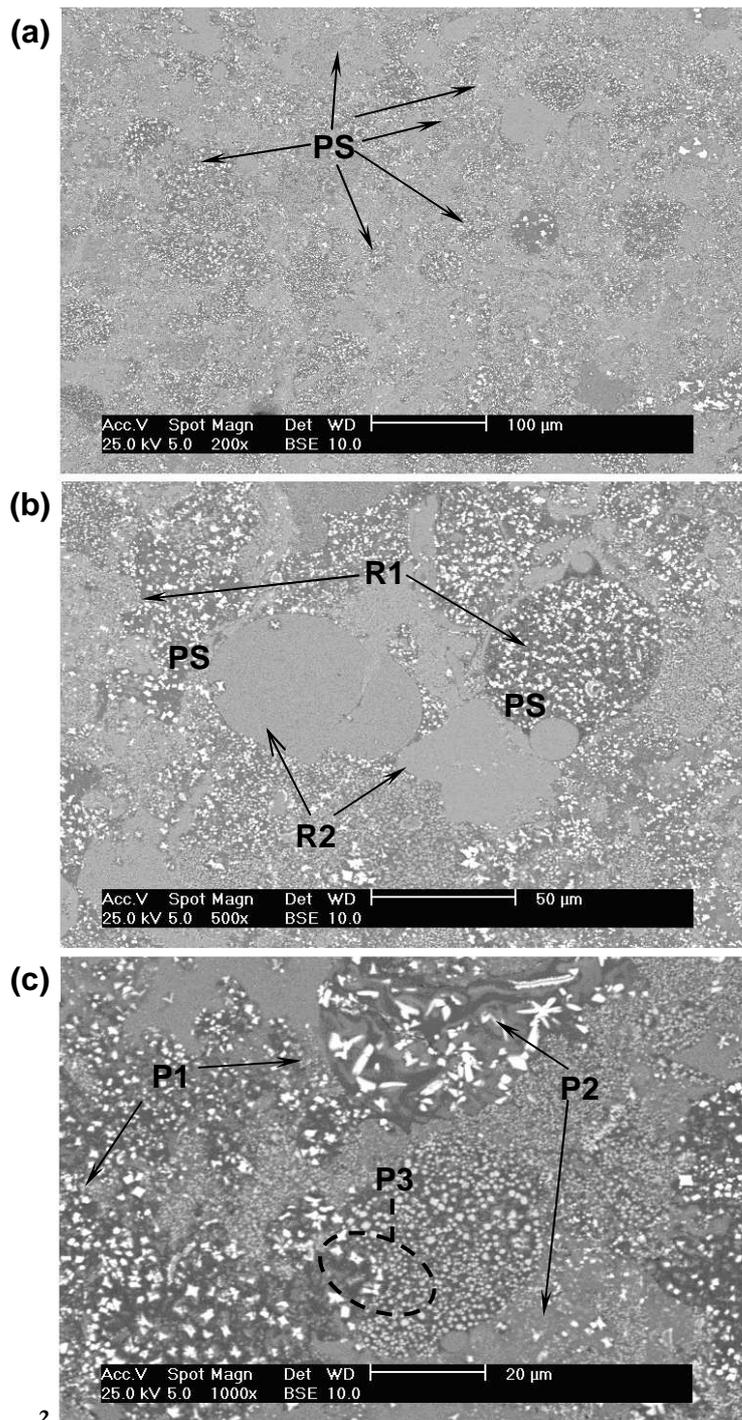
La Figura IV.11 ilustra los patrones de difracción de rayos x obtenidos sobre las tres condiciones de deposición y con fines comparativos se incorpora también el difractograma de los polvos iniciales de Colmonoy 88 presentado con antelación en la Figura IV.2. En general, se puede apreciar la gran similitud existente entre los principales picos que difractan y su intensidad sin importar la distancia de rociado con la que se han obtenido los recubrimientos. Para todos los recubrimientos se pudieron determinar claramente los mismos elementos y compuestos encontrados en los polvos iniciales, sin embargo también se detectó la presencia de otros compuestos tales como: níquel-hierro ( $\text{FeNi}_3$ ),  $\text{Ni}_{2,9}\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,36}$ , boruro de cromo ( $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ),  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{SiC}$  y otro tipo de carburo de cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Asimismo, el análisis de DRX no indicó la presencia de picos que pudieran estar asociados con algún tipo de óxido como por ejemplo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . También puede observarse en la Figura IV.11 una notable diferencia entre los difractogramas de los polvos y los recubrimiento, destacándose el hecho que la intensidad de los picos correspondientes al patrón de DRX de los polvos es mayor que el encontrado para los recubrimientos y estos últimos presentan entorno a los ángulos de difracción  $2\theta \sim 44,6; 51,9$  y  $76,8^\circ$  un ensanchamiento en comparación con aquellos mostrados por los polvos.

**Tabla IV.3 Microanálisis químico de elementos por dispersión en energía de rayos X realizado sobre la superficie general de las muestras (% en peso).**

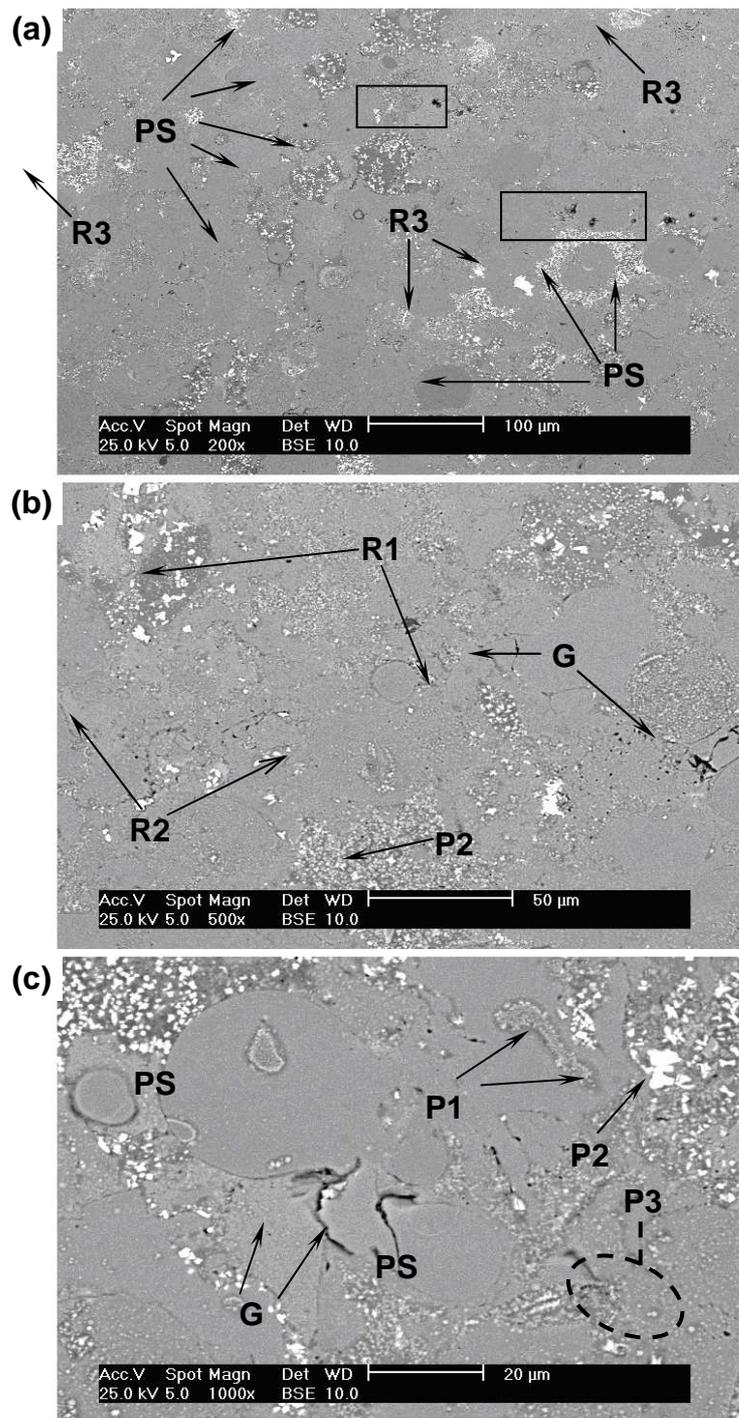
Condición	Ni	W	Cr	Si	Fe	O
DR1	56,2 $\pm$ 1,5	18,2 $\pm$ 1,9	13,8 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,4	3,5 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 0,1
DR2	56,1 $\pm$ 0,8	18,7 $\pm$ 0,7	13,4 $\pm$ 0,1	4,9 $\pm$ 0,2	3,5 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,1
DR3	56,4 $\pm$ 0,1	17,7 $\pm$ 0,2	13,7 $\pm$ 0,2	5,4 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,1



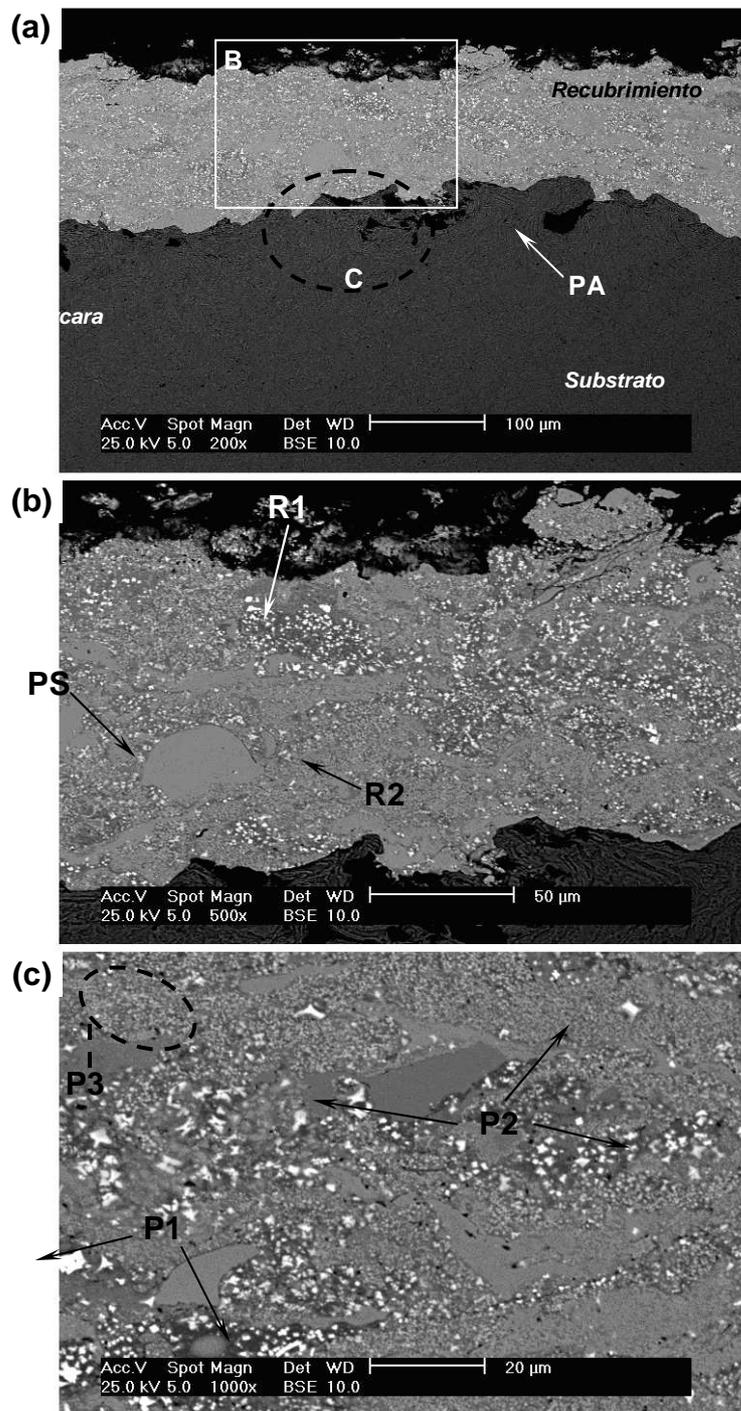
**Figura IV.4. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR1. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.**



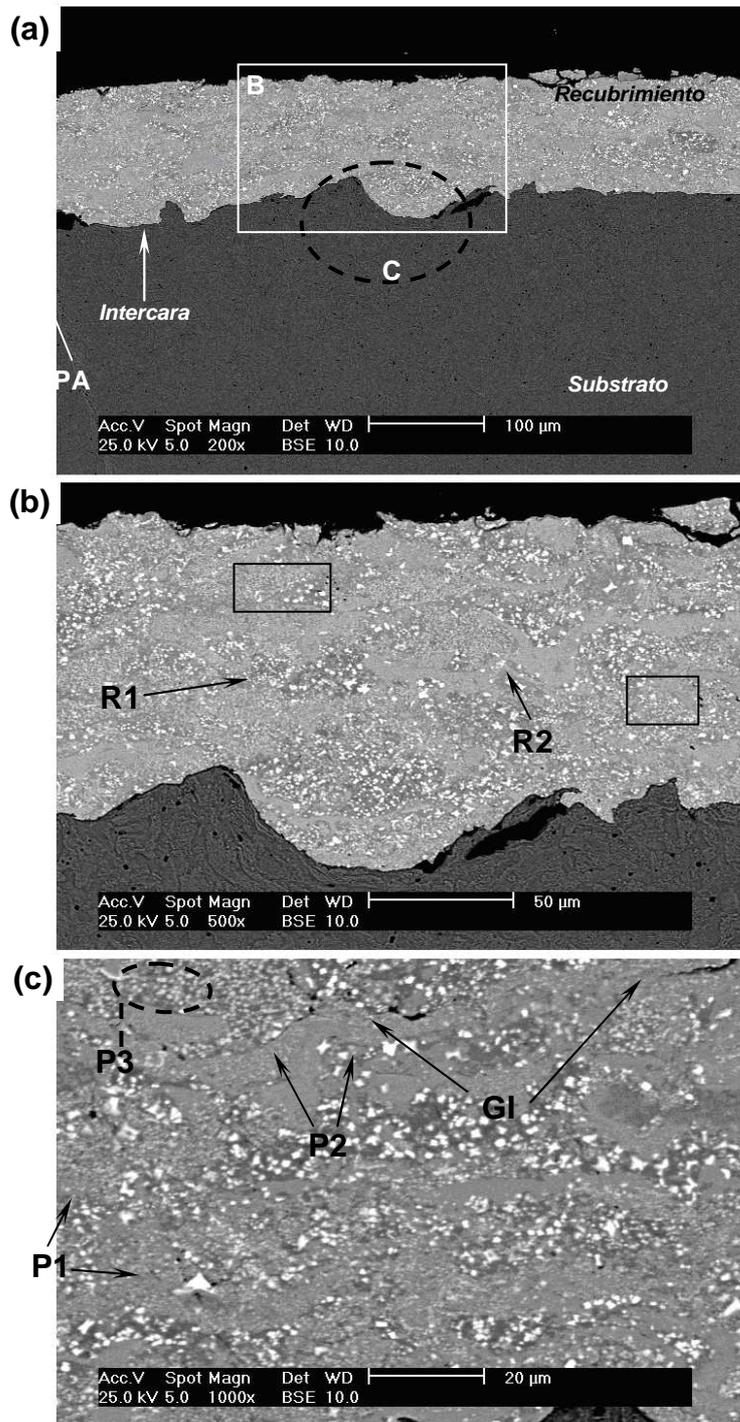
**Figura IV.5. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR2. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.**



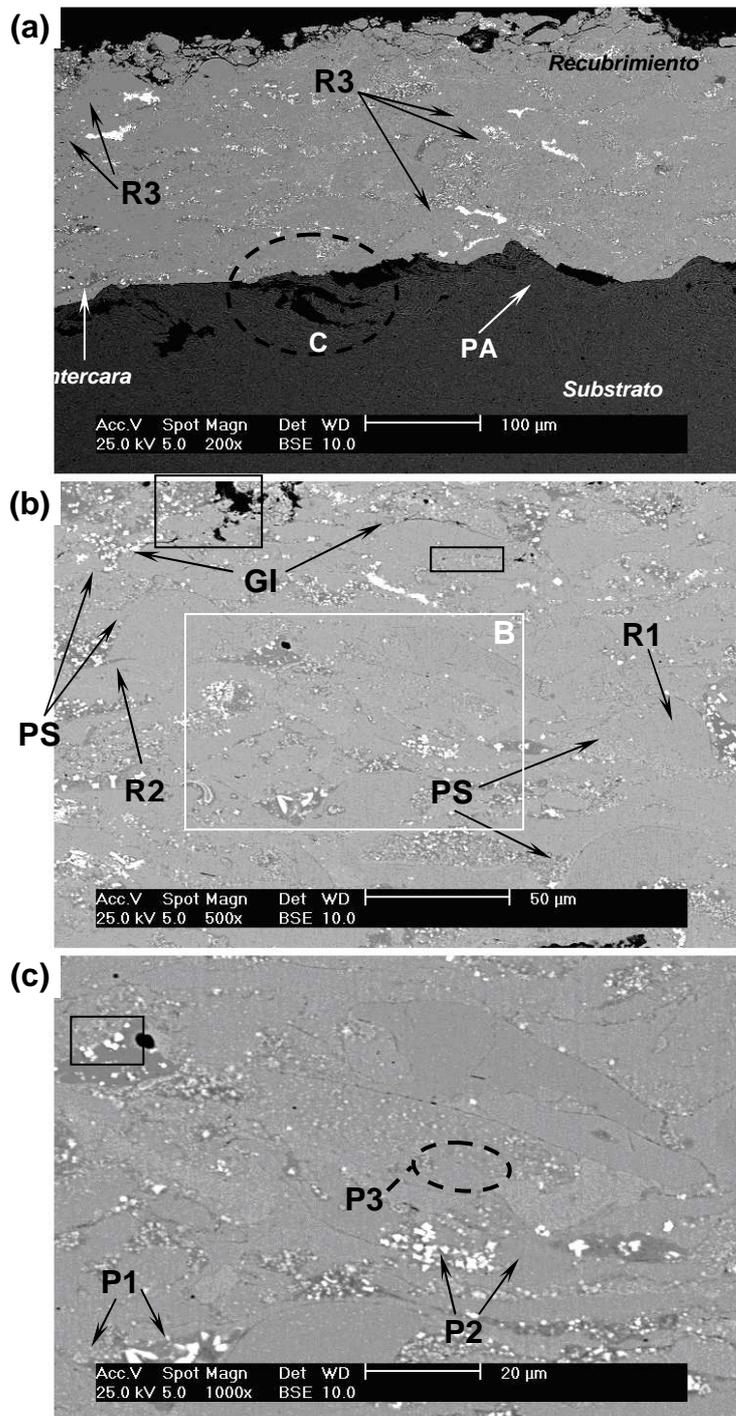
**Figura IV.6. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la superficie del recubrimiento para la condición DR3. (a) Partícula sin fundir (PS), Aumento 200X. (b) Aumento 500X. (c) Grieta (G), Aumento 1000X.**



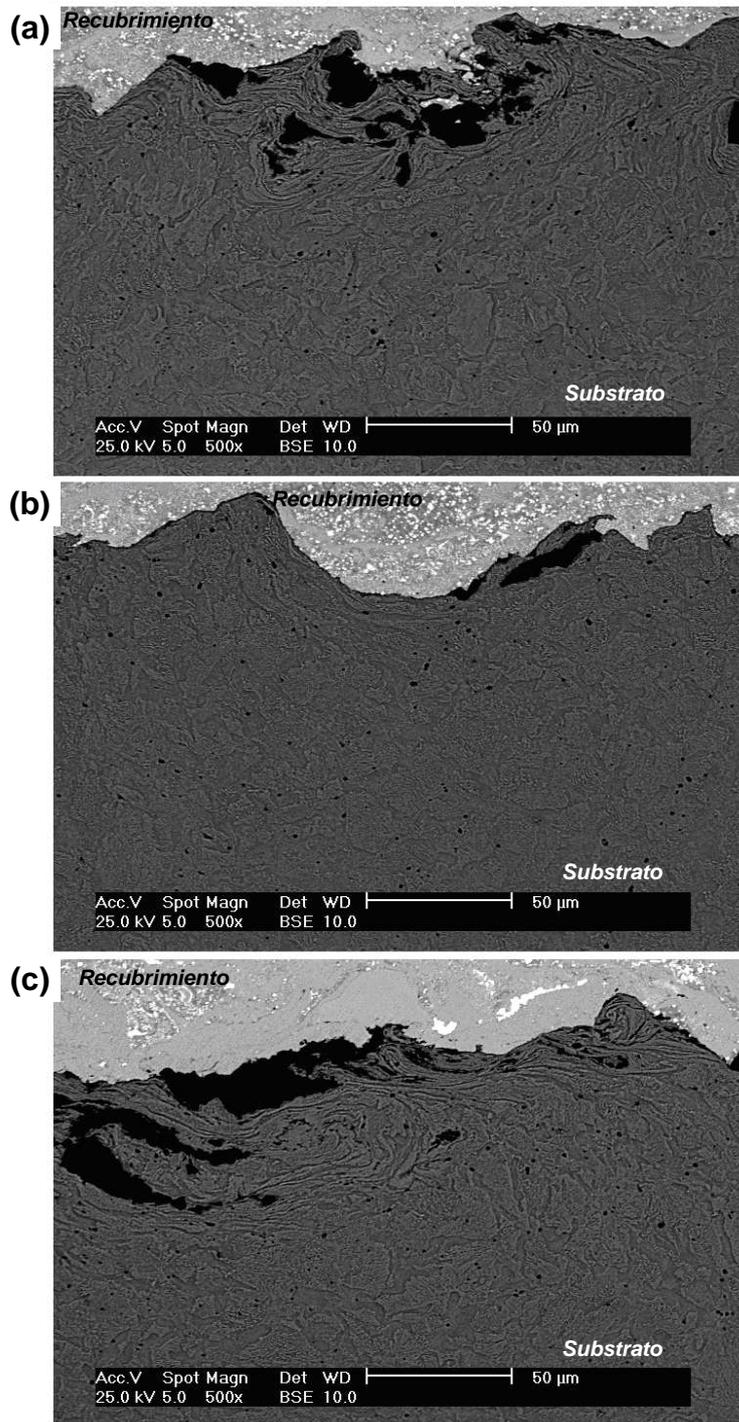
**Figura IV.7. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR1. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Detalle de la región B en la Figura (a), Aumento 500X. (c) Aumento 1000X.**



**Figura IV.8. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR2. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Detalle de la región B en la Figura (a), Aumento 500X. (c) Grieta interlamelar (GI), Aumento 1000X.**



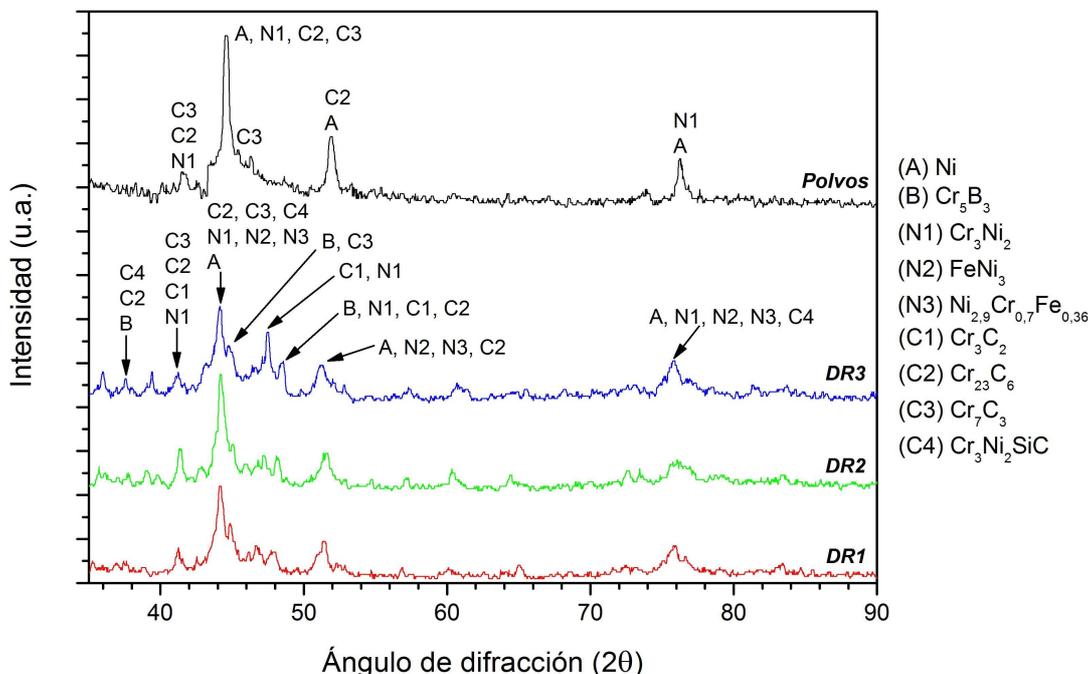
**Figura IV.9. Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas para la condición DR3. (a) Partícula de alúmina (PA), Aumento 200X. (b) Grieta interlamelar (GI), Aumento 500X. (c) Detalle de la región B en la Figura (b), Aumento 1000X.**



**Figura IV.10.** Fotomicrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de las muestras recubiertas mostrando las características de la intercara substrato-recubrimiento para las condiciones de deposición: (a) DR1, (b) DR2, (c) DR3.

**Tabla IV.4. Microanálisis químico de elementos por dispersión en energía de rayos X en diferentes regiones de la matriz y partículas de segunda fase (% en peso).**

Análisis	Ni	W	Cr	Fe	Si
R1	61	17	14	4	4
R2	52	25	15	4	4
P1	14	63	18	2	3
P2	30	38	26	4	2



**Figura IV.11. Patrones de difracción de rayos x de los recubrimientos obtenidos empleando las condiciones de deposición DR1, DR2 y DR3.**

#### IV.4. Caracterización mecánica del acero y los recubrimientos

Los resultados correspondientes a los ensayos de indentación convencionales e instrumentados se presentan en esta sección. Es importante recordar que las muestras destinadas a estos ensayos fueron rectificadas y pulidas alcanzándose en todos los casos un espesor promedio de aproximadamente 230  $\mu\text{m}$ .

##### IV.4.1. Dureza y módulo de elasticidad aparente del acero SAE 1045

Los resultados de los ensayos de indentación instrumentados en el modo de medición continua de la rigidez (MCR) empleando un indentador tipo Berkovich se presentan a continuación.

La Figura IV.12 ilustra las curvas de carga-descarga de indentación en función de la profundidad de indentación obtenidas para el acero SAE 1045. Esta gráfica muestra que tanto la rama correspondiente al ciclo de carga como también al ciclo de descarga presentan un comportamiento típico para este tipo de ensayos. Además, se evidencia que los ensayos realizados

sobre diferentes zonas de la superficie del sustrato generan curvas que se solapan, lo cual se traduce en una buena reproducibilidad de los datos. Dicha reproducibilidad es particularmente evidente durante el ciclo de descarga.

La Tabla IV.5 muestra los valores promedio de la carga máxima aplicada ( $P_{max}$ ) y la profundidad máxima de penetración ( $h_{max}$ ) encontrados a partir de los experimentos de indentación instrumentada. Asimismo, en esta Tabla se presenta la relación  $h_f / h_{max}$  y los valores promedio de las constantes ( $h_f$ ,  $\alpha$  y  $m$ ) involucradas en la expresión (II.4), propuesta por Oliver y Pharr (1992) para describir el comportamiento de descarga de los materiales, las cuales fueron obtenidas luego de realizar un ajuste por mínimos cuadrados en la porción de los datos correspondientes al ciclo de descarga de la Figura IV.12.

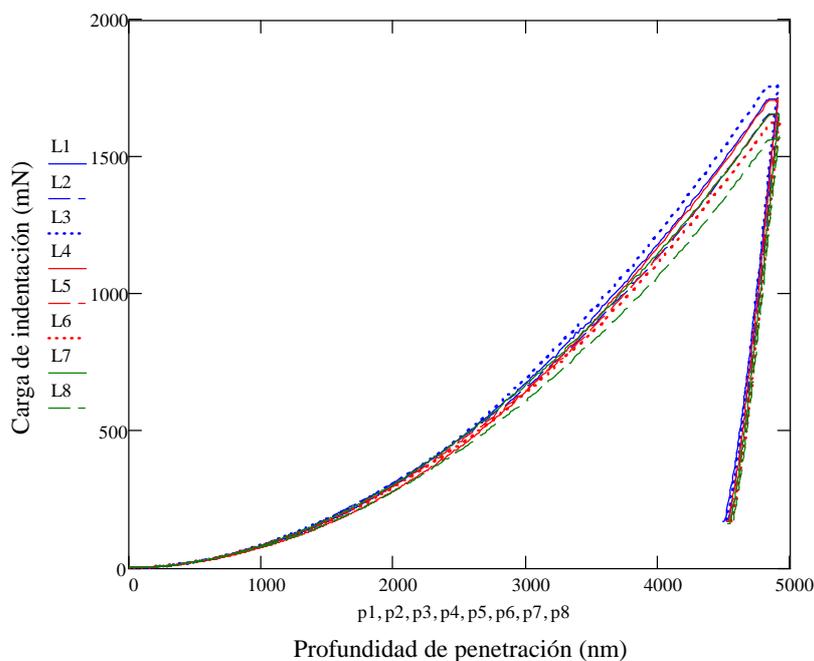
Asimismo, en las Figuras IV.13 y 14 aparecen las graficas correspondientes a la evolución de la dureza instrumentada ( $H_{IT}$ ) en función de la profundidad de penetración ( $h$ ) y el módulo de elasticidad aparente ( $E$ ) versus la profundidad de indentación ( $h$ ), respectivamente. En ambas gráficas, se representa una curva de trazo más grueso en color negro que describe el comportamiento promedio de la  $H_{IT}$  y el  $E$  con la profundidad de indentación. De esta manera, se puede observar que existe una buena reproducibilidad y una pequeña desviación estándar entre los diferentes ensayos (curvas de trazos continuos y discontinuos de diferentes colores) respecto al valor promedio.

En la Figura IV.13, se observa una pequeña disminución de la  $H_{IT}$  a medida que la profundidad de penetración se hace mayor, siendo esta disminución más apreciable hasta una profundidad de aproximadamente 2000 nm. Luego, para mayores cargas de indentación (mayores profundidades de penetración) la tasa de disminución de la dureza con la profundidad de penetración se hace muy pequeña y la dureza tiende a alcanzar un valor casi constante de  $\sim 3,30$  GPa. En relación al módulo de elasticidad del acero se puede apreciar (Figura IV.14) que el mismo es casi constante y de  $\sim 240$  GPa para profundidades de penetración entre 200 y 2700 nm y posteriormente ocurre una rápida disminución hasta  $\sim 220$  GPa manteniéndose con este valor, otra vez casi constante, en el intervalo comprendido entre 3100 y 4500 nm.

Por otra parte, se determinó el índice de Meyer ( $n$ ) y los valores del módulo de elasticidad aparente ( $E$ ) y la dureza instrumentada ( $H_{IT}$ ) independientemente de la profundidad de penetración alcanzada (Tabla IV.6). Dicha determinación se realizó en el intervalo de profundidades entre 200 y 4842 nm. El índice de Meyer ( $n$ ) calculado fue de  $1,89 \pm 0,05$  con un  $R^2 = 0,999$ . El módulo de elasticidad aparente independiente de la profundidad se calculó a partir de la pendiente de la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados para los datos de rigidez de contacto ( $S$ ) contra la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) (Figura IV.15) de acuerdo a lo sugerido por Oliver y Pharr (1992) haciendo uso de las expresiones (II.2) y (II.3). El módulo de elasticidad

aparente determinado de esta forma fue de  $205 \pm 8$  GPa. La dureza instrumentada se calculó a través de la expresión (II.10), estimando el valor de  $P/S^2$  a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los datos de carga ( $P$ ) y rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) a una recta (Figura IV.16), encontrándose que  $P/S^2 = 59,03 \text{ nm}^2 \cdot \text{mN}^{-1}$  con un ajuste de  $R^2 = 0,994$ . Luego, la dureza instrumentada fue equivalente a  $2,96 \pm 0,12$  GPa.

Finalmente, la Figura IV.17 muestra las imágenes obtenidas a través de microscopía confocal, en 2D y 3D (Figura IV.17(a) y (b)), en las que se observa una huella residual Berkovich generada sobre la superficie del sustrato. La gradación en los colores ofrece información en cuanto a la topografía de la superficie indicando el color rojo aquellas zonas con mayor altura y el color azul aquellas con mayor profundidad. De esta manera, se aprecia claramente en el entorno de la huella residual la ocurrencia de apilamiento de material, el cual puede alcanzar una altura por encima de la superficie de aproximadamente  $0,9 \mu\text{m}$ , de acuerdo al perfil topográfico mostrado en la Figura IV.17(c).



**Figura IV.12. Curvas de carga vs. profundidad de indentación obtenidas para el acero SAE 1045.**

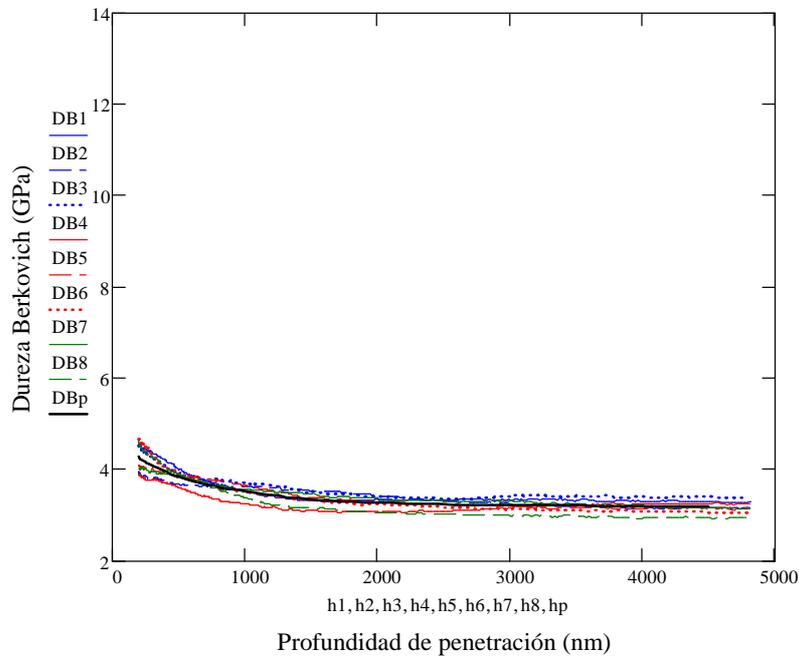
**Tabla IV.5. Valores promedio de la carga máxima aplicada ( $P_{max}$ ), profundidad máxima de indentación ( $h_{max}$ ), los parámetros ( $h_f$ ,  $\alpha$  y  $m$ ) involucrados en la expresión (II.4) y la relación  $h_f/h_{max}$ , para el acero.**

Condición	$P_{max}$ (mN)	$h_{max}$ (nm)	$h_f$ (nm)	$\alpha$ (mN.nm <sup>-m</sup> )	$m$	$h_f / h_{max}$
SAE 1045	$1724 \pm 28$	$4842 \pm 1$	$4473 \pm 37$	$1.04 \pm 0.83$	$1.26 \pm 0.11$	$0,91 \pm 0,01$

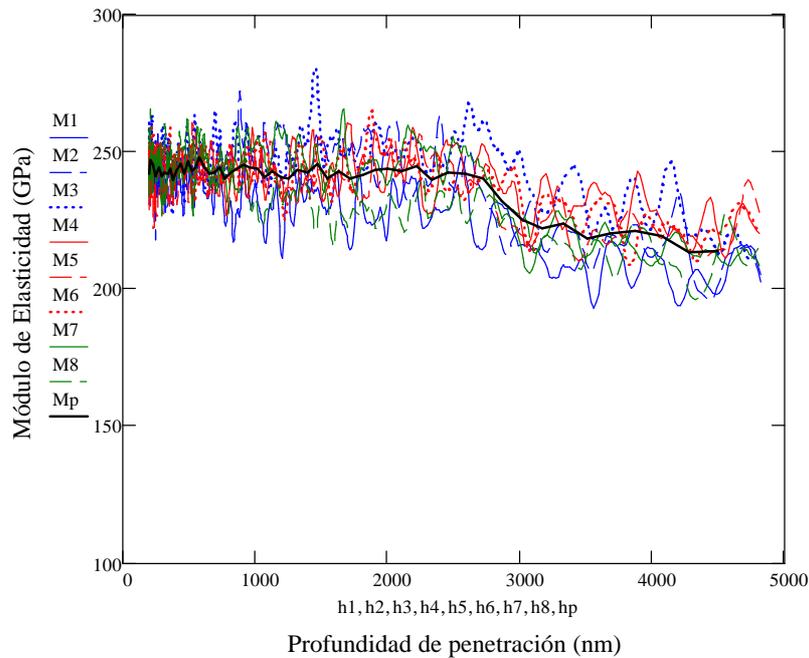
**Tabla IV.6. Índice de Meyer y dureza instrumentada y módulo elástico aparente independiente de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.**

Condición	<i>n</i>	<i>H<sub>IT</sub></i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)
SAE 1045	1,89 ± 0,05 (0,999)	2,96 ± 0,12	205 ± 8

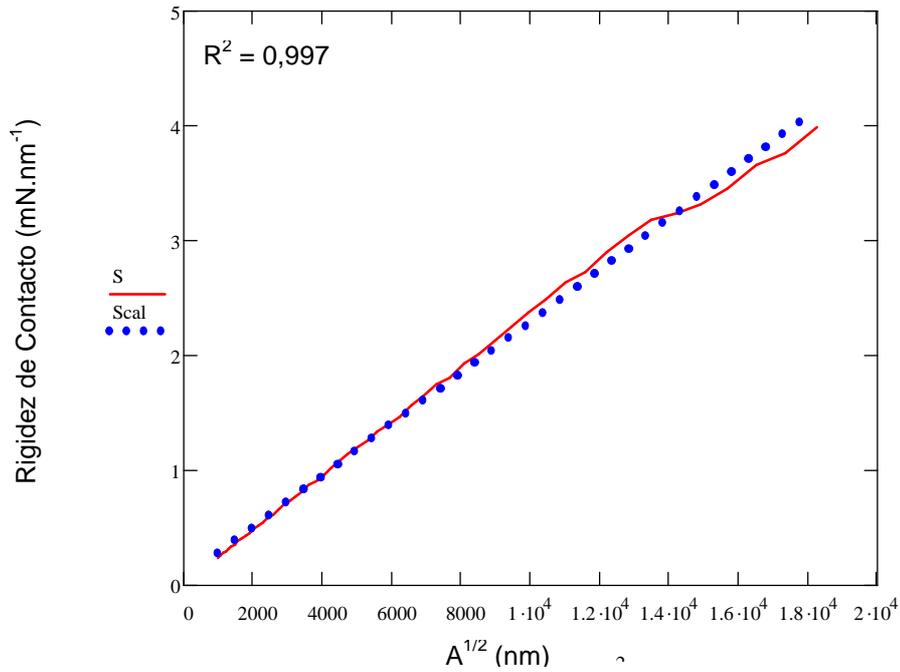
( ) Entre paréntesis el valor del coeficiente de determinación, R<sup>2</sup>.



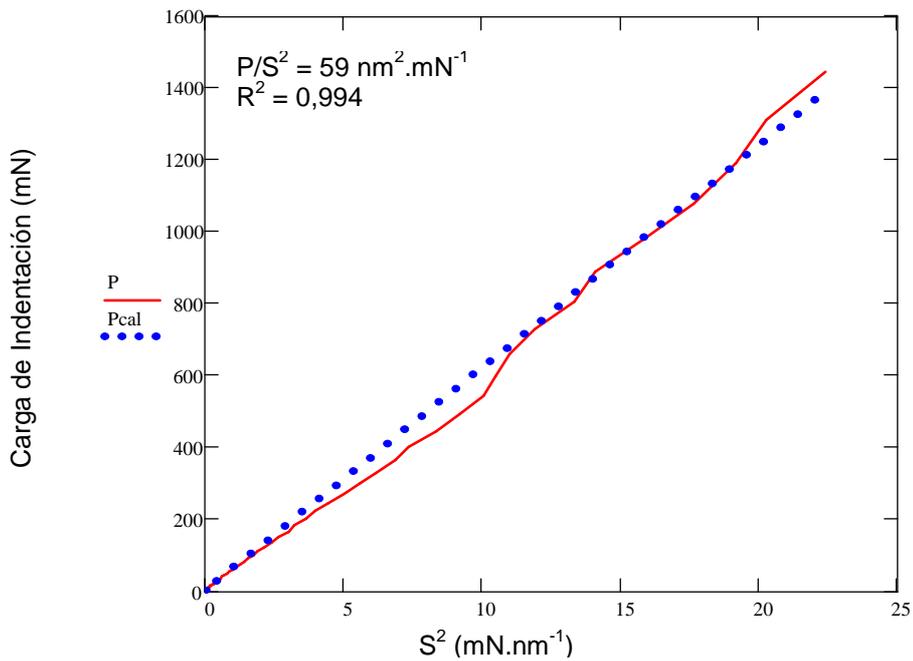
**Figura IV.13. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.**



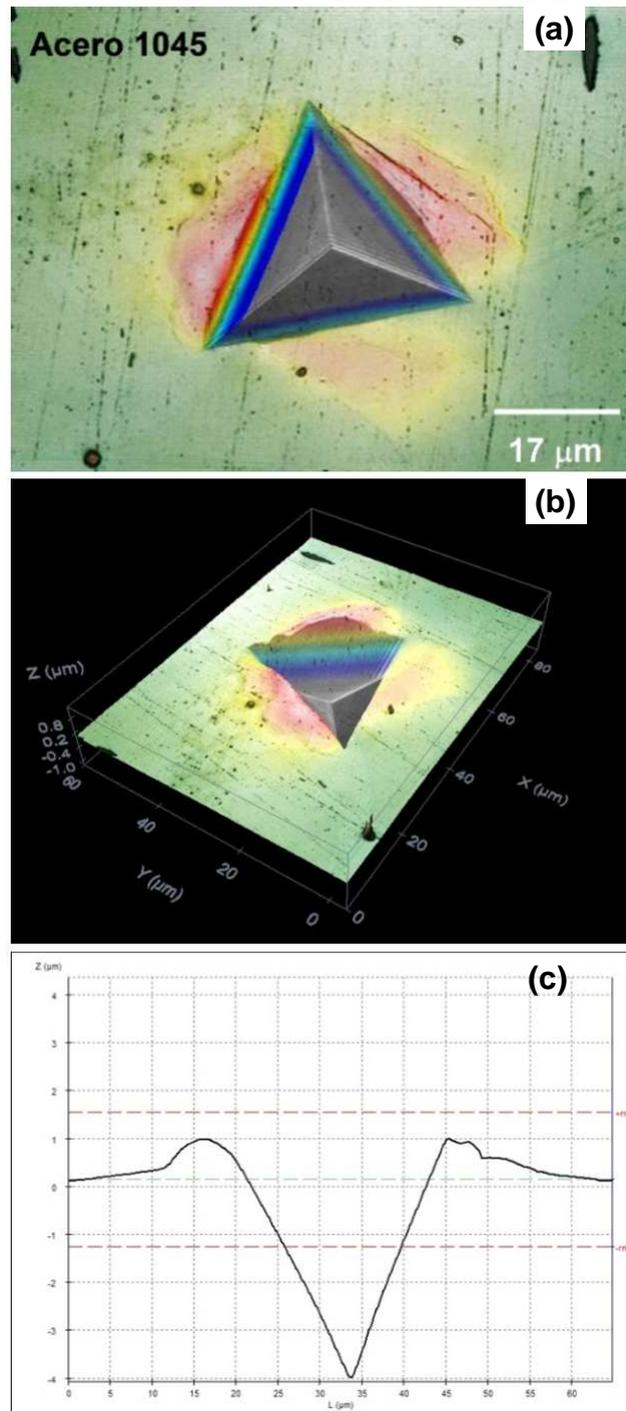
**Figura IV.14. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el acero SAE 1045.**



**Figura IV.15.** Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.



**Figura IV.16.** Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.



**Figura IV.17. Imágenes topográficas, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la superficie del acero SAE 1045 con una carga aplicada de ~ 1724 mN. (a) Vista 2D, (b) Vista 3D y (c) Perfil de la superficie.**

#### **IV.4.2. Dureza y módulo de elasticidad aparente de los recubrimientos**

En primer lugar es importante destacar que las muestras sometidas a estos ensayos presentaron un espesor promedio de aproximadamente 230  $\mu\text{m}$ .

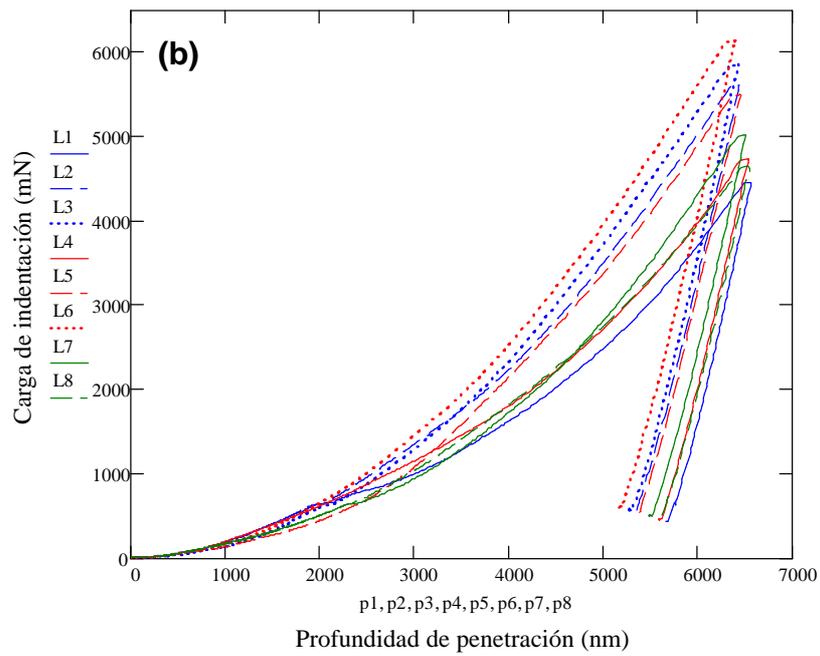
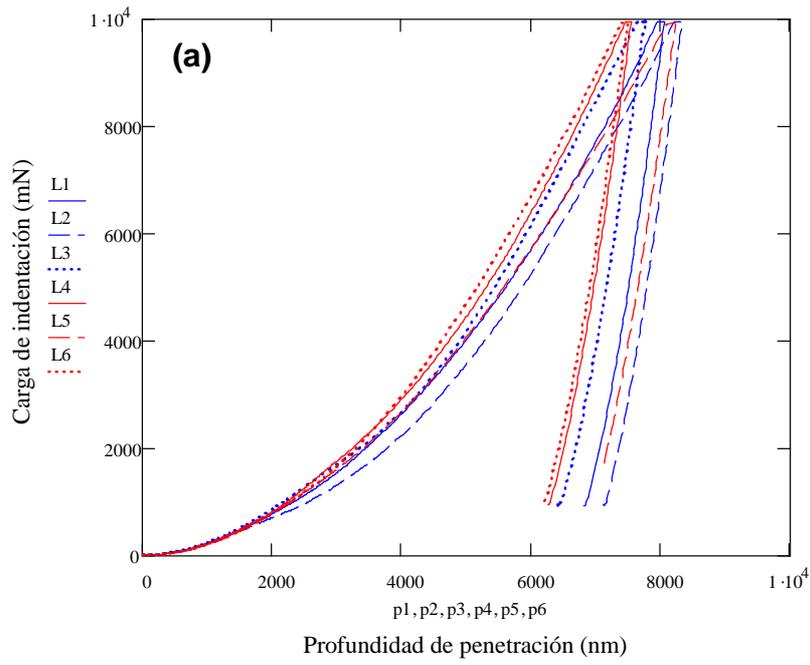
Las curvas de carga en función de la profundidad de indentación obtenidas tanto en la sección transversal (ST) como en la superficie (SUP) de las muestras recubiertas con Colmonoy 88

en las condiciones de deposición: DR1, DR2 y DR3 se muestran en las Figuras IV.18-20, respectivamente. En general, en todos los casos estudiados, se puede apreciar una menor reproducibilidad de las curvas cuando estas son comparadas con aquellas obtenidas para el acero. Además, se puede observar para una misma muestra ensayada múltiples veces que existe una gran variabilidad de las curvas durante los ciclos de carga, mientras que durante el ciclo de descarga la evolución es muy similar, en el sentido que las curvas parecieran ser paralelas entre sí.

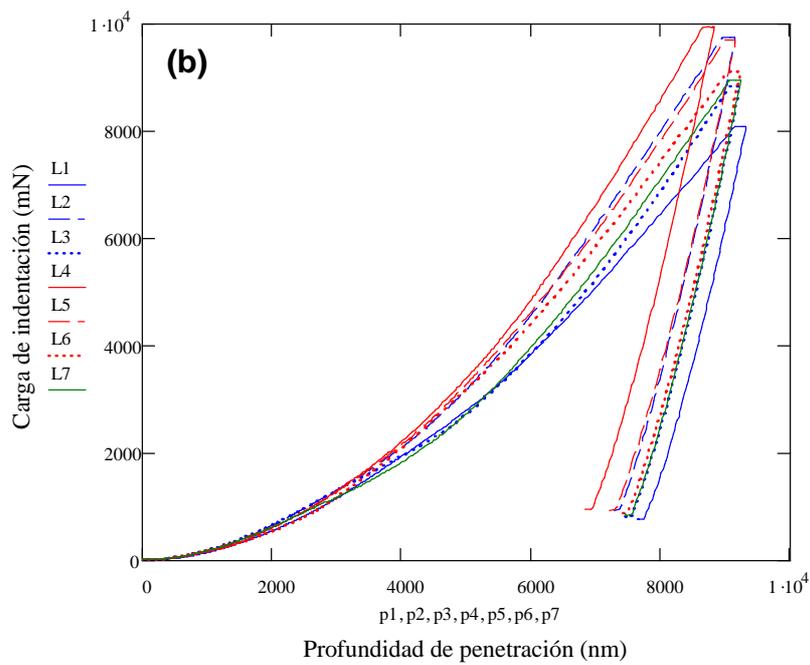
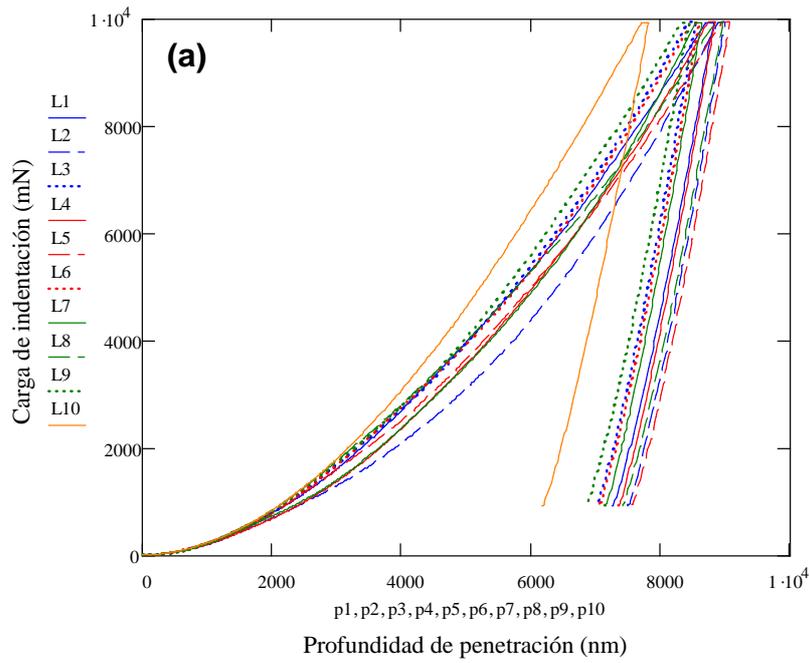
La Tabla IV.7 reporta los valores promedio de  $P_{max}$ ,  $h_{max}$ , las constantes  $h_f$ ,  $\alpha$  y  $m$  involucradas en la expresión (II.4) y la relación  $h_f / h_{max}$ . Estos resultados muestran que las profundidades máximas alcanzadas tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos fueron de ~ 8581 y 9096 nm respectivamente, siendo éstas las correspondientes a la condición de deposición DR3. Asimismo, esta Tabla muestra que el valor del exponente  $m$  en la expresión (II.4) varía entre 1,22 y 1,57 y la relación  $h_f / h_{max}$  se encuentra entre 0,72 y 0,88.

**Tabla IV.7. Valores promedio de la carga máxima aplicada ( $P_{max}$ ), profundidad máxima de indentación ( $h_{max}$ ), los parámetros ( $h_f$ ,  $\alpha$  y  $m$ ) involucrados en la expresión (II.4) y la relación  $h_f / h_{max}$ , para los recubrimientos.**

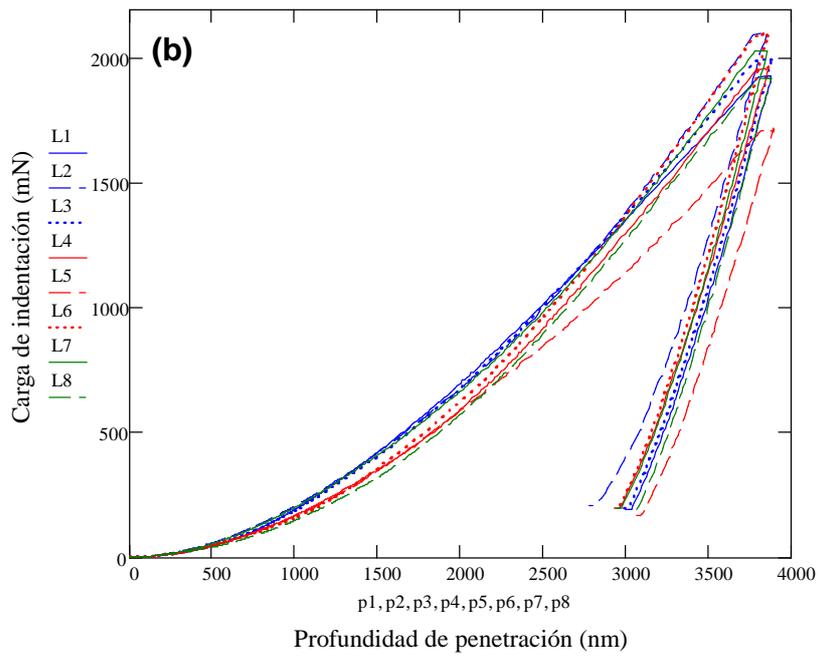
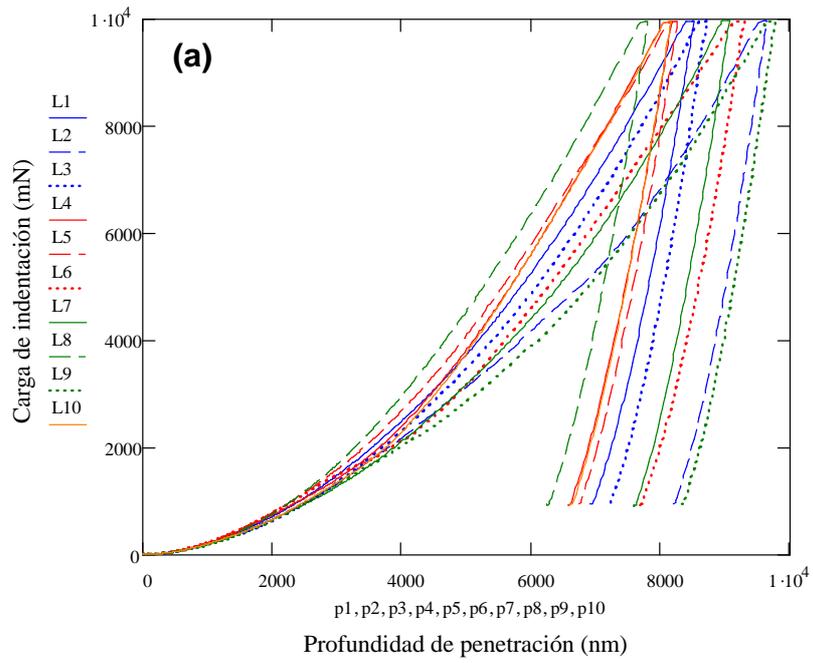
Condición	$P_{max}$ (mN)	$h_{max}$ (nm)	$h_f$ (nm)	$\alpha$ (mN.nm <sup>-m</sup> )	$m$	$h_f / h_{max}$
<b>DR1-ST</b>	9938 ± 14	7519 ± 242	6438 ± 273	0.12 ± 0.03	1.54 ± 0.03	0,86 ± 0,02
<b>DR1-SUP</b>	5237 ± 523	6456 ± 58	5291 ± 178	0.94 ± 0.25	1.22 ± 0.03	0,82 ± 0,01
<b>DR2-ST</b>	9925 ± 7	8581 ± 111	6983 ± 103	0.43 ± 0.02	1.34 ± 0.01	0,81 ± 0,01
<b>DR2-SUP</b>	9184 ± 358	9096 ± 41	6862 ± 120	0.09 ± 0.07	1.51 ± 0.08	0,75 ± 0,02
<b>DR3-ST</b>	9936 ± 3	7804 ± 279	6875 ± 386	0.08 ± 0.05	1.57 ± 0.07	0,88 ± 0,03
<b>DR3-SUP</b>	1970 ± 50	3862 ± 14	2786 ± 31	0.12 ± 0.03	1.40 ± 0.03	0,72 ± 0,01



**Figura IV.18. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.19. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.20. Curvas de carga vs. profundidad de indentación para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.**

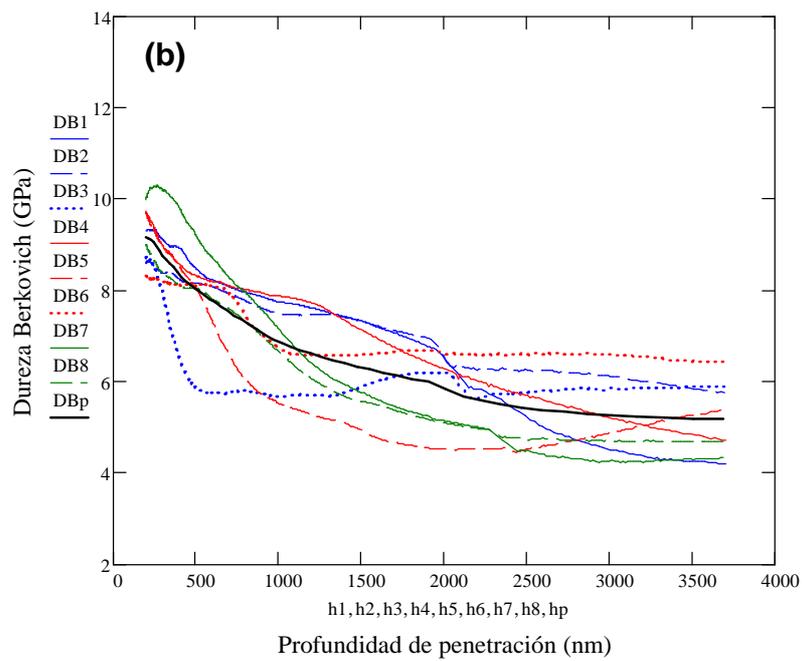
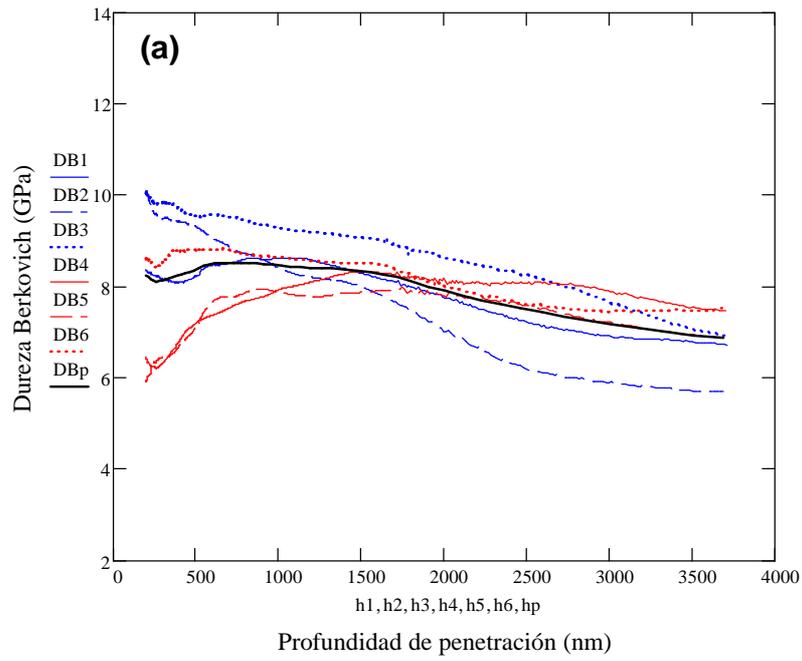
La dependencia de la dureza instrumentada con la profundidad de indentación para las diferentes condiciones en estudio se presenta en las Figuras IV.21-23. En términos generales se puede observar una disminución de la dureza instrumentada con el aumento de la carga de indentación aplicada, siendo este cambio menos significativo en la medida en que la profundidad de penetración se hace mayor, lo cual sugiere que eventualmente se alcanza un valor de dureza invariable con la profundidad. Asimismo, los índices de Meyer ( $n$ ) determinados a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los datos correspondientes a los ciclos de carga a una expresión tipo potencia, se muestran en la Tabla IV.8, encontrándose que los mismos presentan un valor alrededor de 1,9.

Las gráficas de la evolución del módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de indentación se presentan en las Figuras IV.24-26. Para el recubrimiento obtenido en la condición DR1, el módulo de elasticidad aparente se mantiene casi constante en todo el intervalo de profundidades estudiado mientras que para las condiciones DR2 y DR3 (Figuras IV.25 y 26) se puede observar que existe una disminución progresiva de la propiedad con la penetración, siendo este efecto más marcado para la distancia de rociado máxima utilizada. Sin embargo, en estos dos recubrimientos, también se puede observar que el módulo elástico tiende a hacerse casi constante para mayores profundidades.

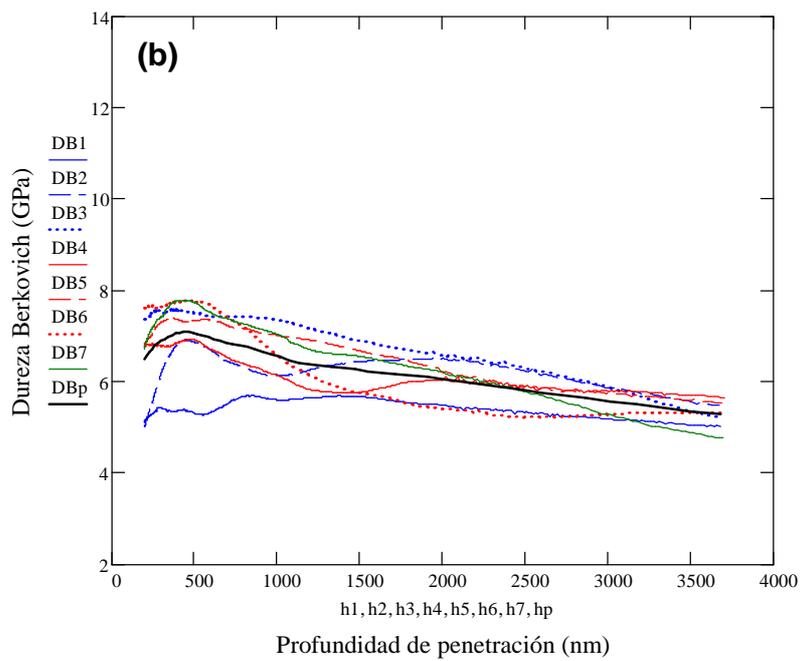
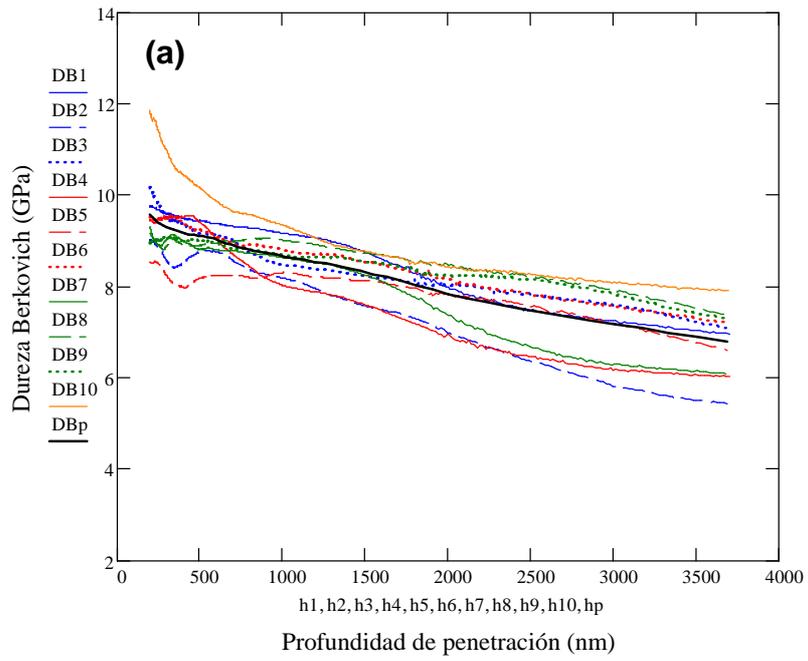
**Tabla IV.8. Índice de Meyer y dureza instrumentada y módulo elástico aparente independiente de la profundidad de penetración en los recubrimientos.**

Condición	$n$		$H_{IT}$ (GPa)		$E$ (GPa)	
	ST	S	ST	S	ST	S
<b>DR1</b>	$1,96 \pm 0,14$ (0,999)	$1,78 \pm 0,09$ (0,999)	$6,98 \pm 0,82$	$5,04 \pm 0,92$	$195 \pm 15$	$161 \pm 16$
<b>DR2</b>	$1,89 \pm 0,04$ (0,999)	$1,92 \pm 0,07$ (0,999)	$6,78 \pm 0,83$	$5,38 \pm 0,38$	$166 \pm 10$	$147 \pm 9$
<b>DR3</b>	$1,85 \pm 0,06$ (0,999)	$1,86 \pm 0,04$ (0,999)	$6,03 \pm 0,67$	$5,54 \pm 0,37$	$157 \pm 15$	$127 \pm 7$

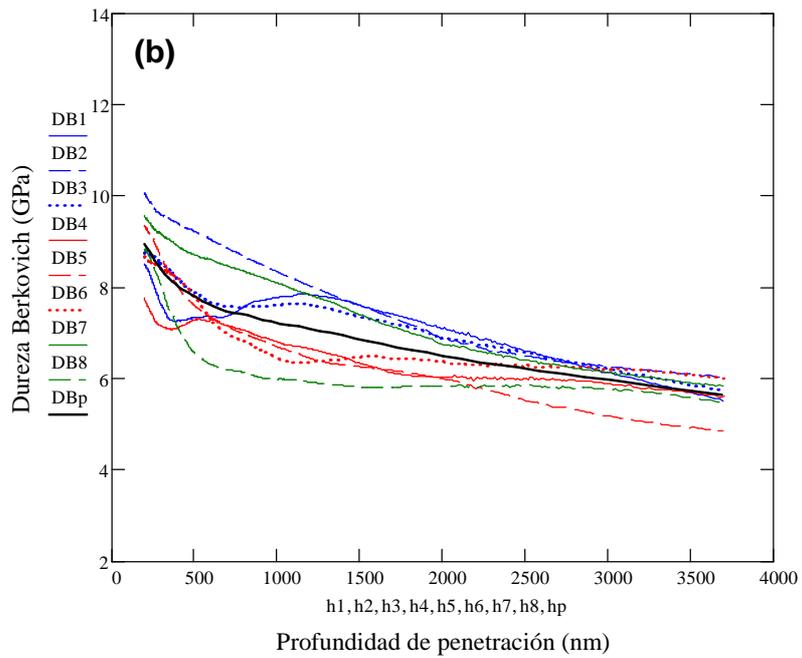
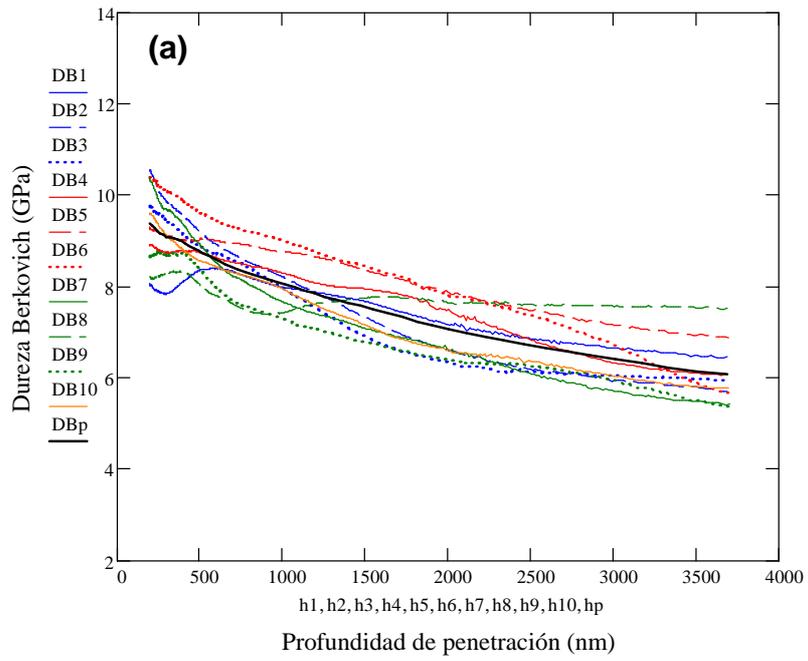
( ) Entre paréntesis el valor del coeficiente de determinación,  $R^2$ .



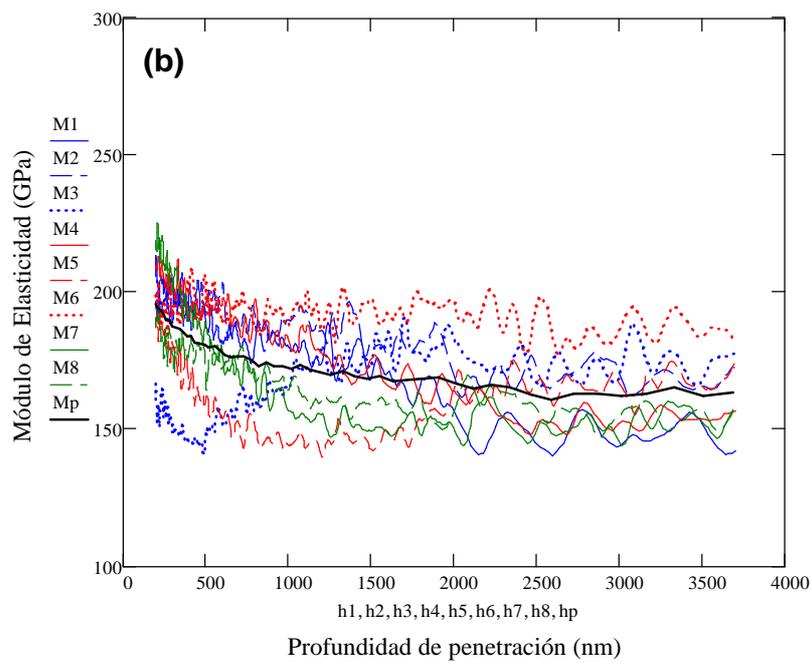
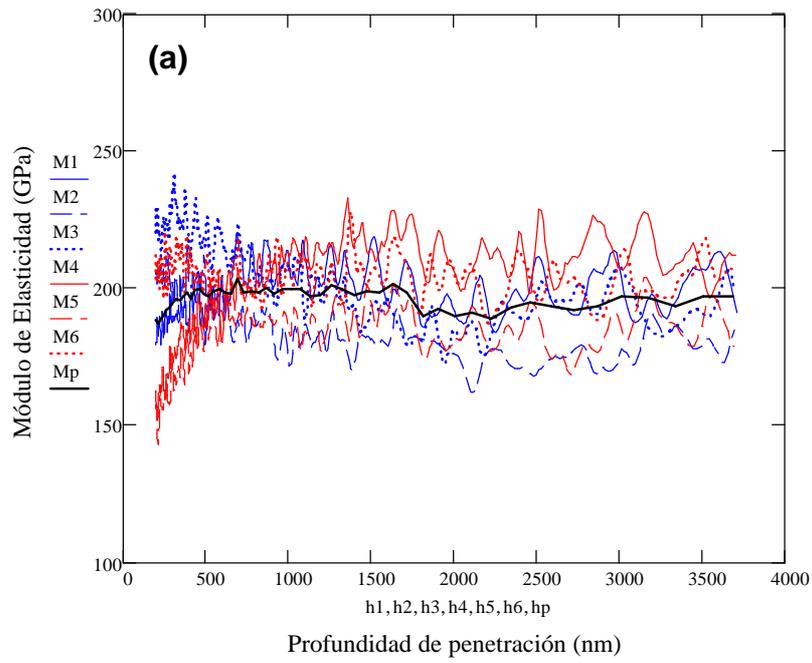
**Figura IV.21. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.**



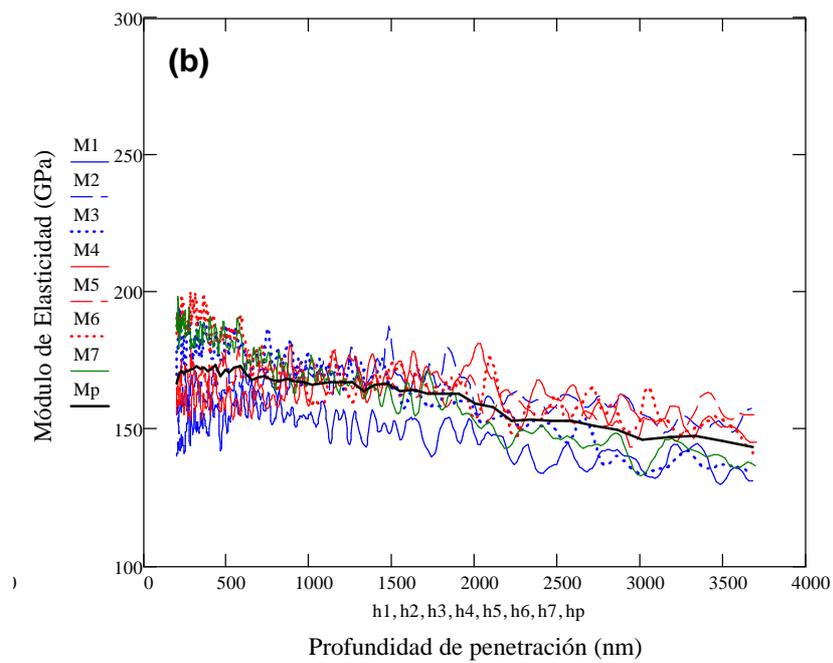
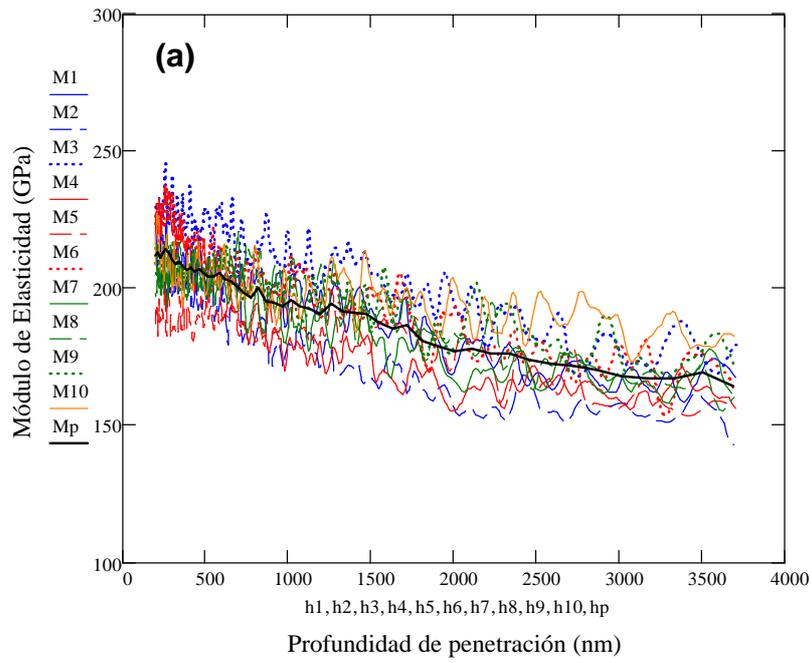
**Figura IV.22. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.**



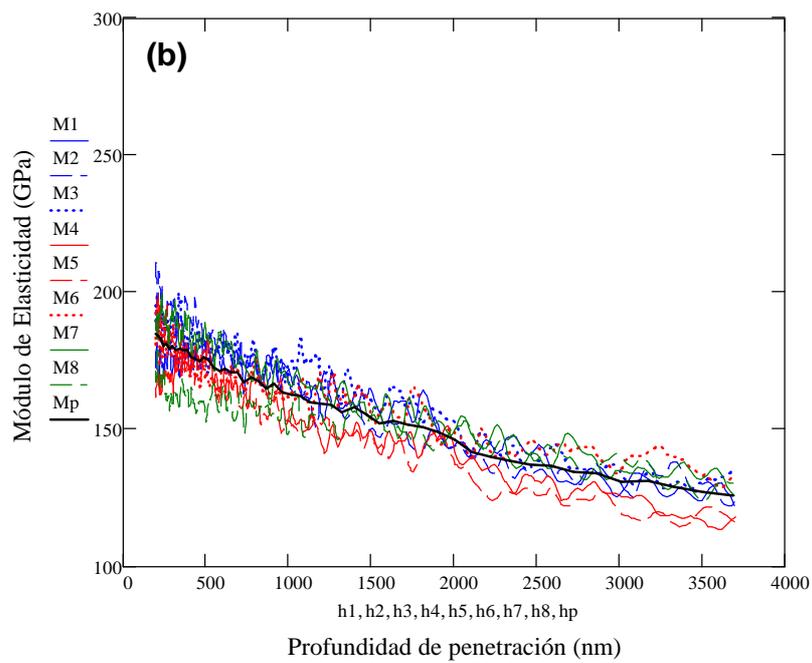
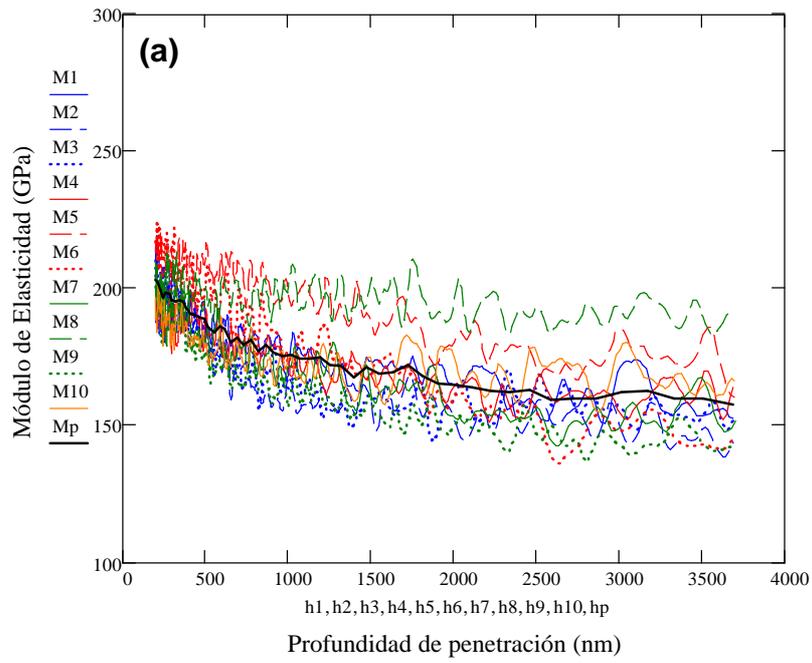
**Figura IV.23. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.24. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 380 mm. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.25. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 425 mm. (a) ST y (b) SUP.**



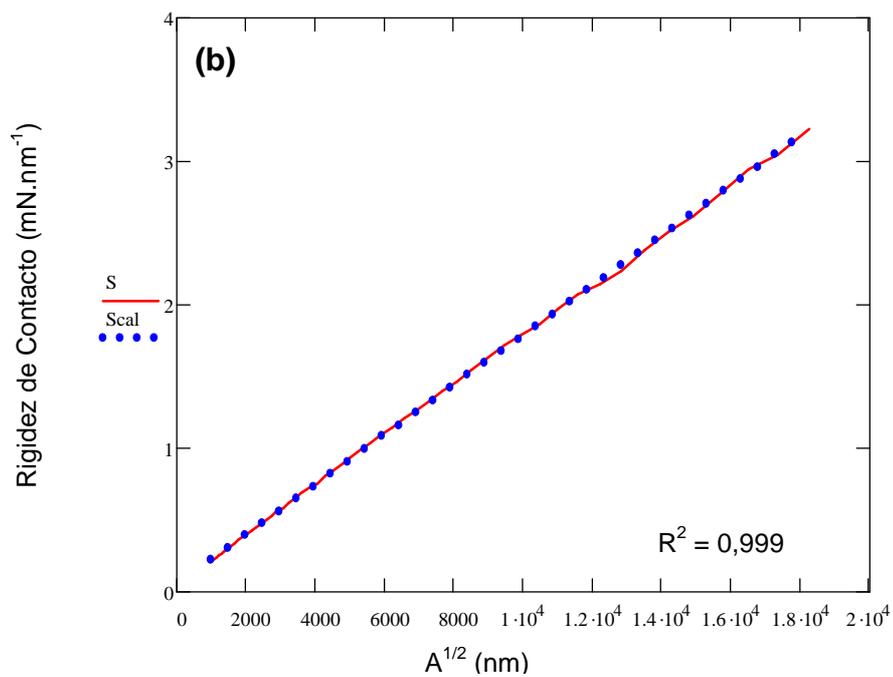
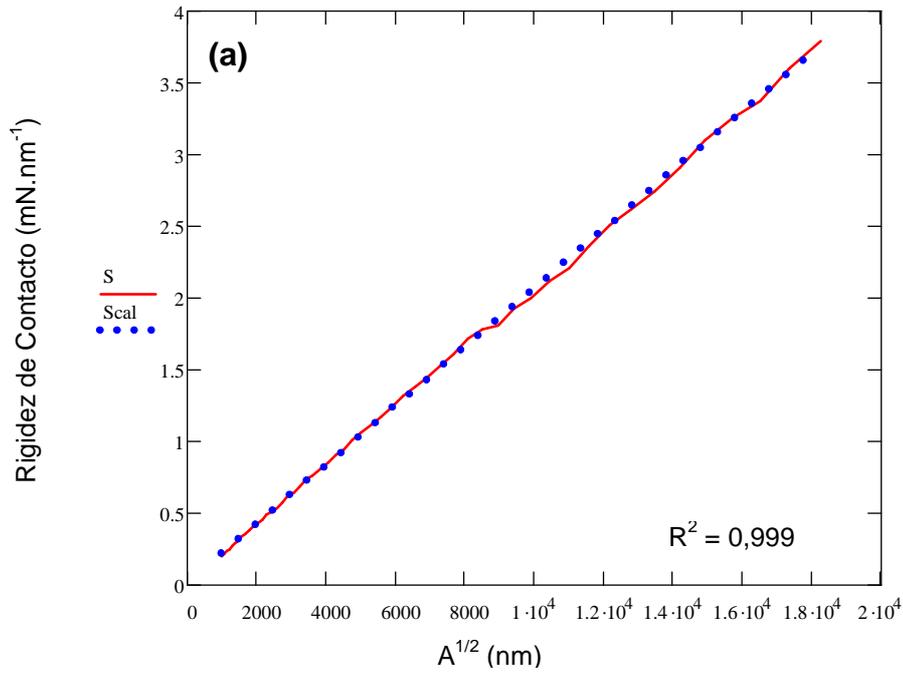
**Figura IV.26. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para el recubrimiento depositado a una distancia de rociado de 470 mm. (a) ST y (b) SUP.**

Además de los índices de Meyer, la Tabla IV.8 también indica los valores de la dureza instrumentada y módulo de elasticidad aparente de los recubrimientos que han sido calculados de la misma forma que en el caso del acero, con la única diferencia que a fin de garantizar la obtención de valores comparativos entre las diferentes condiciones, se ha utilizado como intervalo de cálculo aquellas profundidades comprendidas entre 200 y 3700 nm.

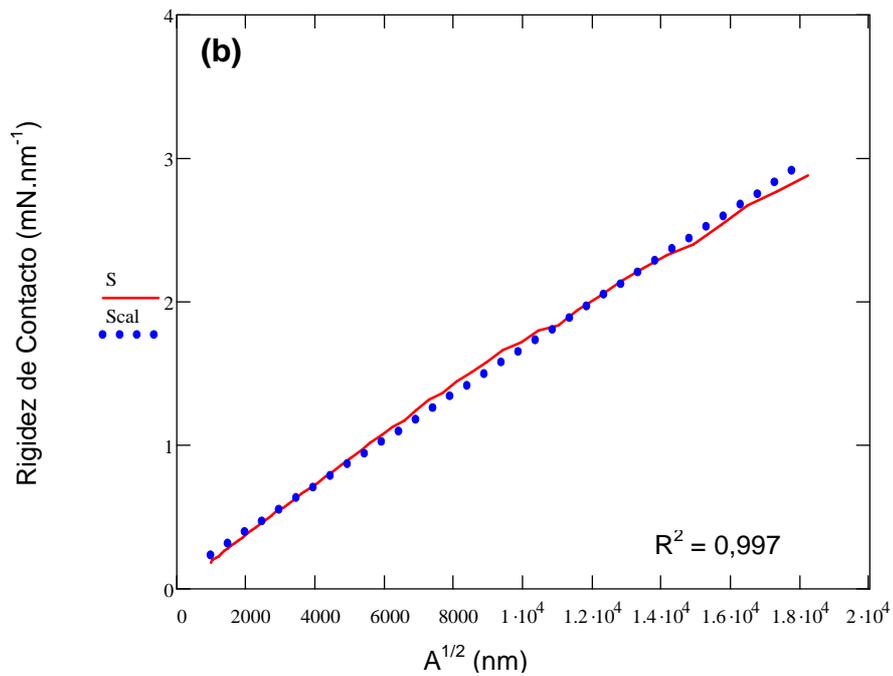
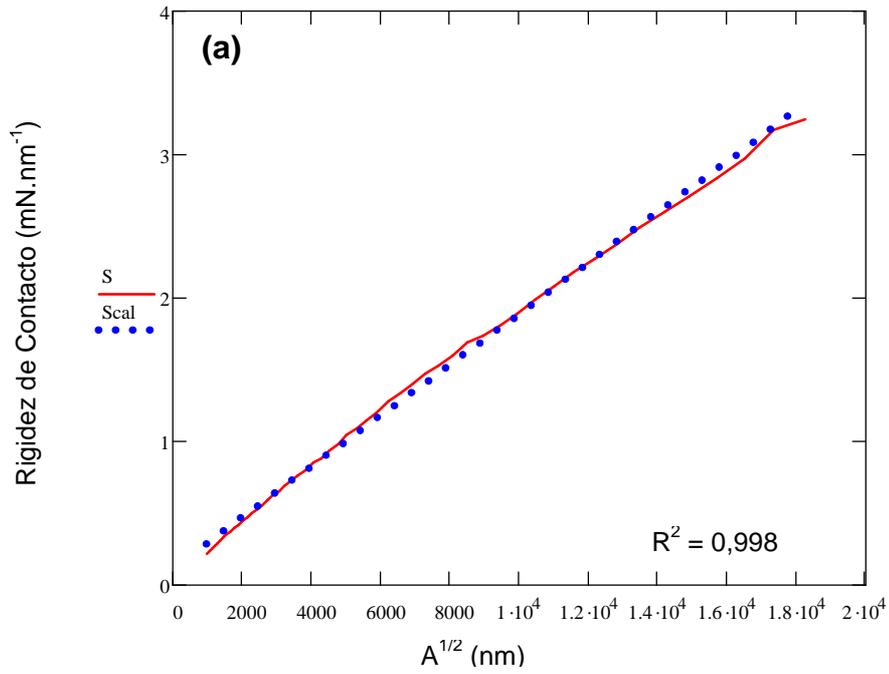
Las Figuras IV.27 a la 29 muestran las gráficas de la rigidez de contacto  $S$  vs. la raíz cuadrada del área de contacto proyectada  $A^{1/2}$  y el valor del coeficiente de determinación  $R^2$  obtenido luego del ajuste de los datos a partir del cual se desprende el valor del módulo de elasticidad de los recubrimientos, en las dos direcciones ensayadas, a través de las expresiones (II.2) y (II.3). Mientras que las Figuras IV.30 a la 32 ilustran el ajuste correspondiente a los datos de la carga de indentación  $P$  vs la rigidez de contacto al cuadrado  $S^2$  y se muestra también el valor de la fracción  $P/S^2$  que es utilizado dentro del cálculo de la dureza instrumentada (expresión (II.10)).

Estas gráficas muestran que el ajuste de los datos para todos los casos es bastante satisfactorio. Adicionalmente, con respecto a la fracción  $P/S^2$  que aparece indicada en las Figuras IV.30 a la 32, se puede observar por un lado que la misma presenta una magnitud similar para una misma distancia de rociado sin importar la dirección del ensayo y por otro lado esta fracción pareciera incrementarse con la distancia de rociado.

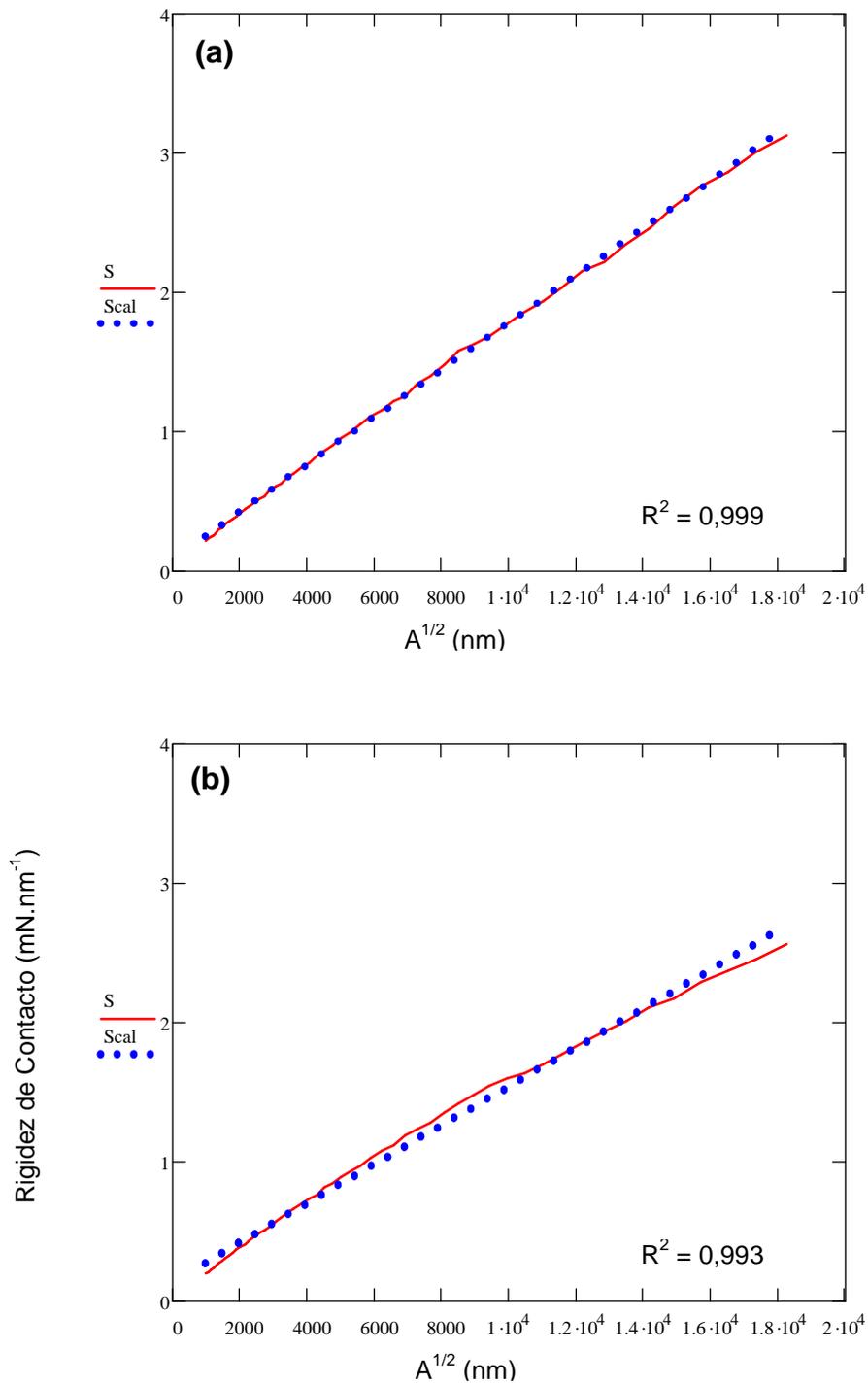
Los resultados reportados en la Tabla IV.8 muestran varios aspectos de importancia relacionados con la distancia de rociado y la dirección en la que se efectúan los ensayos de dureza y módulo de elasticidad aparente. Primeramente, estas propiedades exhiben una variación sistemática, aunque pequeña, con la dirección de ensayo, encontrándose que tanto la dureza como el módulo de elasticidad presentan valores de mayor magnitud en la sección transversal respecto a aquellos determinados en la superficie. En segundo lugar, también se puede observar una tendencia ligera entre la dureza y el módulo elástico aparente con la distancia de rociado, en el sentido que a mayor distancia de rociado menor es el valor que toman estas propiedades tanto en la sección transversal como en la superficie de los depósitos, con la excepción de aquellos valores de dureza obtenidos en la superficie donde la tendencia se invierte.



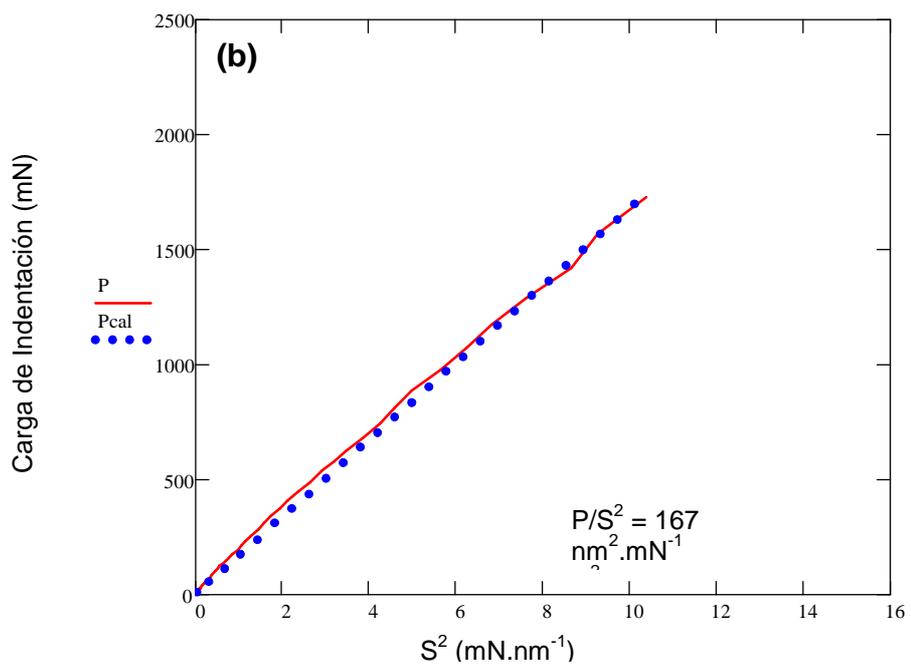
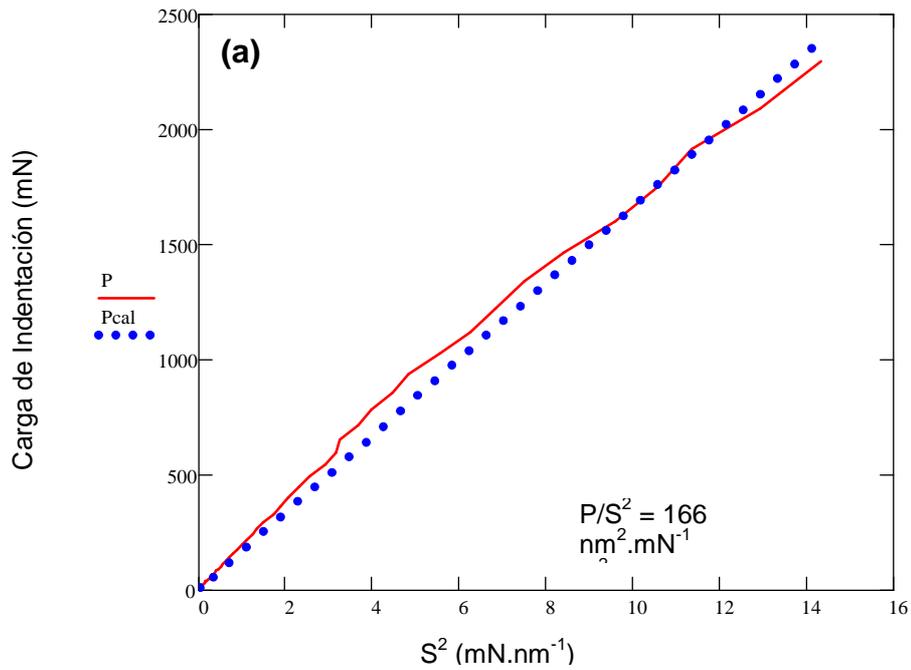
**Figura IV.27.** Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR1. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.



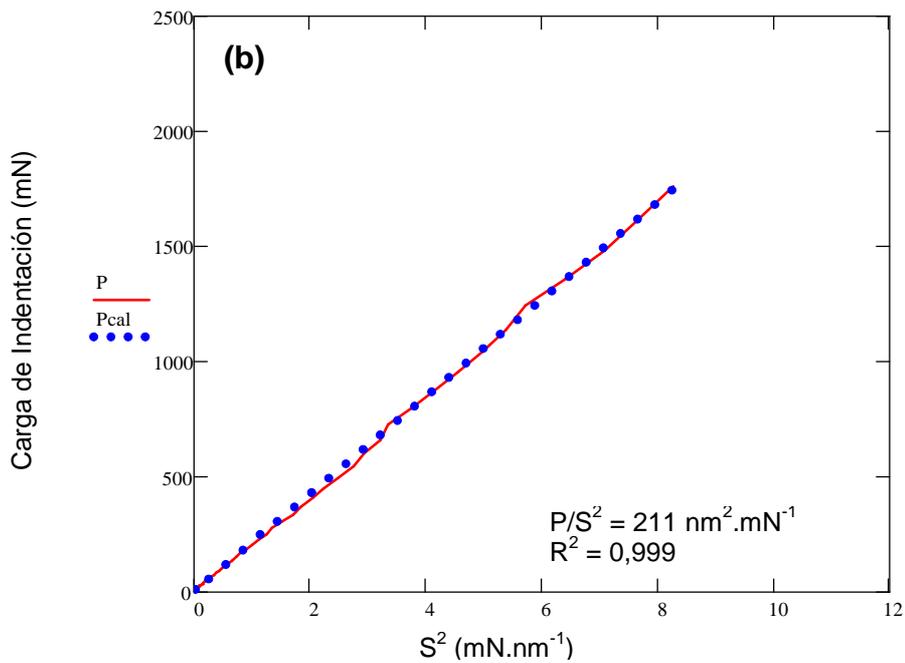
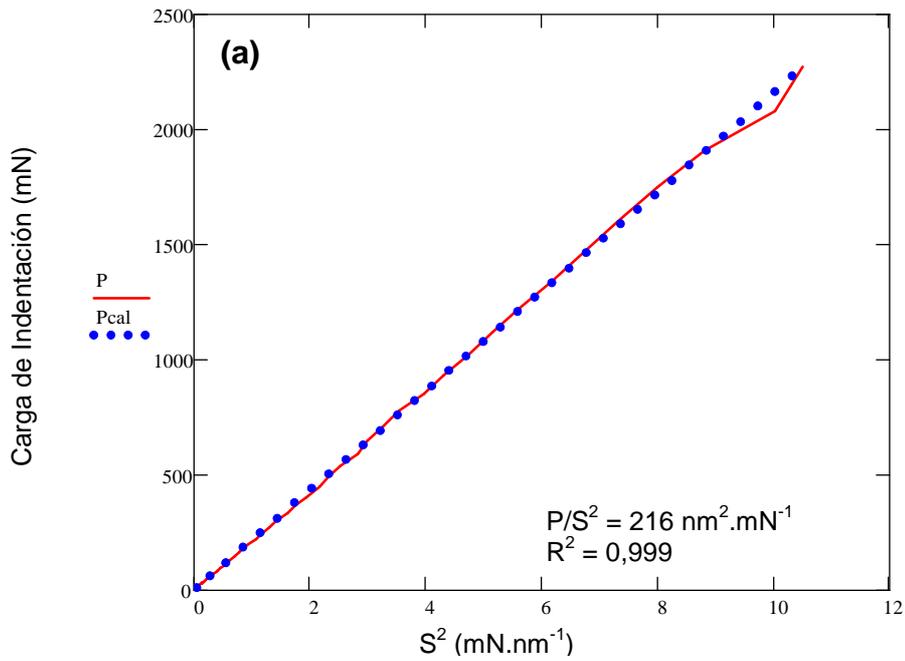
**Figura IV.28. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR2. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.**



**Figura IV.29. Dependencia de la rigidez de contacto ( $S$ ) en función de la raíz cuadrada del área de contacto proyectada ( $A^{1/2}$ ) para el recubrimiento depositado a una DR3. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.**



**Figura IV.30. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR1. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.**



**Figura IV.31.** Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR2. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.

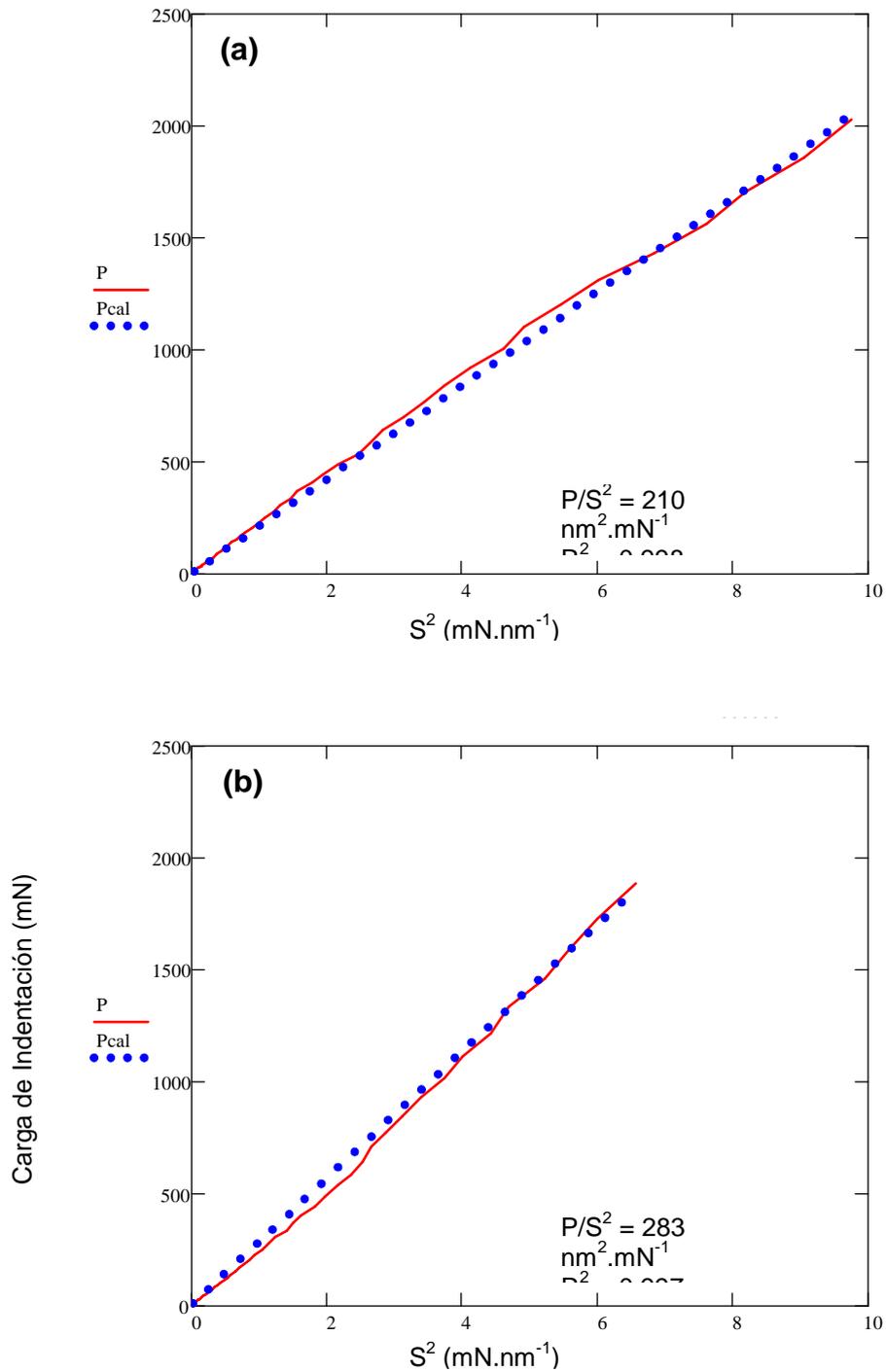


Figura IV.32. Dependencia de la carga de indentación ( $P$ ) en función de la rigidez de contacto al cuadrado ( $S^2$ ) en la ST del recubrimiento depositado a una DR3. (a) ST y (b) SUP. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.

Finalmente, en relación al estudio realizado sobre las huellas residuales, a través de microscopía confocal, las Figuras IV.33 a la 35 ilustran las imágenes topográficas en 3D de las huellas generadas por el indentador Berkovich. En ningún caso se aprecia una gradación de colores asociados con la ocurrencia de apilamiento en el entorno de la huella residual, según lo indica la escala de colores. Más bien lo que se puede observar es la presencia de fenómenos de microagrietamiento en las cercanías de la impronta, posiblemente generados durante el ciclo de aplicación de la carga de indentación. Tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos el agrietamiento se produce mayoritariamente a través de los límites de lamelas, pero el mismo se da en una mayor proporción en la superficie. Este hecho es claramente identificado al comparar las Figuras IV.33(a) y (b), 34(a) y (b) y 35(a) y (b) donde las grietas avanzan entre lamelas y fundamentalmente entre los límites de las lamelas de aquellas partículas sin fundir.

#### **IV.4.3. Predicción del esfuerzo de fluencia haciendo uso de los ensayos de indentación instrumentados**

Los parámetros elásticos y plásticos pueden ser obtenidos a partir del análisis de las curvas de carga y descarga de los ensayos de indentación instrumentada siguiendo la metodología propuesta por Zeng y Chiu (2001) la cual ha sido extensamente descrita en la sección II.2.2.2. La característica clave del método radica en el hecho que la curva de descarga se utiliza para determinar tanto el módulo de Young  $E$ , como el parámetro de endurecimiento por deformación  $\sigma_u/\sigma_y$ . Mientras que la predicción del esfuerzo de fluencia del material  $\sigma_y^{zc}$  se obtiene a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los datos correspondientes al ciclo de carga a una expresión del tipo  $P = Ch^2$ . Así, las Figuras 36 a la 39 muestran las gráficas correspondientes a dicho ajuste en las que se puede observar, tanto para el acero como para las muestras recubiertas a las diferentes distancias de rociado, que la bondad del ajuste es muy satisfactorio, de acuerdo a los valores del coeficiente de determinación encontrados para cada caso, los cuales son muy cercanos a la unidad. De igual forma, aunque no se muestra, el ajuste encontrado para los datos correspondientes al ciclo de descarga, este estuvo también muy cerca de la unidad.

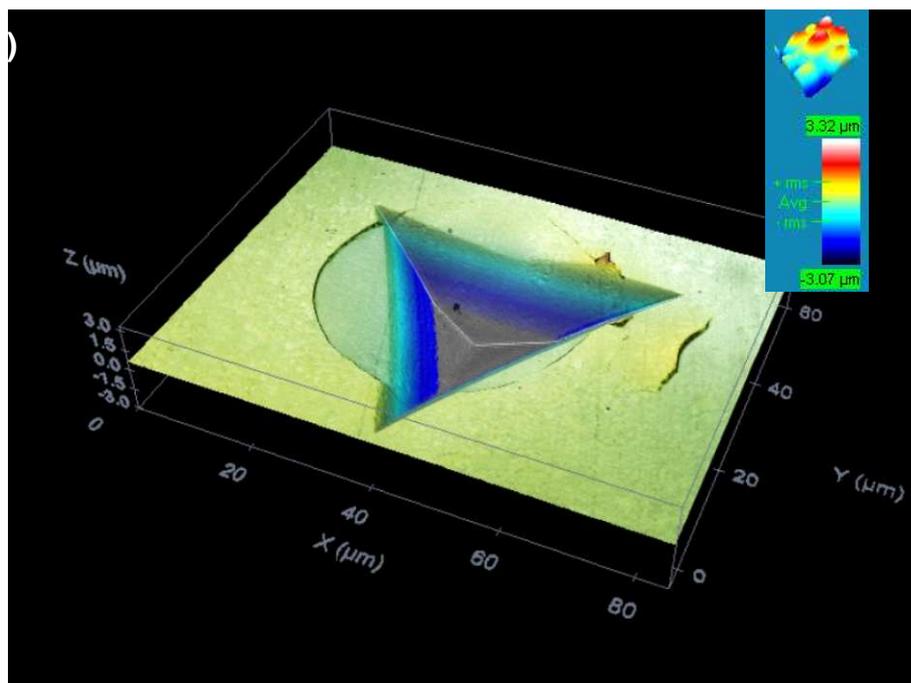
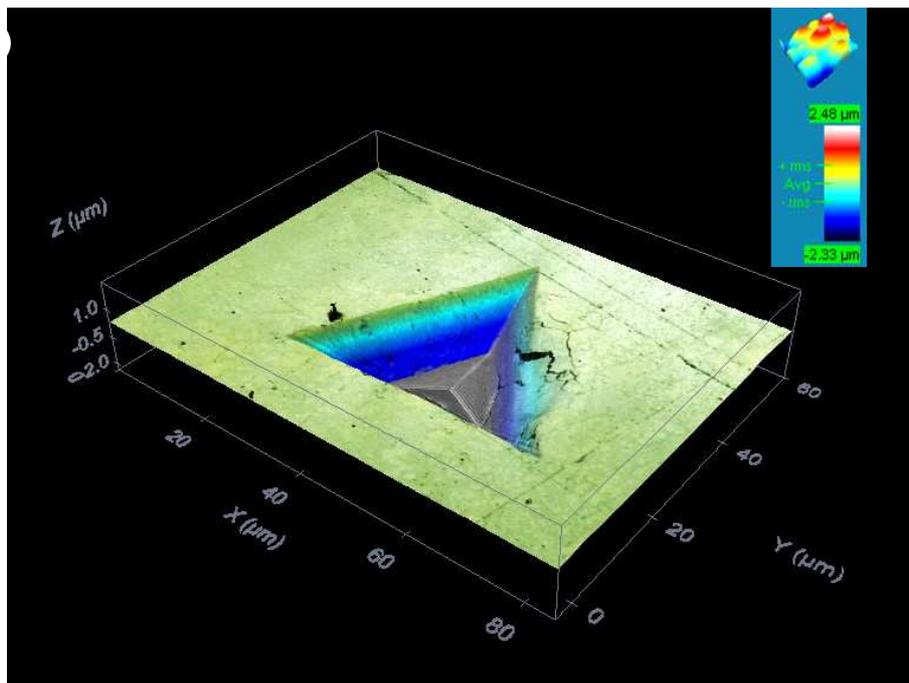
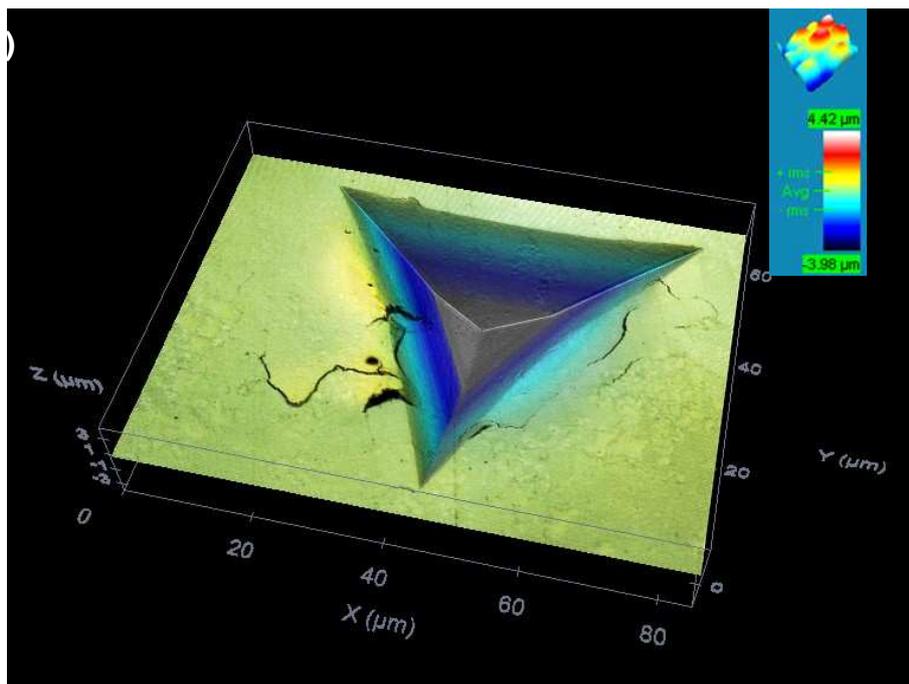
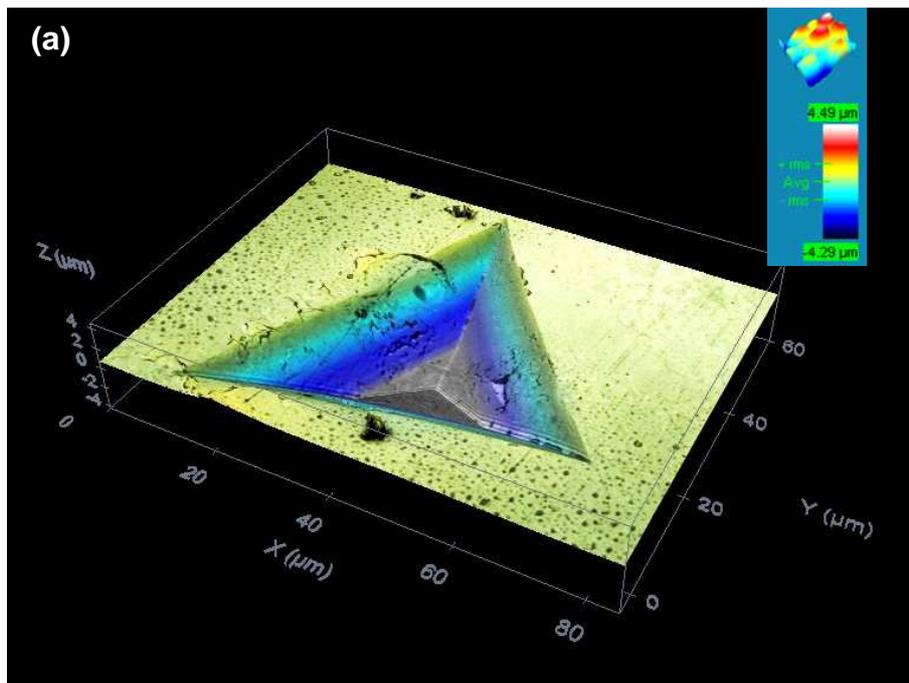
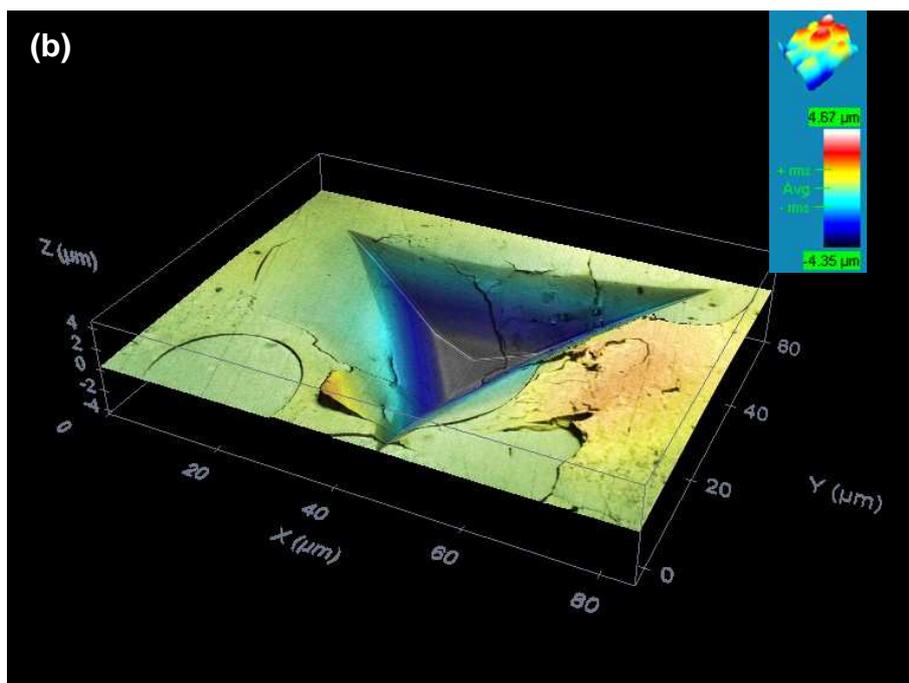
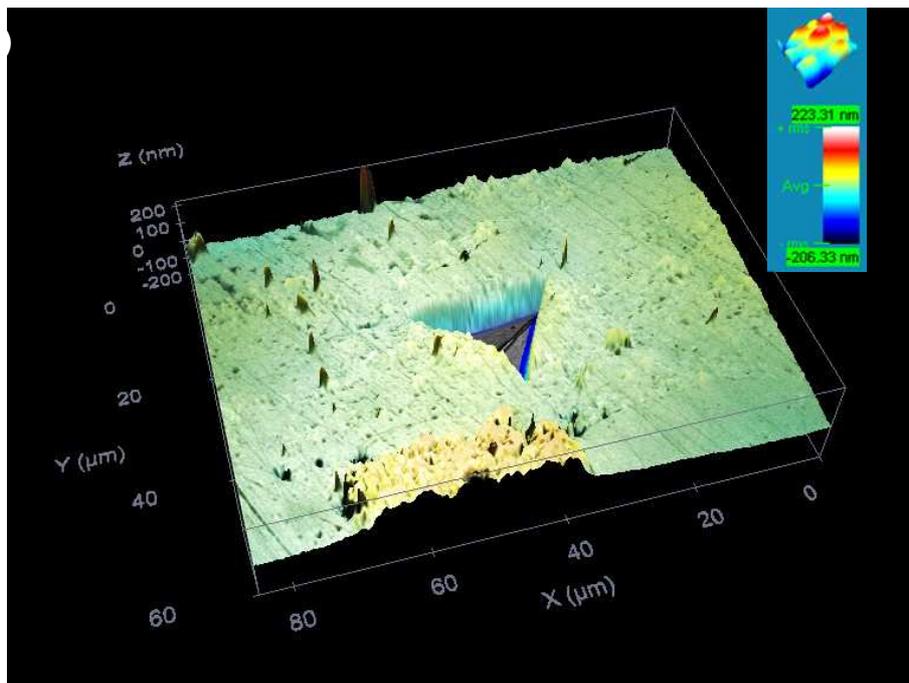


Figura IV.33. Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR1. (a) ST y (b) SUP.



**Figura IV.34.** Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR2. (a) ST y (b) SUP.



**Figura IV.35.** Imágenes topográficas en 3D, obtenidas a través de microscopía confocal, mostrando una huella residual Berkovich generada sobre la condición de deposición DR3. (a) ST y (b) SUP.

La Tabla IV.9 resume los parámetros calculados siguiendo este procedimiento. Primeramente, se puede destacar que el parámetro de endurecimiento por deformación  $\theta$  determinado para el acero es mayor que el encontrado para los recubrimientos. En el caso del acero  $\theta$  es aproximadamente igual a 0,60 mientras que para los recubrimientos en promedio se obtuvo una magnitud de 0,45. Sin embargo, se puede apreciar, para todas las condiciones evaluadas, que aquellos valores calculados para las direcciones de ensayo correspondientes a la sección transversal son mayores respecto a los de la superficie.

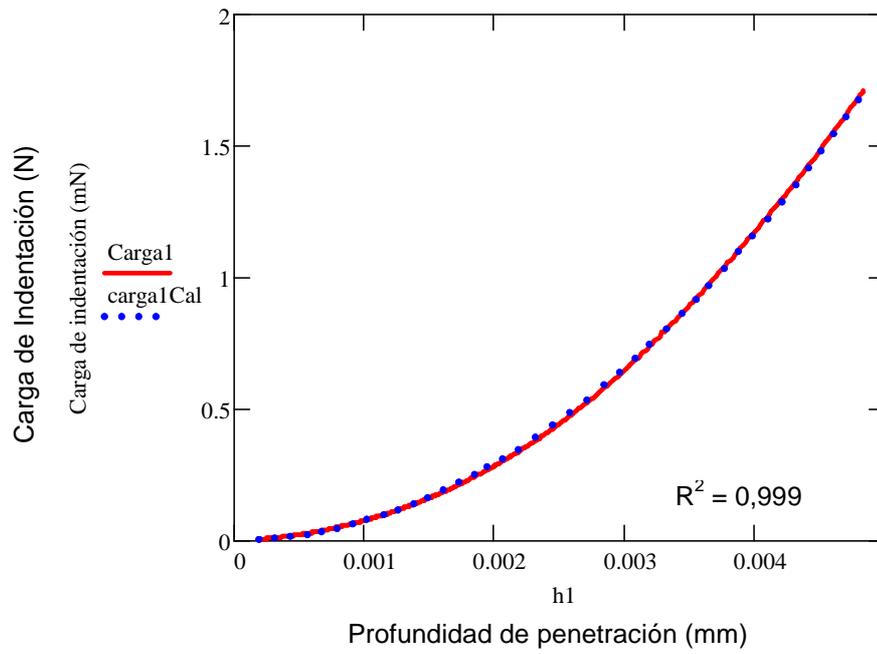
Por otro lado, el módulo de elasticidad que predice el método de Zeng y Chiu (2001) para el caso del acero es aproximadamente un 20% inferior al encontrado por el método de Oliver-Pharr (1992; 2004), sin embargo en el caso de los recubrimientos termorrociados dichos valores son muy similares y están de acuerdo con los obtenidos aplicando el procedimiento sugerido por dichos autores. Además, se aprecia nuevamente una tendencia que sugiere la disminución del módulo de elasticidad al aumentar la distancia de rociado desde 380 mm hasta 470 mm. También, se evidencia la diferencia que se establece en esta propiedad en función de la dirección en la que se realiza el ensayo, encontrándose un mayor módulo de elasticidad en la sección transversal en comparación con la superficie.

**Tabla IV.9. Parámetros elásticos y plásticos determinados a partir del método propuesto por Zeng y Chiu (2001).**

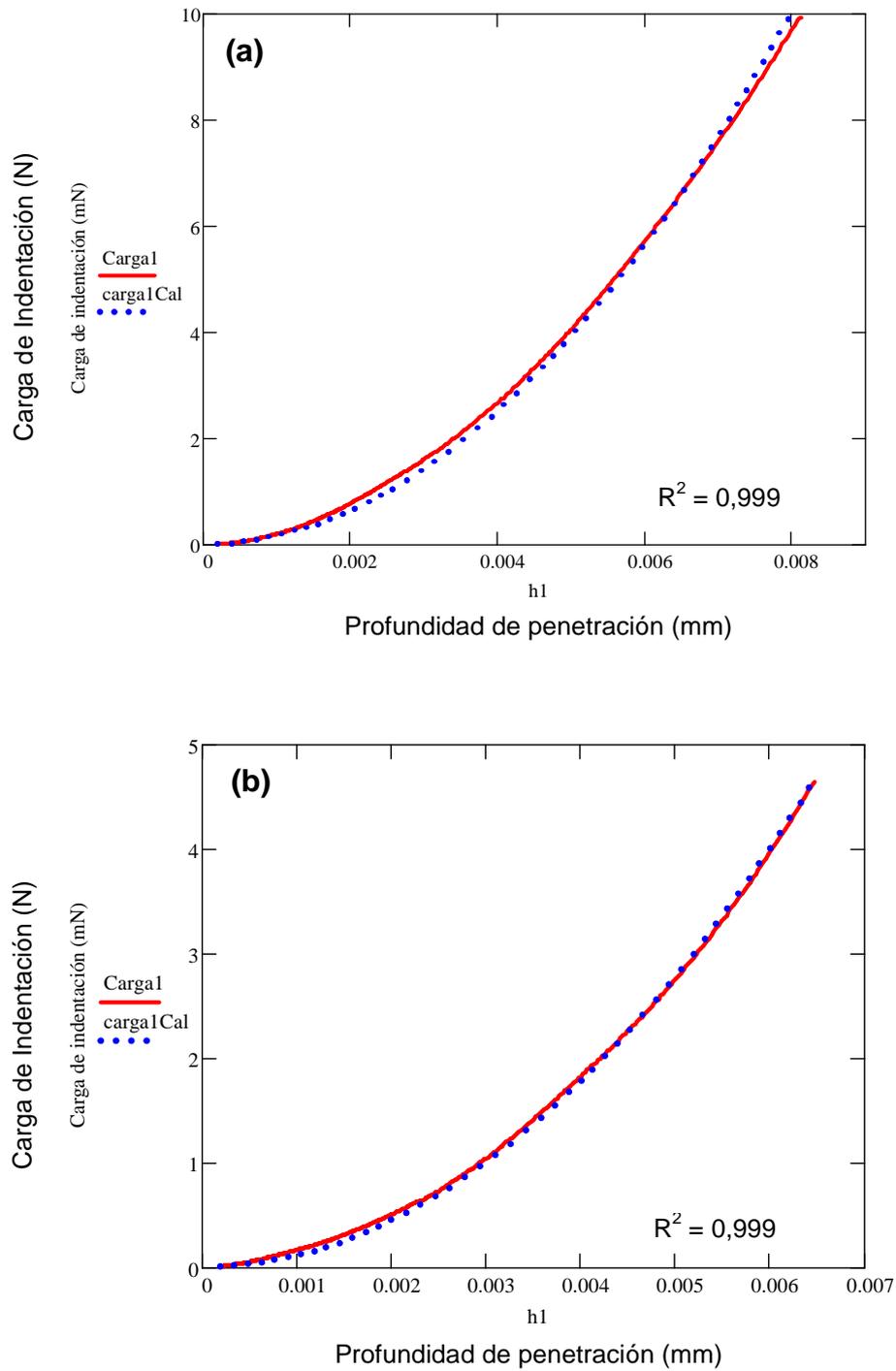
Condición	$\theta$	$h_0$ (nm)	$E$ (GPa)	$C$ (N.mm <sup>-2</sup> )	$\sigma_y^{zc}$ (GPa)
<b>SAE 1045</b>	0,61 ± 0,01	5402 ± 2	163 ± 6	74180 ± 1845	1,15 ± 0,03
<b>DR1-ST</b>	0,49 ± 0,01	8832 ± 265	192 ± 7	161767 ± 7961	2,58 ± 0,10
<b>DR1-SUP</b>	0,46 ± 0,03	7161 ± 56	143 ± 6	128300 ± 15397	1,98 ± 0,20
<b>DR2-ST</b>	0,46 ± 0,01	9653 ± 122	144 ± 5	137100 ± 3897	2,15 ± 0,09
<b>DR2-SUP</b>	0,43 ± 0,01	10000 ± 10	113 ± 5	122400 ± 4029	1,89 ± 0,04
<b>DR3-ST</b>	0,47 ± 0,02	9655 ± 307	150 ± 3	134533 ± 10783	2,12 ± 0,16
<b>DR3-SUP</b>	0,38 ± 0,01	4257 ± 16	120 ± 2	151100 ± 300	2,20 ± 0,05

Por último, el método de Zeng y Chiu (2001) indica que el valor del esfuerzo de fluencia para el acero SAE 1045 fue de 1,15 ± 0,03 GPa, mientras que como se mostrará más adelante el esfuerzo de fluencia en tracción uniaxial de este material es de 0,92 ± 0,03 GPa, lo cual sugiere que el método sobreestima dicha propiedad en al menos aproximadamente un 15%.

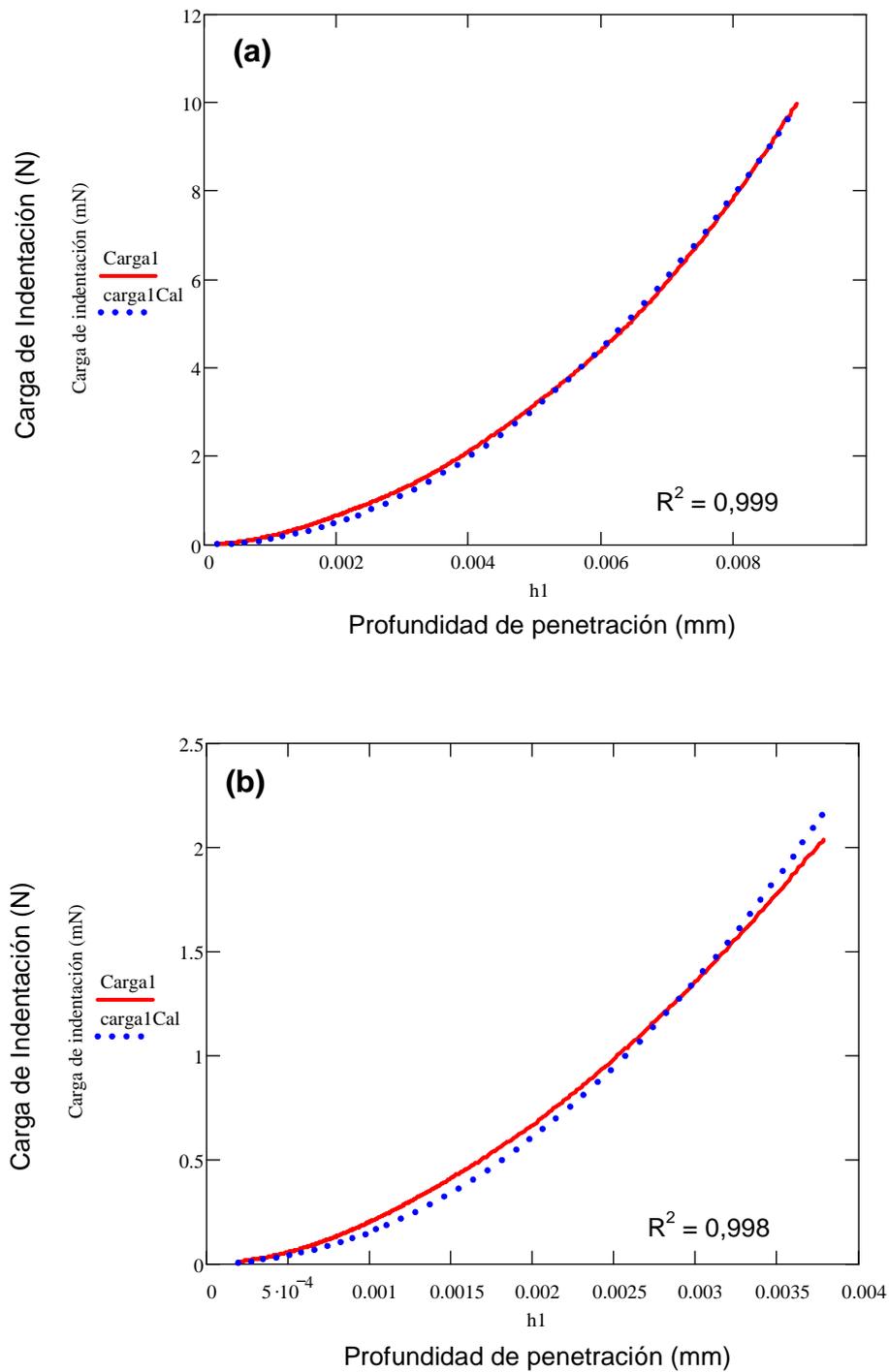
En relación, con los recubrimientos termorrociados se ha encontrado que la magnitud del esfuerzo de fluencia es aproximadamente un 50% mayor que el calculado para el acero, ubicándose aproximadamente en 2 GPa. Adicionalmente, es posible apreciar una ligera tendencia entre esta propiedad y la distancia de rociado y la dirección en la que se realiza el ensayo.



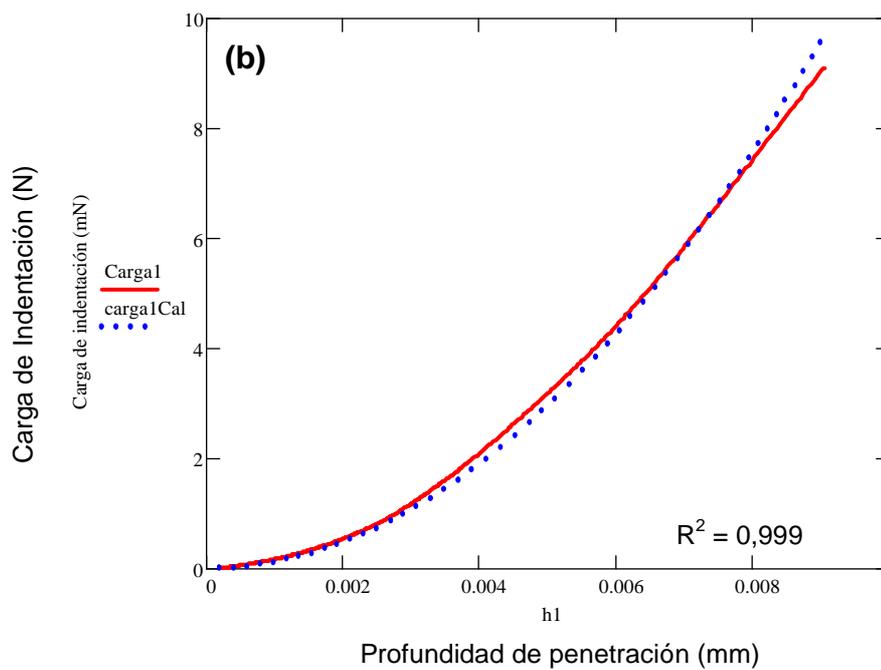
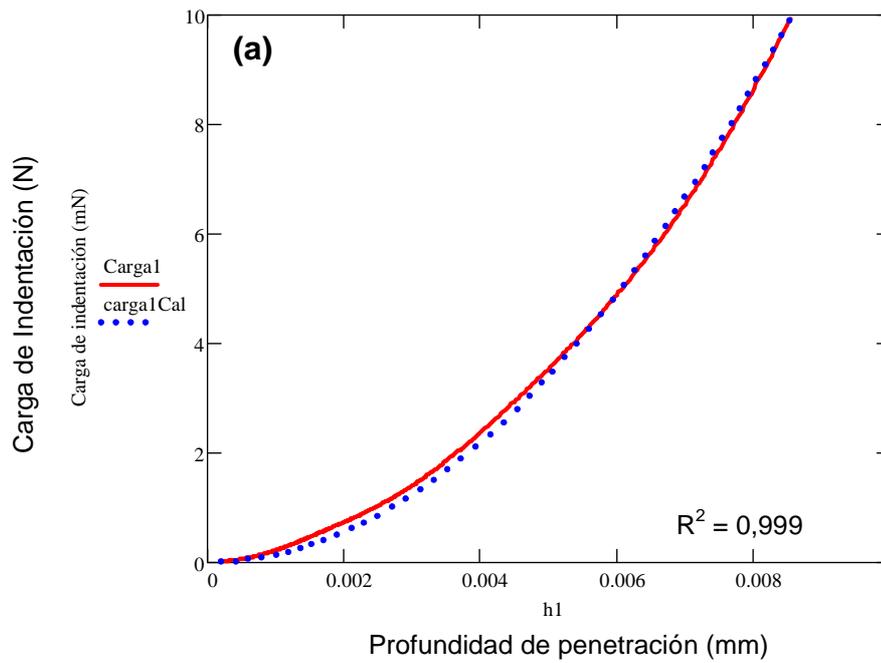
**Figura IV.36. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para el acero. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados.**



**Figura IV.37. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR1. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.38. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR2. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.**



**Figura IV.39. Carga de indentación versus profundidad de penetración durante el ciclo de carga para la condición DR3. La línea roja corresponde a los datos experimentales y los puntos azules al ajuste por mínimos cuadrados. (a) ST y (b) SUP.**

#### **IV.4.4. Estimación de la resistencia a la fluencia de los recubrimientos a través de los ensayos con indentación esférica**

Previo a la estimación de la resistencia a la fluencia de los recubrimientos termorrociados, a través de esta metodología, se realizaron una serie de pruebas sobre dos aceros (SAE 1045 y SAE 4340) con propiedades mecánicas bien conocidas a fin de establecer: tanto la validez del procedimiento de ensayo descrito en la sección III.3.1.3 como el orden de aproximación de los resultados obtenidos al comparar el valor calculado del esfuerzo de von Mises a través de las ecuaciones de Hertz, señaladas en la sección II.2.2.1, respecto a los valores conocidos del esfuerzo de fluencia de estos aceros obtenidos mediante ensayos de tracción.

Las Figuras IV.40 y 41 ilustran los perfiles de las huellas residuales obtenidas para los aceros SAE 1045 y 4340 respectivamente, al utilizar una bola de 6 mm de diámetro y una carga de 5 N en el primer caso y de 6 N en el segundo caso. Además, las Tablas IV.10 y 11 presentan la secuencia de cargas aplicadas, los tamaños de las huellas residuales, la presión media de contacto y el máximo esfuerzo de von Mises calculado a través de las ecuaciones de mecánica de contacto. Los resultados indican que para la carga mínima aplicada el máximo esfuerzo de von Mises en el caso del acero SAE 1045 se ha estimado en el orden de 0,98 GPa mientras que para el acero SAE 4340 ha sido de 1,14 GPa. Por lo tanto, al comparar estos valores con la magnitud de los esfuerzos de fluencia conocidos, a través de los ensayos de tracción, se observa que los valores obtenidos vía indentación esférica son mayores en un 6,5 y 11,4% respectivamente.

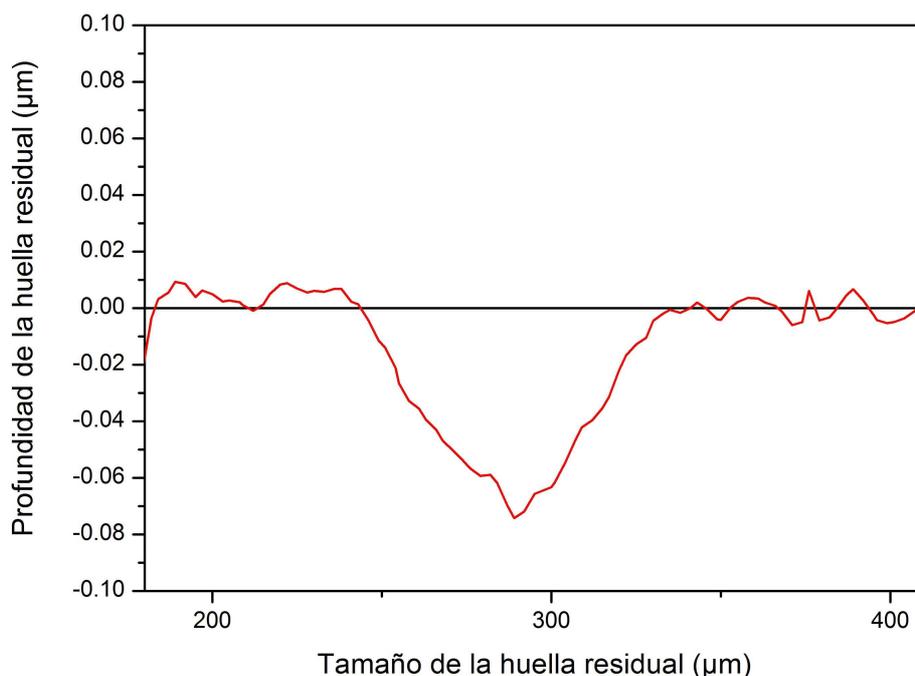
Asimismo, las Figuras IV.42 y 43 ilustran la evolución del esfuerzo de von Mises desarrollado por debajo de la superficie indentada para ambos aceros, cuando se utilizan cargas que varían entre 5 y 40 N lo cual corresponde a deformaciones verdaderas inducidas en la superficie comprendidas entre 0,25 y 0,60%. De esta manera, en términos generales, se puede apreciar que en la medida en que se incrementa la carga máxima aplicada tanto el máximo esfuerzo de von Mises como la profundidad a la cual se alcanza este máximo tienden a incrementarse. Sin embargo, es importante destacar, por ejemplo para el caso del acero SAE 1045 (Tabla IV.10), que un aumento de la carga desde 5 hasta 20 N aunque genera un aumento del 22% en el esfuerzo efectivo máximo al pasar de 0,98 a 1,20 MPa, se observa también que la desviación estándar de los resultados es del orden del 15%, por lo que se pudiera decir que dicho aumento no es significativo. Adicionalmente, en la Figura IV.42, se representan dos líneas horizontales, una con trazos discontinuos que indica el valor del esfuerzo de fluencia obtenido a través de los ensayos de tracción y otra con trazos discontinuos y puntos que corresponde al valor del esfuerzo de fluencia determinado a través de método propuesto por Zeng y Chiu (2001).

En el caso de los recubrimientos termorrociados en las Figuras IV.44-46 se ilustran los perfiles de las huellas residuales y en las Tablas IV.12 a la IV.14 se muestran las diferentes cargas

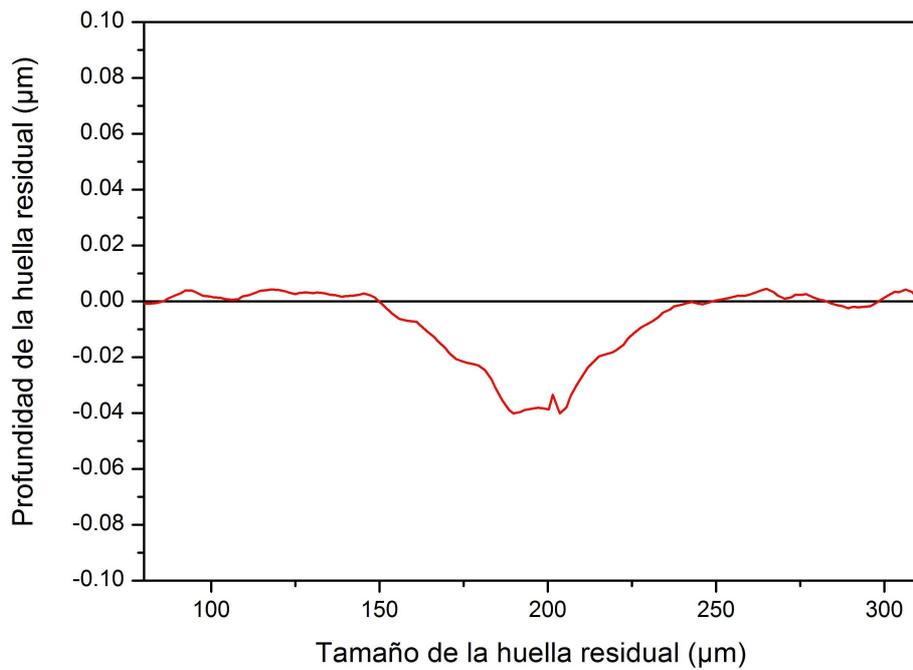
aplicadas, la presión media de contacto y el máximo esfuerzo de von Mises, encontrándose que para la DR1 la mínima carga que genera una huella residual es de 70 N mientras que para la DR2 y DR3 son de 60 y 50 N respectivamente. Las Figuras IV.47-49 presentan los esfuerzos de von Mises desarrollados por debajo de la superficie para las cargas aplicadas entre 50 y 140 N las cuales generaron deformaciones equivalente comprendidas entre 0,6 y 0,9%. Al igual que en el caso de los aceros se pudiera decir que en el intervalo de cargas evaluadas el esfuerzo efectivo máximo no presenta mayor variación, ubicándose entre 1,9 y 2,2 GPa para los diferentes recubrimientos evaluados, si se considera que la desviación estándar de los resultados se encuentra entre 10 y 15%. Por lo tanto, la resistencia a la fluencia de los recubrimientos se encuentra alrededor de 2 GPa. Este esfuerzo máximo de von Mises se alcanza dentro del espesor del recubrimiento a una distancia desde su superficie de 0,05 mm aproximadamente.

**Tabla IV.10. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para el acero SAE 1045.**

<b>P (N)</b>	<b>2a (mm)</b>	<b>P<sub>m</sub> (GPa)</b>	<b><math>\bar{\sigma}</math> (GPa)</b>
<b>5</b>	0.077 ± 0.006	1.07 ± 0.17	0.98 ± 0.15
<b>7</b>	0.086 ± 0.006	1.21 ± 0.17	1.10 ± 0.15
<b>8</b>	0.090 ± 0.007	1.26 ± 0.20	1.14 ± 0.18
<b>10</b>	0.098 ± 0.004	1.33 ± 0.11	1.21 ± 0.10
<b>15</b>	0.122 ± 0.007	1.28 ± 0.15	1.17 ± 0.14
<b>20</b>	0.139 ± 0.004	1.32 ± 0.08	1.20 ± 0.07



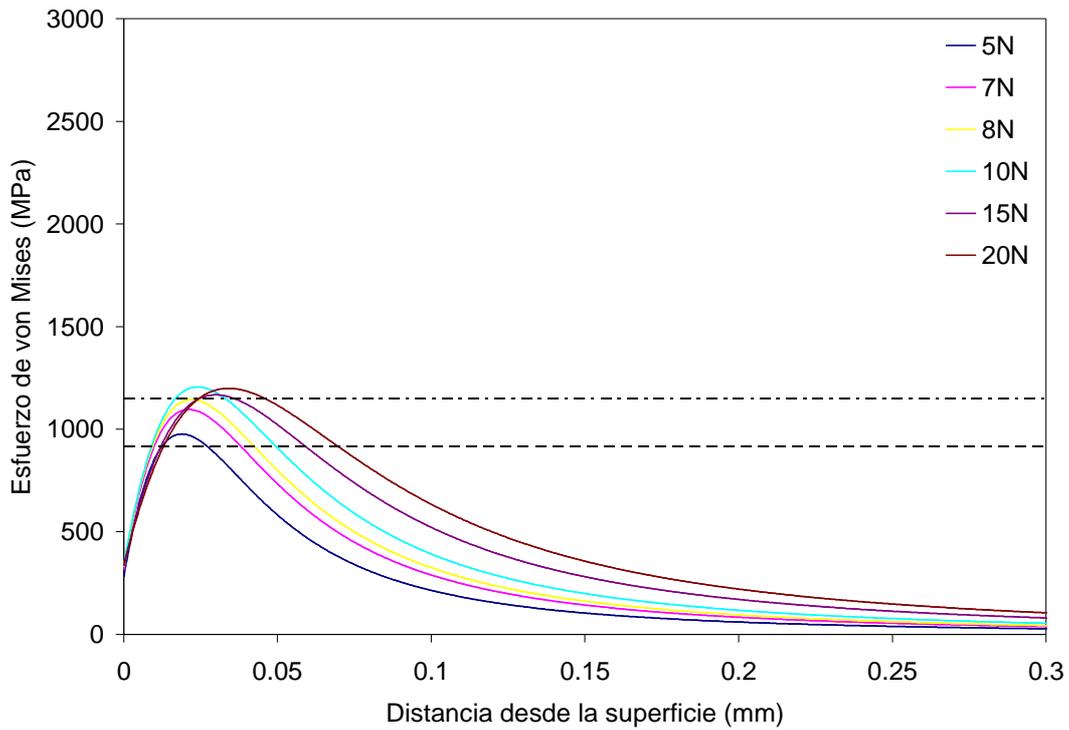
**Figura IV.40. Perfil de la huella residual generada sobre el acero SAE 1045 al aplicar una carga de 5 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.**



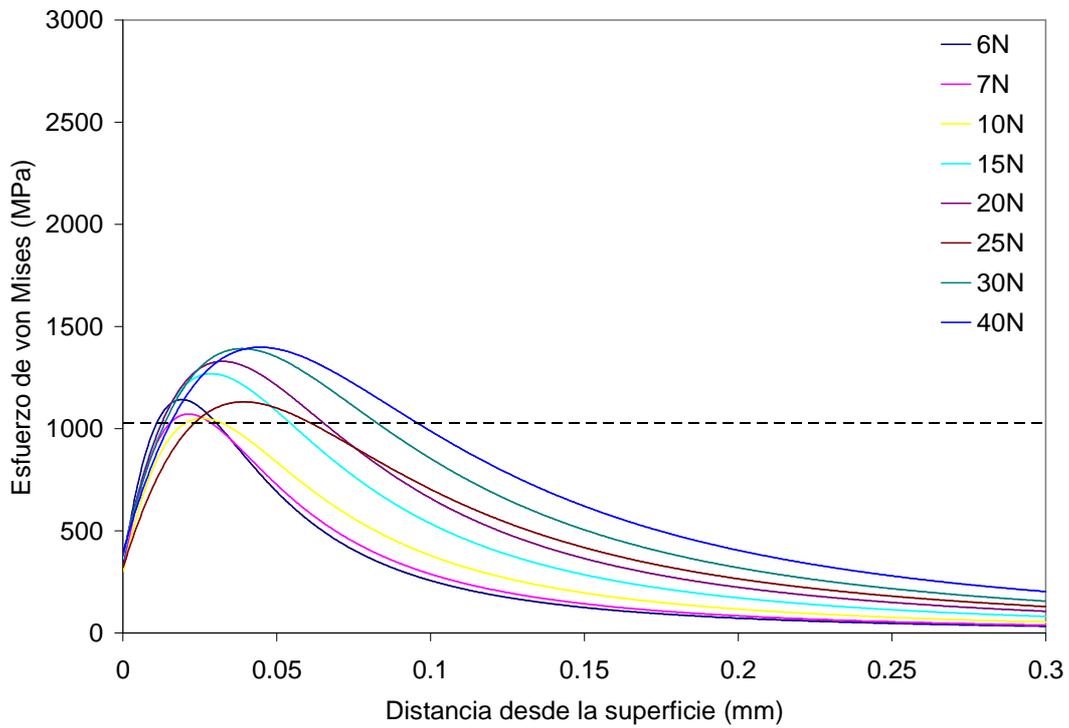
**Figura IV.41. Perfil de la huella residual generada sobre el acero SAE 4340 al aplicar una carga de 6 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.**

**Tabla IV.11. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para el acero SAE 4340.**

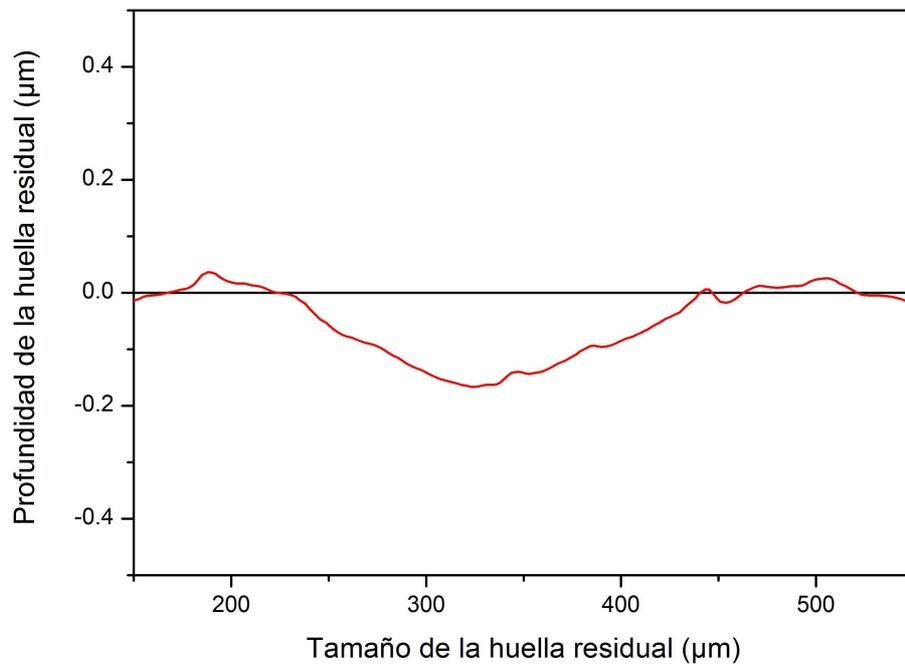
<b>P (N)</b>	<b>2a (mm)</b>	<b>p<sub>m</sub> (GPa)</b>	<b><math>\bar{\sigma}</math> (GPa)</b>
<b>6</b>	0.078 ± 0.004	1.26 ± 0.12	1.14 ± 0.18
<b>7</b>	0.087 ± 0.006	1.18 ± 0.16	1.07 ± 0.10
<b>10</b>	0.105 ± 0.01	1.15 ± 0.22	1.05 ± 0.20
<b>15</b>	0.117 ± 0.004	1.39 ± 0.10	1.27 ± 0.09
<b>20</b>	0.132 ± 0.001	1.45 ± 0.03	1.33 ± 0.02
<b>25</b>	0.160 ± 0.002	1.24 ± 0.03	1.13 ± 0.03
<b>30</b>	0.158 ± 0.001	1.53 ± 0.02	1.39 ± 0.02
<b>40</b>	0.182 ± 0.002	1.54 ± 0.04	1.40 ± 0.03



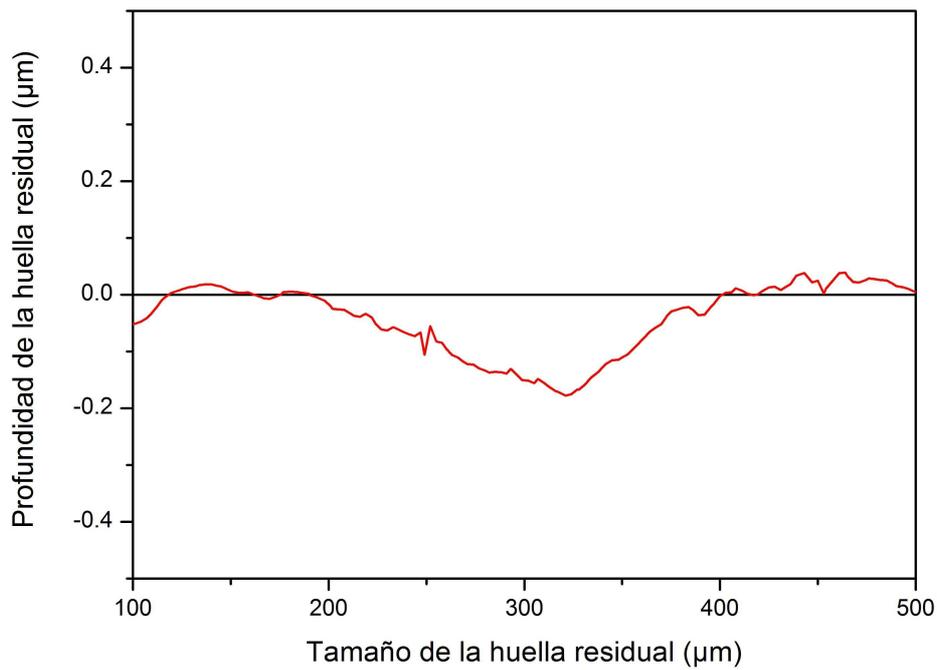
**Figura IV.42. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie en el acero SAE 1045.**



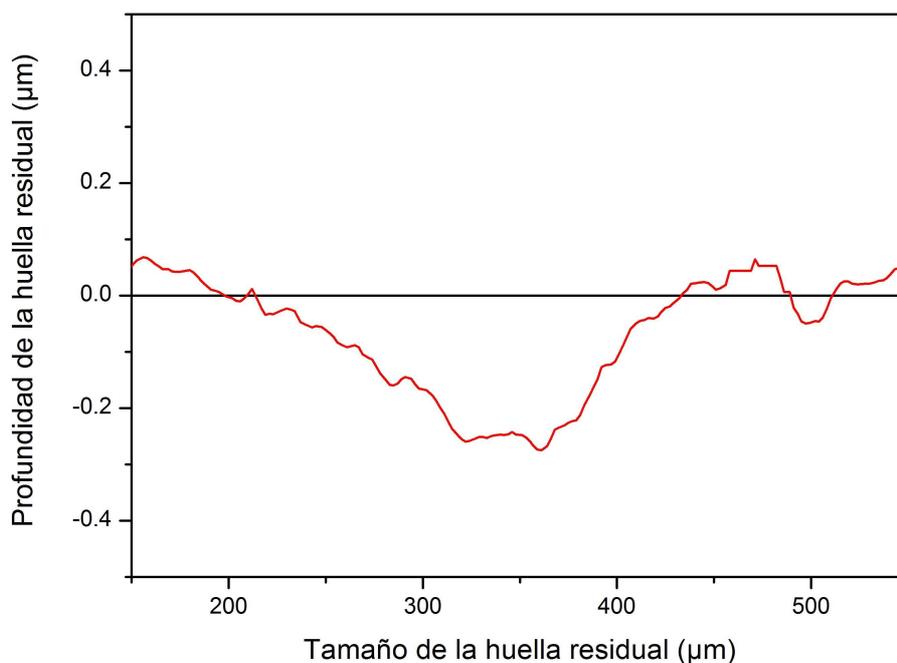
**Figura IV.43. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie en el acero SAE 4340.**



**Figura IV.44. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR1 al aplicar una carga de 70 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.**



**Figura IV.45. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR2, al aplicar una carga de 60 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.**



**Figura IV.46. Perfil de la huella residual generada sobre el recubrimiento depositado a una DR3 al aplicar una carga de 50 N utilizando una bola de 6 mm de diámetro.**

**Tabla IV.12. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR1.**

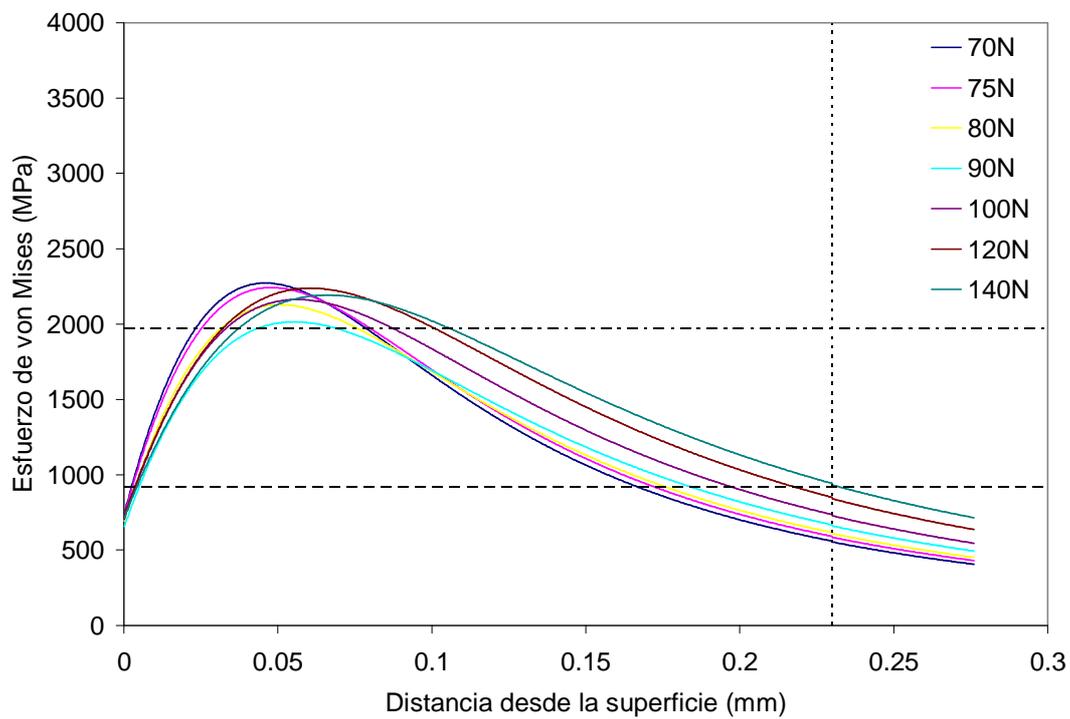
<b>P (N)</b>	<b>2a (mm)</b>	<b>p<sub>m</sub> (GPa)</b>	<b><math>\bar{\sigma}</math> (GPa)</b>
<b>70</b>	0,191 ± 0,010	2,44 ± 0,26	2,27 ± 0,22
<b>75</b>	0,199 ± 0,014	2,41 ± 0,34	2,24 ± 0,31
<b>80</b>	0,211 ± 0,012	2,29 ± 0,26	2,13 ± 0,28
<b>90</b>	0,230 ± 0,014	2,17 ± 0,27	2,02 ± 0,29
<b>100</b>	0,234 ± 0,012	2,33 ± 0,24	2,16 ± 0,24
<b>120</b>	0,252 ± 0,010	2,41 ± 0,19	2,24 ± 0,19
<b>140</b>	0,275 ± 0,008	2,36 ± 0,14	2,19 ± 0,16

**Tabla IV.13. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR2.**

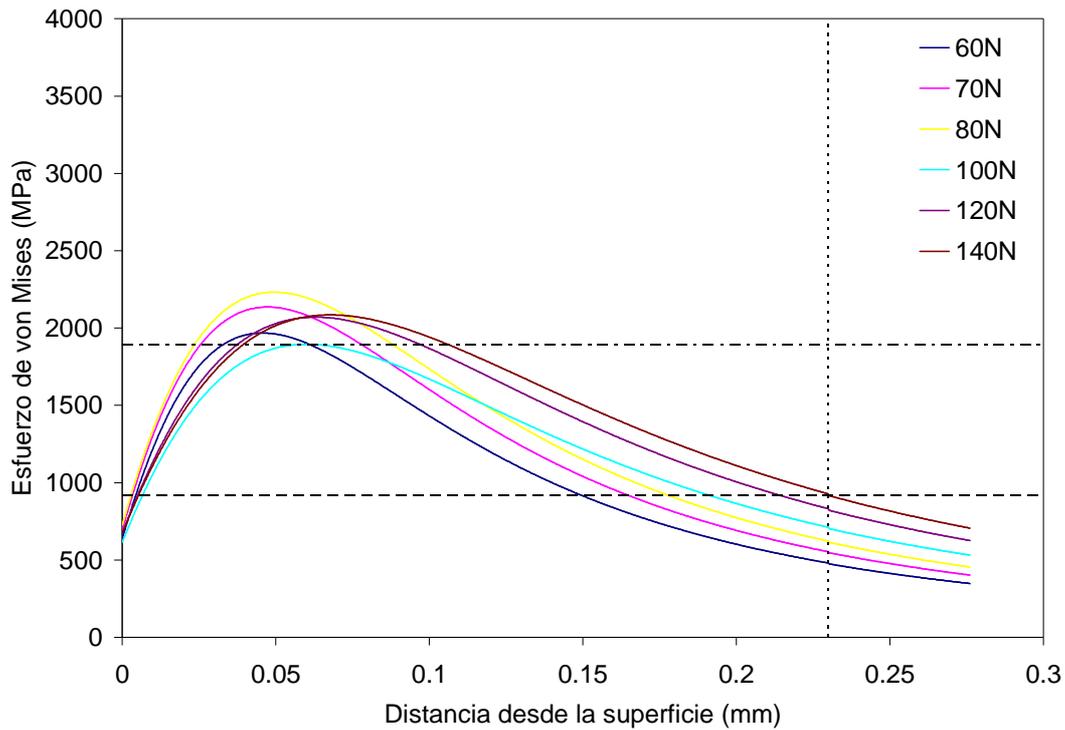
<b>P (N)</b>	<b>2a (mm)</b>	<b>p<sub>m</sub> (GPa)</b>	<b><math>\bar{\sigma}</math> (GPa)</b>
<b>60</b>	0,190 ± 0,014	2,12 ± 0,32	1,97 ± 0,29
<b>70</b>	0,197 ± 0,009	2,30 ± 0,21	2,14 ± 0,20
<b>80</b>	0,206 ± 0,013	2,40 ± 0,31	2,23 ± 0,28
<b>100</b>	0,250 ± 0,013	2,04 ± 0,21	1,90 ± 0,20
<b>120</b>	0,262 ± 0,012	2,23 ± 0,20	2,07 ± 0,23
<b>140</b>	0,282 ± 0,007	2,24 ± 0,14	2,09 ± 0,10

**Tabla IV.14. Valores de huella residual, presión media y máximo esfuerzo de von Mises para la condición DR3.**

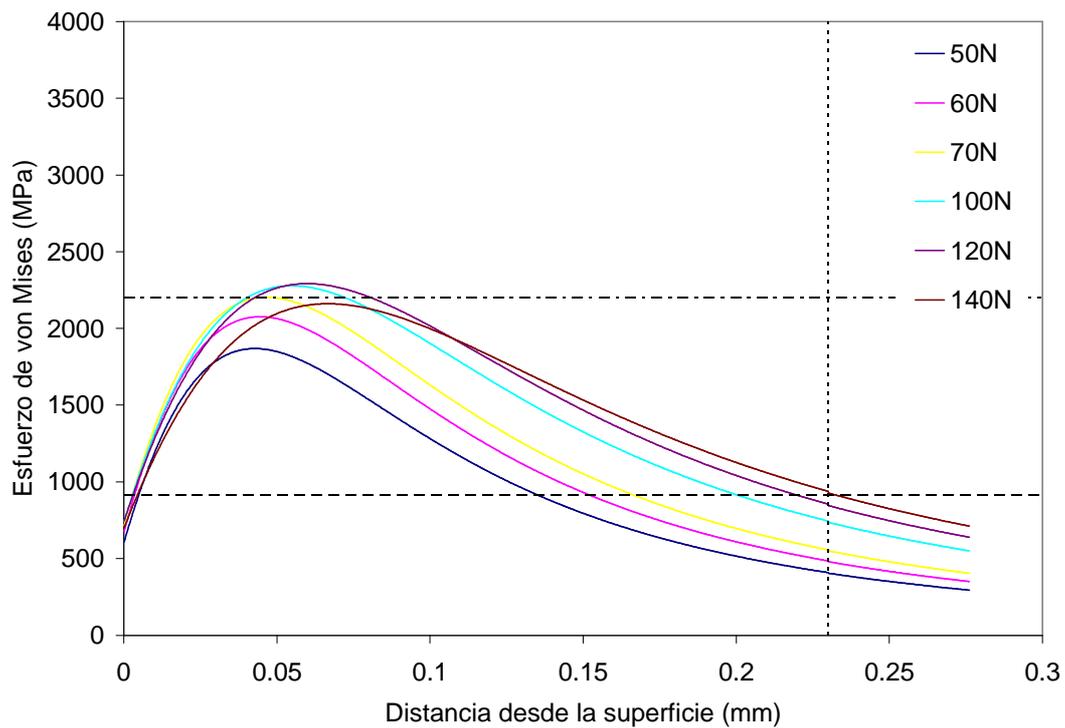
<b>P (N)</b>	<b>2a (mm)</b>	<b>p<sub>m</sub> (GPa)</b>	<b><math>\bar{\sigma}</math> (GPa)</b>
<b>50</b>	0,178 ± 0,009	2,01 ± 0,20	1,87 ± 0,19
<b>60</b>	0,185 ± 0,010	2,23 ± 0,24	2,08 ± 0,20
<b>70</b>	0,194 ± 0,013	2,37 ± 0,32	2,20 ± 0,29
<b>100</b>	0,228 ± 0,015	2,45 ± 0,33	2,28 ± 0,32
<b>120</b>	0,249 ± 0,013	2,46 ± 0,26	2,29 ± 0,23
<b>140</b>	0,277 ± 0,015	2,32 ± 0,25	2,16 ± 0,31



**Figura IV.47. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR1.**



**Figura IV.48. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR2.**



**Figura IV.49. Esfuerzo de von Mises versus la distancia desde la superficie para la condición DR3.**

#### IV.4.5. Esfuerzos residuales en los recubrimientos

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos proyectados térmicamente fueron obtenidos a partir de las deformaciones medidas a través de la técnica de difracción de rayos X, considerando la difracción en el plano (311) para el ángulo  $2\theta \sim 93,2^\circ$  del Ni. El valor de la constante elástica ( $\frac{1}{2}S_2$ )

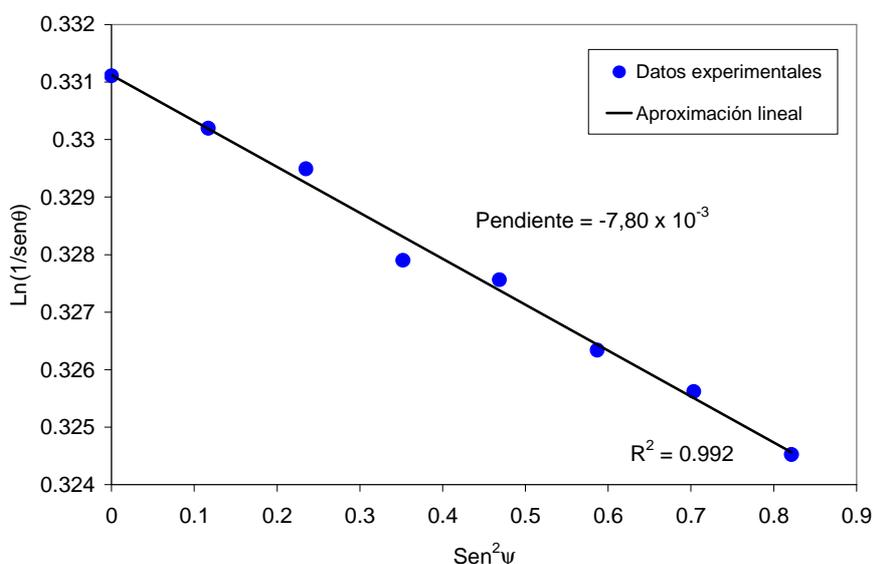
utilizada para la determinación de los esfuerzos residuales fue  $0,65 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ , la cual fue obtenida sabiendo que el módulo de elasticidad y la relación de Poisson para el Ni son de 214 MPa y 0,3 respectivamente [Ashby y Jones 2002].

En las Figuras IV. 50-52 se presentan los gráficos correspondientes al equivalente del espaciado cristalino ( $\ln(1/\sin \theta)$ ) en función del  $\text{sen}^2 \psi$ ; estos resultados muestran un buen ajuste lineal de los datos experimentales. Por lo que se puede decir que hay una distribución homogénea entre el esfuerzo y la deformación en la región de la superficie analizada, lo cual justifica la utilización del método del  $\text{sen}^2 \psi$  para la estimación de los esfuerzos residuales. Los valores de los esfuerzos residuales fueron determinados a partir de las pendientes de la regresión lineal de los datos experimentales.

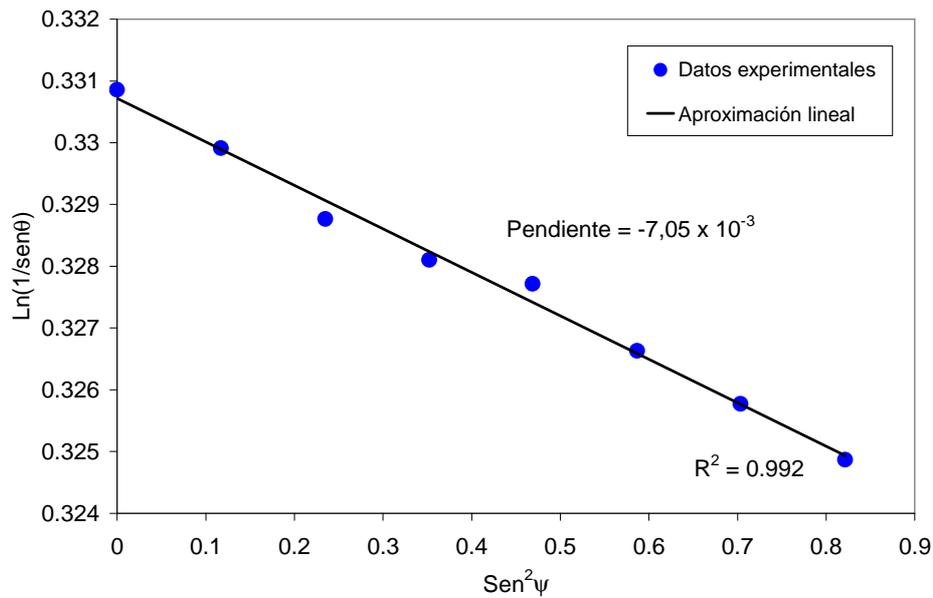
En la Tabla IV.15 se presentan los resultados correspondientes de los esfuerzos residuales para los recubrimientos proyectados térmicamente a las tres distancias de rociado (380, 425 y 470 mm). Los valores obtenidos de los esfuerzos residuales en la superficie de los tres recubrimientos son de carácter compresivo. Los resultados también demuestran que el recubrimiento depositado a la menor distancia de rociado presenta el mayor valor en magnitud de esfuerzos residuales.

**Tabla IV.15. Resultados de los esfuerzos residuales en los recubrimientos proyectados térmicamente de Colmonoy 88.**

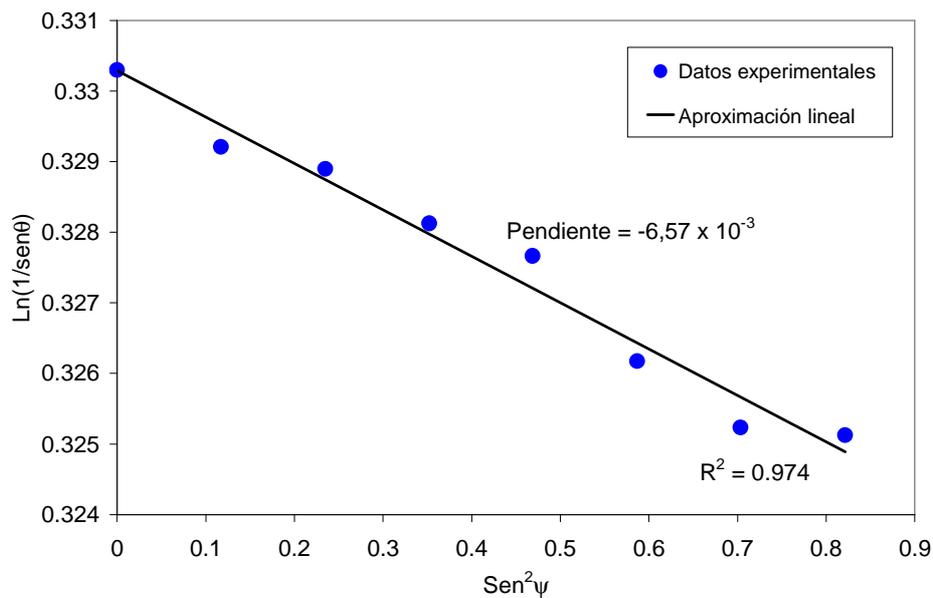
Condición	Esfuerzos residuales (GPa)
DR1	$-1,28 \pm 0,05$
DR2	$-1,16 \pm 0,05$
DR3	$-1,08 \pm 0,05$



**Figura IV.50. Gráfico del espaciado cristalino en función del  $\text{sen}^2 \psi$  para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR1**



**Figura IV.51. Gráfico del espaciado cristalino en función del  $\text{sen}^2\psi$  para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR2.**



**Figura IV.52. Gráfico del espaciado cristalino en función del  $\text{sen}^2\psi$  para el recubrimiento de Colmonoy 88 depositado a una DR3.**

#### **IV.5. Evaluación de las propiedades mecánicas de los conjuntos substrato-recubrimiento**

La determinación de las propiedades mecánicas tanto estáticas como dinámicas de los diferentes sistemas se llevaron a cabo en muestras de sección transversal circular. Estas probetas recubiertas, recibidas en condición de “depositadas” presentan una elevada rugosidad, tal y como se reporta en la Tabla IV.16. Por lo tanto, las muestras fueron sometidas a un proceso de pulido, según se describe en la sección III.4, con la finalidad de garantizar la disminución de la rugosidad superficial de las mismas y así obtener condiciones superficiales aproximadamente similares, que

permitan hacer lo más comparativo posible el estudio de las propiedades mecánicas y en particular del desempeño a fatiga. De esta manera, los indicadores de rugosidad correspondientes a las probetas recubiertas de fatiga y tracción, una vez pulidas, presentaron en promedio los siguientes valores:  $R_{ms} = 0,14 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ,  $R_a = 0,11 \pm 0,01 \mu\text{m}$  y  $R_z = 1,41 \pm 0,10 \mu\text{m}$ .

**Tabla IV.16. Valores de los indicadores de rugosidad en las muestras cilíndricas en condición de “depositadas” obtenidos a partir de la técnica de perfilometría óptica.**

Condición	$R_{ms}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )
DR1	$9,40 \pm 0,96$	$7,51 \pm 0,73$	$45,38 \pm 8,48$
DR2	$10,22 \pm 0,44$	$8,23 \pm 0,49$	$54,89 \pm 14,29$
DR3	$11,92 \pm 2,33$	$9,40 \pm 1,82$	$80,31 \pm 5,29$

#### IV.5.1. Desempeño mecánico en tracción uniaxial de los conjuntos substrato-recubrimiento

En las Figuras IV.53-56 se ilustran los gráficos de esfuerzo efectivo vs. deformación efectiva para el material base y los diferentes conjuntos substrato-recubrimiento. Estos gráficos son el resultado de procesar los datos de carga-alargamiento almacenados en el computador durante la ejecución de los ensayos de tracción, ya que los componentes de la máquina de ensayos mecánicos involucrados en el sistema de carga sufren una pequeña deformación elástica la cual debe ser sustraída de los datos de alargamiento almacenados. En todas las condiciones evaluadas se puede apreciar que se realizaron ensayos por duplicado, los mismos presentan curvas similares indicando que la respuesta mecánica en todos los casos presenta una buena reproducibilidad y baja dispersión.

La Tabla IV.17 muestra los valores promedio del esfuerzo de fluencia ( $\sigma_{0,2\%}$ ) determinado según la regla del 0,2% de deformación efectiva, el esfuerzo real a carga máxima ( $\sigma_{max}$ ) y el % de alargamiento, mientras que las curvas de tracción se presentan en las Figuras IV.53-56. Además, esta Tabla presenta los valores promedio del diámetro de las probetas de tracción recubiertas luego de haber sido pulidas ( $D_p$ ) y el espesor aproximado de los recubrimientos ( $t$ ) que fueron ensayados.

Los resultados indican que el material base presenta un esfuerzo de fluencia de aproximadamente 918 MPa, un esfuerzo real a carga máxima de  $\sim 985$  MPa, mientras que las muestras recubiertas en orden creciente con la distancia de rociado tienen: un esfuerzo de fluencia de 830, 815 y 889 MPa respectivamente y un esfuerzo real a carga máxima de 864, 883 y 927 MPa respectivamente. Por lo tanto, estos valores sugieren que aparentemente la presencia de los recubrimientos termorrociados promueve una disminución de la resistencia mecánica, en todas las condiciones estudiadas, siendo dicha disminución entre 3 y 11 % para el esfuerzo de fluencia y en el intervalo de 6 a 12% para el esfuerzo real a carga máxima.

Asimismo, se puede apreciar que las propiedades estáticas ( $\sigma_{0,2\%}$  y  $\sigma_{max}$ ) reportadas en la Tabla IV.17 para el acero recubierto en las condiciones de deposición DR1 y DR2 son bastante similares entre sí pero son cerca de un 7% inferiores a aquellas encontradas para la muestra recubierta con la DR3, sin embargo es importante destacar que el espesor de las probetas de tracción reportado para las dos primeras condiciones son mayores a las 200  $\mu\text{m}$  mientras que en la última el espesor fue apenas 30  $\mu\text{m}$ .

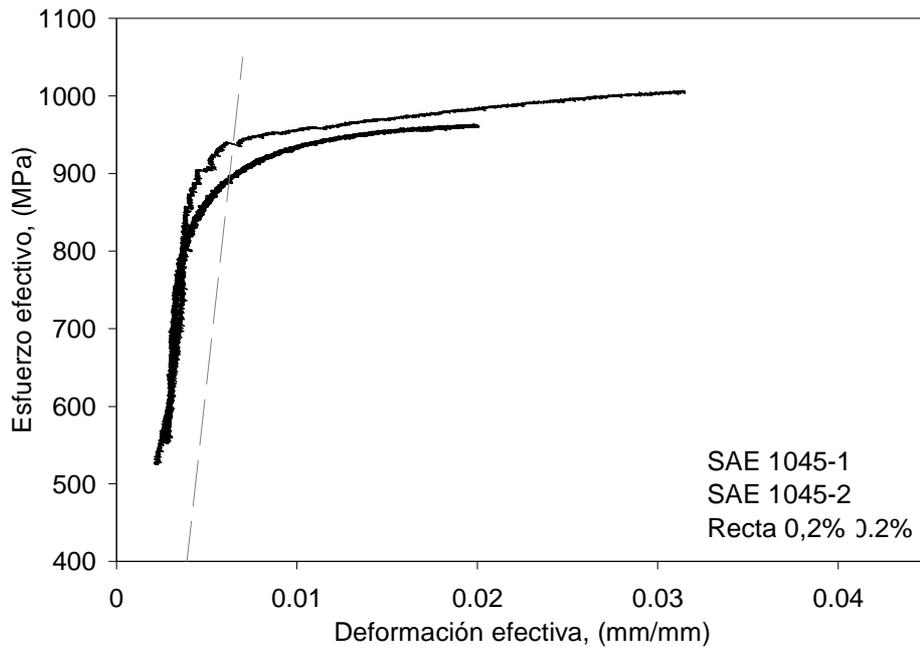
En cuanto al porcentaje de alargamiento de las muestras recubiertas respecto al material base, se puede observar que el mismo se mantiene esencialmente sin cambio para todas las condiciones evaluadas, si se considera la desviación estándar reportada en cada caso, con la excepción de la muestra recubierta a la mayor distancia de rociado donde dicho parámetro es aproximadamente un 50% menor.

En relación a las observaciones realizadas a simple vista durante la ejecución de cada uno de los ensayos de tracción, se pudo constatar que el recubrimiento es capaz de acompañar al sustrato en el proceso de deformación, permanecer libre de grietas aparentes y mostrar una buena adherencia al sustrato hasta alcanzar un valor aproximadamente igual a lo que sería la resistencia a la fluencia del conjunto. En la medida en que se prosigue el ensayo, se observa claramente que el recubrimiento comienza a agrietarse transversalmente respecto al eje principal de aplicación de la carga, eventualmente se generan algunas grietas longitudinales y se produce la delaminación del mismo.

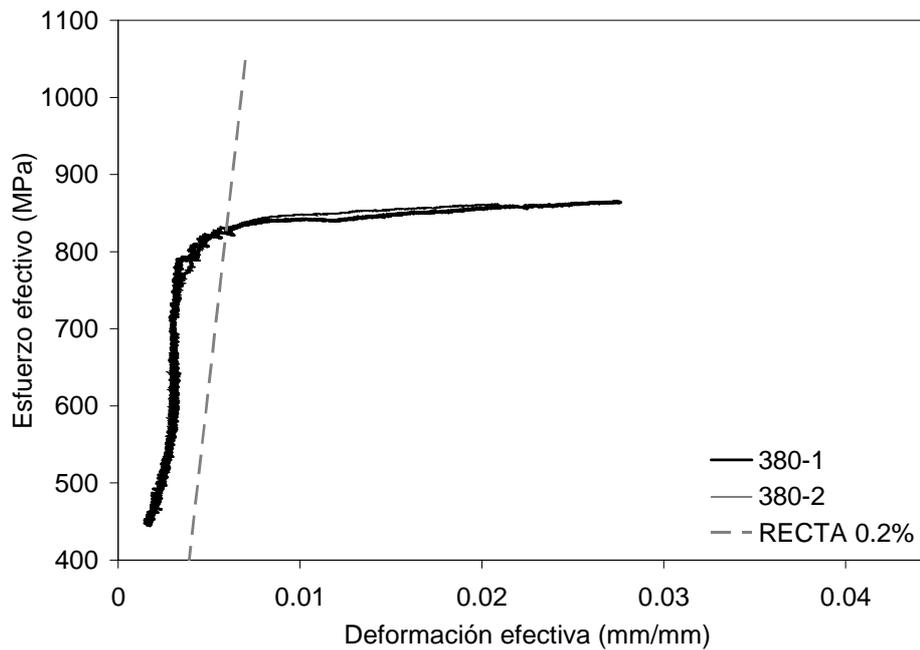
También, se pudo observar que las grietas circunferenciales consumen de manera progresiva y secuencial buena parte de la longitud calibrada de la probeta y las mismas aparecen a distancias regularmente espaciadas, tal y como lo evidencia la Figura IV.57(a) y (b). La descripción señalada anteriormente fue característica en aquellas probetas de tracción con un espesor de recubrimiento por encima de las 200  $\mu\text{m}$  (condiciones de rociado DR1 y DR2), mientras que en las muestras recubiertas DR3 que presentaban un espesor cercano a apenas 30  $\mu\text{m}$  se observó la ocurrencia de un agrietamiento en todas direcciones y a una escala mucho mas pequeña pero fundamentalmente concentrada en las cercanías de la zona donde se produce la estricción y posterior falla de la probeta (Figura IV.57(c)).

**Tabla IV.17. Valores promedio de las propiedades mecánicas estáticas obtenidas a partir de los ensayos de tracción uniaxial para el acero SAE 1045 y las probetas recubiertas.**

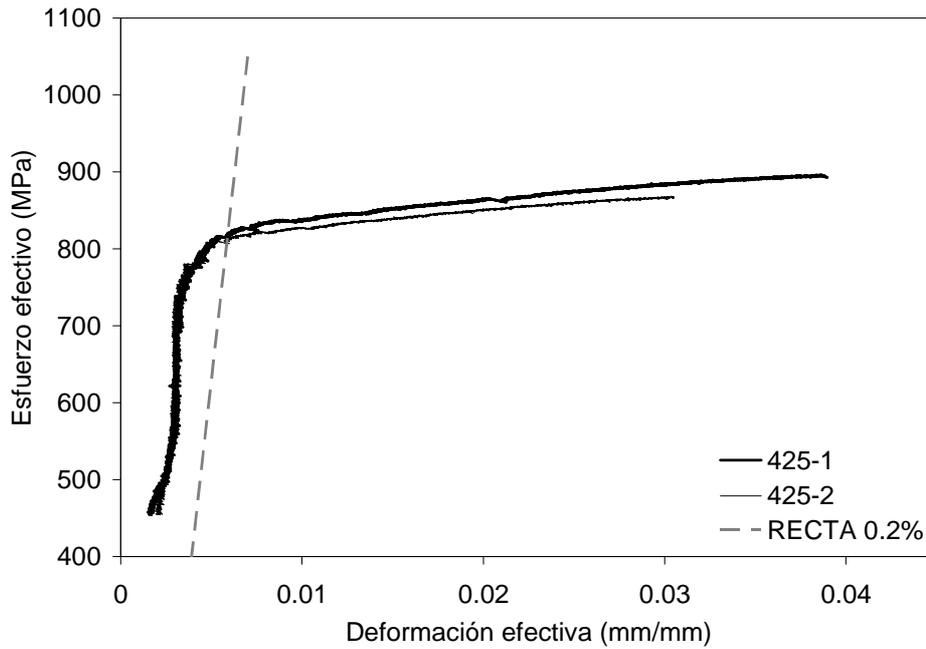
Condición	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	%Alargamiento
SAE 1045	$5,96 \pm 0,11$	---	$918 \pm 30$	$985 \pm 31$	$2,6 \pm 0,8$
DR1	$6,47 \pm 0,13$	$0,23 \pm 0,03$	$830 \pm 2$	$864 \pm 1$	$2,5 \pm 0,5$
DR2	$6,49 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,06$	$815 \pm 1$	$883 \pm 19$	$3,6 \pm 0,6$
DR3	$6,17 \pm 0,12$	$0,03 \pm 0,02$	$889 \pm 13$	$927 \pm 13$	$1,1 \pm 0,1$



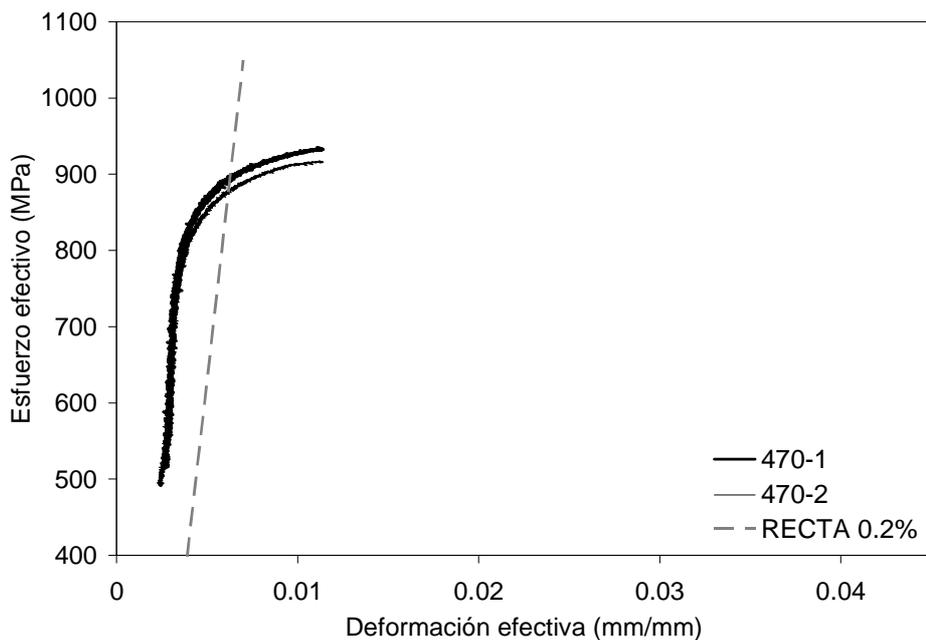
**Figura IV.53. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre el material base.**



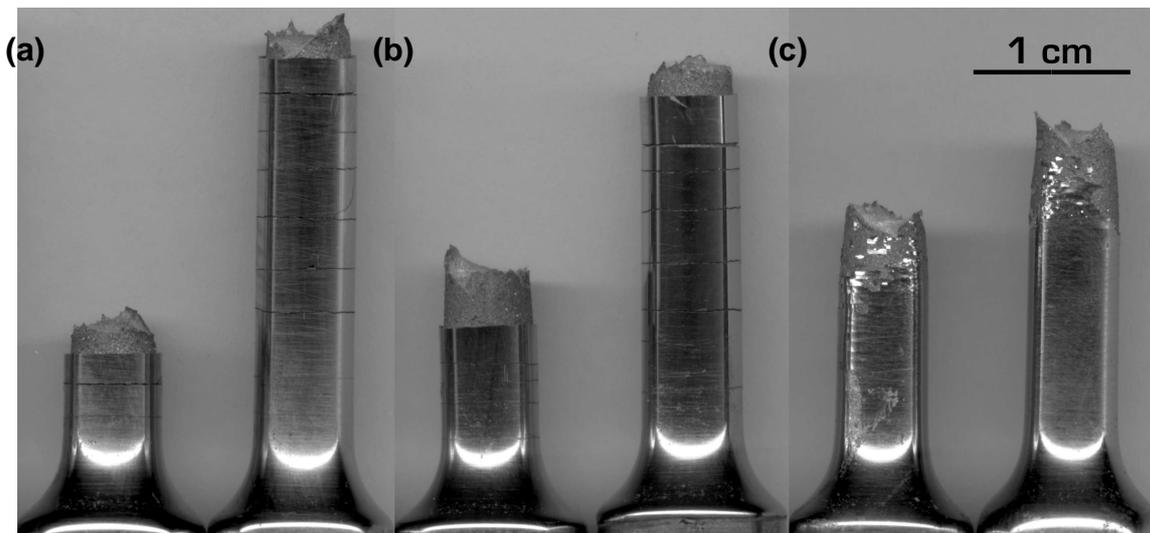
**Figura IV.54. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR1.**



**Figura IV.55. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR2.**



**Figura IV.56. Curvas de esfuerzo efectivo versus deformación efectiva obtenidas a partir de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras recubiertas en la condición DR3.**



**Figura IV.57. Fotomicrografías de las diferentes muestras recubiertas ensayadas a tracción uniaxial, mostrando el agrietamiento circunferencial y delaminación del depósito de Colmonoy 88. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3.**

#### **IV.5.2. Desempeño a fatiga-corrosión de los conjuntos substrato-recubrimiento**

Las Tablas IV.18 a la IV.20 presentan los resultados correspondientes a los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las diferentes condiciones de deposición utilizando como medio corrosivo una solución de NaCl al 3% en peso. En estas Tablas se muestra el número de la probeta ensayada, el máximo esfuerzo alternante aplicado ( $\sigma_a$ ), el momento flector a la que fue sometida la muestra ( $M_f$ ) considerando el diámetro de la probeta de acero recubierta luego de haber sido pulida ( $D_p$ ), el espesor del recubrimiento ( $t$ ) que fue ensayado y finalmente el número de ciclos a falla ( $N_f$ ). A partir de estas Tablas se estimó el espesor promedio de los recubrimientos, encontrándose en orden creciente con la distancia de rociado los siguientes valores:  $110 \pm 20 \mu\text{m}$ ,  $170 \pm 60 \mu\text{m}$  y  $160 \pm 60 \mu\text{m}$ , respectivamente. Estos valores indican que dentro de una misma condición de rociado existe variación del espesor de los recubrimientos ya que el proceso de deposición de los polvos y el desbaste y pulido de los conjuntos fue llevado a cabo en forma manual. También se puede observar que los máximos esfuerzos alternantes aplicados de 250, 300, 358 y 420 MPa corresponden a aproximadamente un 27, 33, 39 y 46% del esfuerzo de fluencia del material base.

La Figura IV.58 ilustra un gráfico del número de ciclos a falla en función del máximo esfuerzo alternante aplicado en el que se representan los datos reportados en las Tablas anteriores para todas las condiciones de deposición. Se puede observar para cada nivel de esfuerzo aplicado como los puntos cuadrados (condición DR1), circulares (condición DR2) y triangulares (condición DR3) se encuentran muy próximos unos de otros. Por lo tanto, este hecho sugiere en principio que la vida a la fatiga de los conjuntos substrato-recubrimiento evaluados utilizando distancias de

rociado entre 380 y 470 mm es la misma y no presenta mayor efecto al menos en el intervalo de esfuerzos alternantes aplicados.

**Tabla IV.18. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR1.**

Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	420	12.184	6,66	0,11	148.800
2	420	11.327	6,50	0,04	242.300
3	420	12.628	6,74	0,13	317.000
4*	420	11.274	6,49	0,07	387.500
5	358	10.061	6,59	0,10	626.600
6	358	10.199	6,62	0,09	638.900
7	358	10.385	6,66	0,12	675.000
8	358	10.432	6,67	0,12	874.100
9	300	8.090	6,50	0,02	818.200
10	300	8.980	6,73	0,12	1.253.400
11	300	8.431	6,59	0,06	1.433.000
12	300	8.090	6,50	0,09	1.475.800
13	250	7.517	6,74	0,14	1.369.000
14	250	6.994	6,58	0,09	2.041.100
15	250	7.384	6,70	0,10	2.301.100
16*	250	6.867	6,54	0,13	3.369.200

\* Probeta sometida a un estudio fractográfico por MEB

**Tabla IV.19. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR2.**

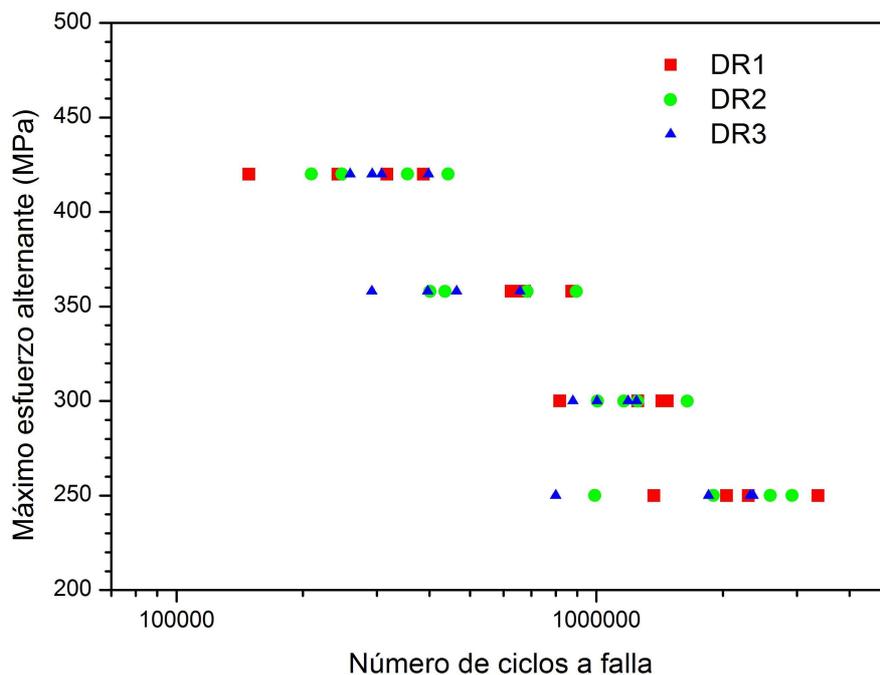
Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	420	13.966	6,97	0,23	209.500
2	420	11.804	6,59	0,01	247.700
3*	420	13.315	6,86	0,18	355.000
4	420	11.966	6,62	0,11	443.100
5	358	11.250	6,84	0,12	401.400
6	358	10.292	6,64	0,11	435.900
7	358	11.201	6,83	0,19	684.000
8	358	10.957	6,78	0,09	896.400
9	300	9.182	6,78	0,20	1.004.800
10	300	9.263	6,80	0,20	1.162.200
11	300	9.060	6,75	0,17	1.252.600
12	300	8.781	6,68	0,15	1.643.200
13	250	8.100	6,91	0,32	991.700
14	250	7.517	6,74	0,17	1.898.400
15*	250	7.651	6,78	0,20	2.595.200
16	250	6.836	6,53	0,18	2.921.700

\* Probeta sometida a un estudio fractográfico por MEB

**Tabla IV.20. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas y pulidas en la condición DR3.**

Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	420	12.572	6,73	0,18	259.100
2	420	11.171	6,47	0,01	292.100
3	420	10.761	6,39	0,03	308.000
4*	420	12.911	6,79	0,21	397.700
5	358	10.668	6,72	0,22	291.800
6	358	11.005	6,79	0,20	396.200
7	358	11.650	6,92	0,23	464.300
8	358	9.566	6,48	0,05	658.000
9	300	7.331	6,29	0,03	879.300
10	300	7.832	6,43	0,02	1.189.300
11	300	7.832	6,43	0,04	1.246.100
12	300	7.331	6,29	0,05	1.003.300
13	250	6.899	6,55	0,15	800.000
14	250	7.220	6,65	0,09	2.356.800
15*	250	6.197	6,32	0,12	2.323.500
16	250	6.899	6,55	0,10	1.849.600

\* Probeta sometida a un estudio fractográfico por MEB



**Figura IV.58. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado para todos los recubrimientos termorrociados.**

Con la finalidad de obtener mayor información en relación al efecto que la condición superficial pudiera ejercer sobre el comportamiento a la fatiga de los conjuntos recubiertos se llevaron a cabo otros ensayos de fatiga-corrosión sobre algunas muestras en la condición de “depositadas” es decir, sin realizar preparación superficial alguna de las mismas. El estudio

realizado por perfilometría óptica para cada condición de deposición indicó que las características superficiales de las muestras fueron similares a las reportadas en la Tabla IV.1. Los resultados de los ensayos de fatiga-corrosión se muestran en las Tablas IV.21 y 22 para las condiciones DR1 y DR3 respectivamente. A partir de estas Tablas se determinaron los espesores promedio de los recubrimientos en cada condición de deposición siendo éstos de  $190 \pm 20 \mu\text{m}$  (DR1) y  $150 \pm 50 \mu\text{m}$  (DR3).

Las Figuras IV.59 y 60 ilustran los gráficos correspondientes al número de ciclos a falla en función del máximo esfuerzo alternante aplicado cuando se ensayan los conjuntos substrato-recubrimiento tanto en la condición superficial pulida (puntos llenos) como en la condición superficial de “depositada” (puntos vacíos) para las distancias de rociado de 380 y 470 mm, respectivamente. Adicionalmente, se representa en cada gráfico la curva de Wöhler, correspondiente a los datos de la condición pulida, la cual fue obtenida a partir del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a una expresión paramétrica simple tipo potencia (ecuación (III.5)). Estas Figuras muestran claramente que los puntos vacíos ubicados a un esfuerzo de 250 MPa presentan un número de ciclos a falla que coinciden o son muy similares a aquellos encontrados para los puntos llenos. Luego, estos resultados parecieran sugerir que la condición superficial en este tipo de recubrimientos tampoco tiene un efecto importante en la vida a la fatiga de los conjuntos recubiertos.

**Tabla IV.21. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas en condición de “depositadas” DR1-SP.**

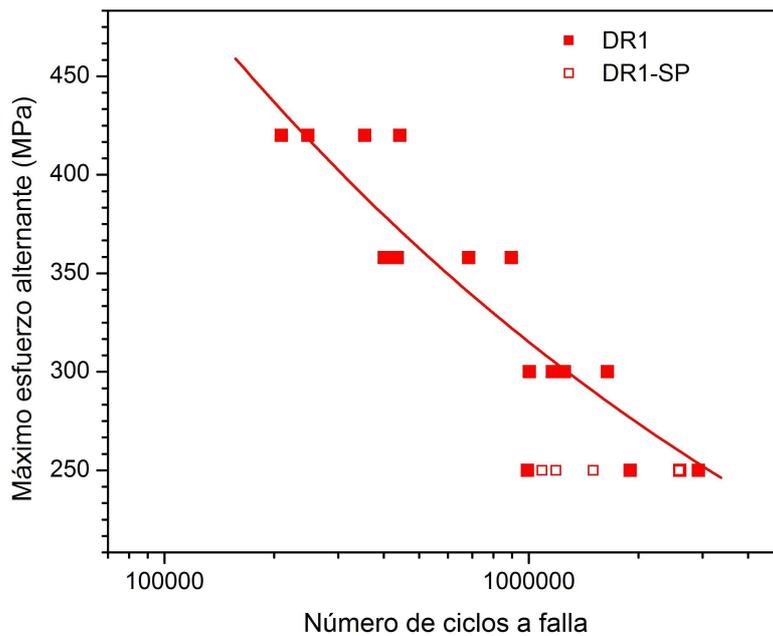
Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	250	7.856	6,84	0,21	1.088.300
2	250	7.483	6,73	0,17	1.188.500
3	250	7.651	6,78	0,18	2.588.200
4*	250	7.753	6,81	0,21	1.504.400

\* Probeta sometida a un estudio fractográfico por MEB

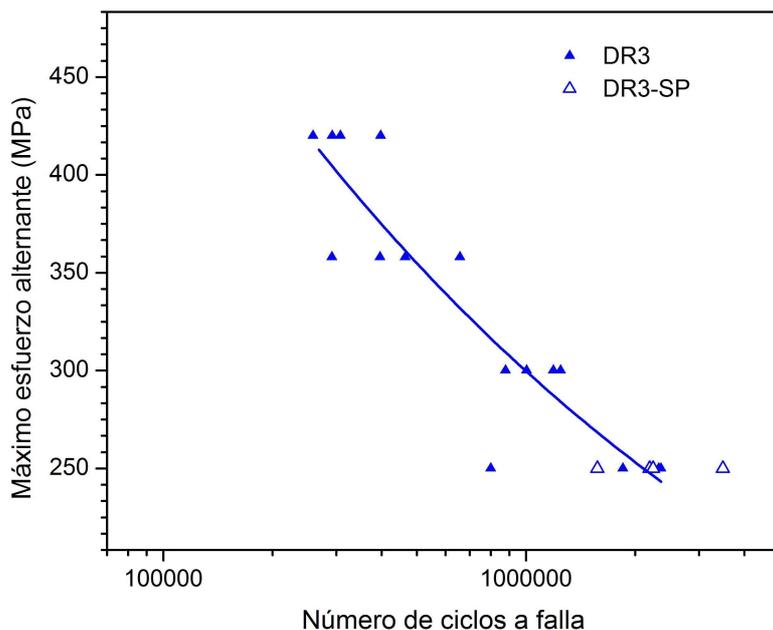
**Tabla IV.22. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas en condición de “depositadas” DR3-SP.**

Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	250	7.618	6,77	0,19	1.573.000
2	250	6.773	6,51	0,09	3.490.700
3*	250	7.584	6,76	0,13	2.191.700
4	250	7.788	6,82	0,20	2.242.500

\* Probeta sometida a un estudio fractográfico por MEB



**Figura IV.59. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curva de Wöhler, para las muestras recubiertas en la condición DR1. DR1-SP representa los ensayos realizados sobre las mismas muestras en condición de “depositadas” o sin pulir.**



**Figura IV.60. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curva de Wöhler, para las muestras recubiertas en la condición DR3. DR3-SP representa los ensayos realizados sobre las mismas muestras en condición de “depositadas” o sin pulir.**

Por otro lado, a modo comparativo, también se efectuaron ensayos de fatiga-corrosión sobre muestras del mismo acero SAE 1045 sin recubrimiento y recubierto con un depósito de cromo duro. Las muestras recubiertas fueron pulidas de la misma forma que los recubrimientos termorrociados obteniéndose los siguientes indicadores de rugosidad:  $R_{ms} = 0,17 \pm 0,01 \mu\text{m}$ ,  $R_a = 0,11 \pm 0,01 \mu\text{m}$  y

$R_z = 1,47 \pm 0,15 \mu\text{m}$ . Así, las condiciones superficiales en las probetas recubiertas por termorrociado y con cromo duro fueron similares.

Los resultados correspondientes a los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras sin recubrimiento y recubiertas con cromo duro se presentan en las Tablas IV.23 y IV.24 respectivamente. El espesor promedio del depósito de cromo duro en las probetas de fatiga, calculado a partir de los valores reportados en la Tabla IV.24, fue de  $120 \pm 10 \mu\text{m}$ .

En la Figura IV.61. se muestra un gráfico resumen en el que se ilustran las curvas de Wöhler para todas las condiciones estudiadas. En dicha Figura destaca el hecho que las curvas de resistencia a la fatiga-corrosión de las probetas recubiertas con termorrociado se encuentran más arriba y hacia la derecha respecto a la ubicación de la curva de Wöhler que representa a los datos de las muestras recubiertas con cromo duro y sin recubrir. De esta manera, la vida a la fatiga-corrosión del sustrato recubierto con termorrociado muestra un desempeño superior en el intervalo de esfuerzos evaluados respecto a las muestras recubiertas con cromo duro y sin recubrir. Por el contrario, al comparar el desempeño a fatiga-corrosión de las muestras recubiertas con cromo duro respecto al de las muestras sin recubrir se observa que para esfuerzos alternantes superiores, aproximadamente 400 MPa, el material base presenta una mayor vida a la fatiga que el acero recubierto con cromo duro.

Adicionalmente, en la Tabla IV.25 se presentan los valores promedios del número de ciclos a falla en función del máximo esfuerzo alternante aplicado para todas las condiciones ensayadas. Esta Tabla muestra claramente que para las muestras termorrociadas, en el intervalo de esfuerzos alternantes estudiados entre 250 y 420 MPa se produjo un número de ciclos a falla comprendido entre  $\sim 2 \times 10^6$  y  $3 \times 10^5$  ciclos respectivamente. Igualmente, se puede destacar que para el esfuerzo alternante más bajo aplicado correspondiente a 250 MPa se obtuvo un aumento absoluto en el número de ciclos a falla de las muestras recubiertas por termorrociado de  $\sim 5 \times 10^5$  y  $1,5 \times 10^6$  ciclos en comparación con las muestras con y sin depósito de cromo duro respectivamente.

Por último, en la Tabla IV.26 se resumen los valores de los parámetros  $A$  y  $m$  involucrados en la ecuación de Basquin para describir el comportamiento a la fatiga de las diferentes condiciones en estudio. También se muestra el grado de ajuste de los datos experimentales a dicha expresión por medio del coeficiente de determinación  $R^2$ . En esta Tabla se puede observar que tanto las muestras recubiertas con Colmonoy 88 como aquellas recubiertas con un depósito de cromo duro presentan un exponente de resistencia a la fatiga alrededor de 0,22 mientras que para el acero SAE 1045 este exponente es de  $\sim 0,35$ .

Una vez determinados los coeficientes de la ecuación de Basquin, se cuantificó el porcentaje de aumento en la vida a la fatiga ( $\% AVF$ ) producido por la presencia de los recubrimientos de Colmonoy 88 y el depósito de cromo duro por medio de la siguiente relación:

$$\% AVF = \frac{N_f^{Conj.} - N_f^{Subst.}}{N_f^{Subst.}} \times 100\% \quad (IV.2)$$

donde el número de ciclos a falla de los conjuntos substrato-recubrimiento ( $N_f^{Conj.}$ ) y el material base ( $N_f^{Subst.}$ ) fueron calculados a partir de la expresión (III.5) empleando las constantes reportadas en la Tabla IV.26.

Estos resultados son presentados en la Tabla IV.27 y en la Figura IV.62 se grafica la variación del porcentaje de aumento en la vida a la fatiga con el máximo esfuerzo alternante aplicado. Dicha gráfica muestra claramente que el incremento en la vida a la fatiga de las probetas termorrociadas ensayadas al más bajo esfuerzo alternante se ubica en 436, 365 y 261% para las condiciones de deposición DR1, DR2 y DR3 respectivamente. Sin embargo, las diferencias encontradas en estas magnitudes pudieran no ser significativas si se considera que para nivel de esfuerzo alternante de 250 MPa la desviación estándar del número de ciclos a falla es muy elevada (~ 40%) tal y como se puede apreciar en la Tabla IV.25. Además, en la medida en que se incrementa el esfuerzo alternante aplicado se puede observar que el porcentaje de aumento en la vida a la fatiga para las muestras termorrociadas tiende a disminuir hasta alcanzar una magnitud similar, sin importar la condición de deposición, de ~ 90% para el esfuerzo alternante aplicado de mayor magnitud (420 MPa)

Con relación al desempeño a fatiga-corrosión de las probetas recubiertas con cromo duro la Figura IV.62 muestra también, como se afirmó arriba, que el mismo tiene un efecto beneficioso ante la fatiga-corrosión en comparación con el metal base sin recubrir pero dicha mejora es inferior a la alcanzada con los recubrimientos termorrociados. También se puede observar un comportamiento similar al señalado anteriormente para las probetas termorrociadas en el sentido que se alcanza el mayor aumento en la vida a la fatiga (130%) con el menor esfuerzo alternante, sin embargo cuando este esfuerzo se incrementa el porcentaje de aumento tiende a disminuir hasta inclusive producirse una desmejora en la vida a la fatiga-corrosión de aproximadamente un 6% para el mayor nivel de esfuerzo alternante.

**Tabla IV.23. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras del material base sin recubrir, acero SAE 1045.**

Probeta	$\sigma_a$ , (MPa)	$N_f$
1	462	151.100
2	462	101.900
3	462	100.700
4	462	110.600
5	462	111.400
6	462	98.100
7	428	107.100
8	428	120.000
9	400	122.700
10	400	122.100
11	350	260.700
12	350	315.400
13	350	197.900
14	350	233.800
15	350	358.600
16	300	273.700
17	300	310.000
18	250	715.000
19	250	418.400
20	250	512.300
21	250	369.600
22	250	543.100
23	250	524.100

**Tabla IV.24. Resultados de los ensayos de fatiga-corrosión realizados sobre las muestras recubiertas con cromo duro.**

Probeta	$\sigma_a$ (MPa)	$M_f$ (N.mm)	$D_p$ (mm)	$t$ (mm)	$N_f$
1	420	12.516	6,72	0,16	178.900
2	420	11.911	6,61	0,09	170.000
3	420	12.074	6,64	0,12	92.600
4	420	11.327	6,50	0,08	169.900
5	358	11.152	6,82	0,21	277.800
6	358	9.610	6,49	0,12	300.200
7	358	9.302	6,42	0,09	277.300
8	358	9.699	6,51	0,13	218.600
9	300	8.821	6,69	0,16	299.800
10	300	8.781	6,68	0,14	441.600
11	300	7.795	6,42	0,08	576.700
12	300	8.586	6,63	0,09	450.200
13	250	7.285	6,67	0,11	1.628.700
14	250	6.899	6,55	0,12	1.940.700
15	250	7.252	6,66	0,13	829.900
16	250	6.930	6,56	0,10	1.581.200

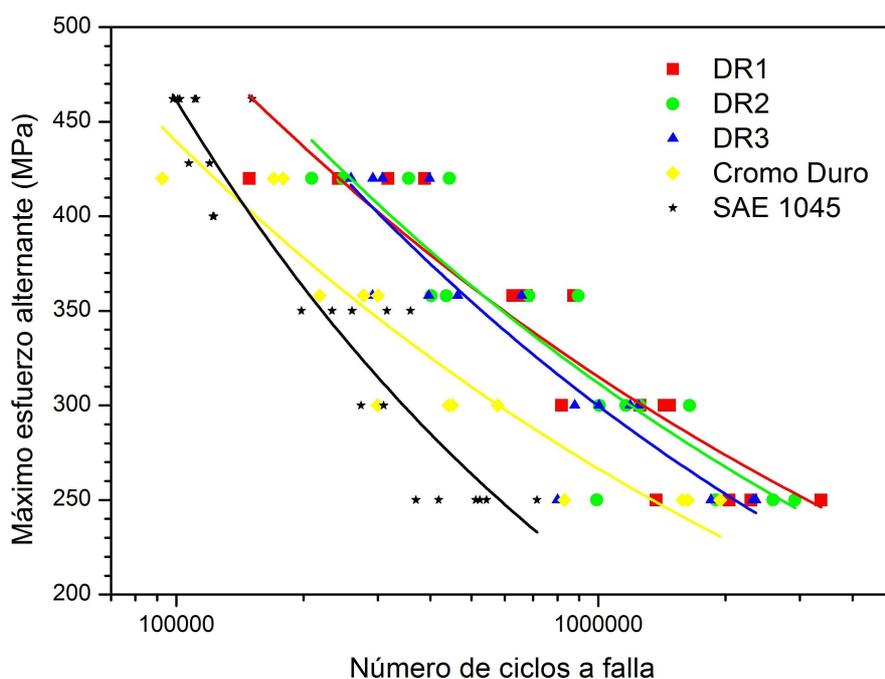


Figura IV.61. Número de ciclos a falla en función del Máximo esfuerzo alternante aplicado y Curvas de Wöhler, para las muestras recubiertas por termorrociado y cromo duro y material base sin recubrir.

Tabla IV.25. Valores promedio del número de ciclos a falla por cada nivel de esfuerzo alternante aplicado, para cada uno de los conjuntos substrato-recubrimiento y el material base ensayados a fatiga-corrosión.

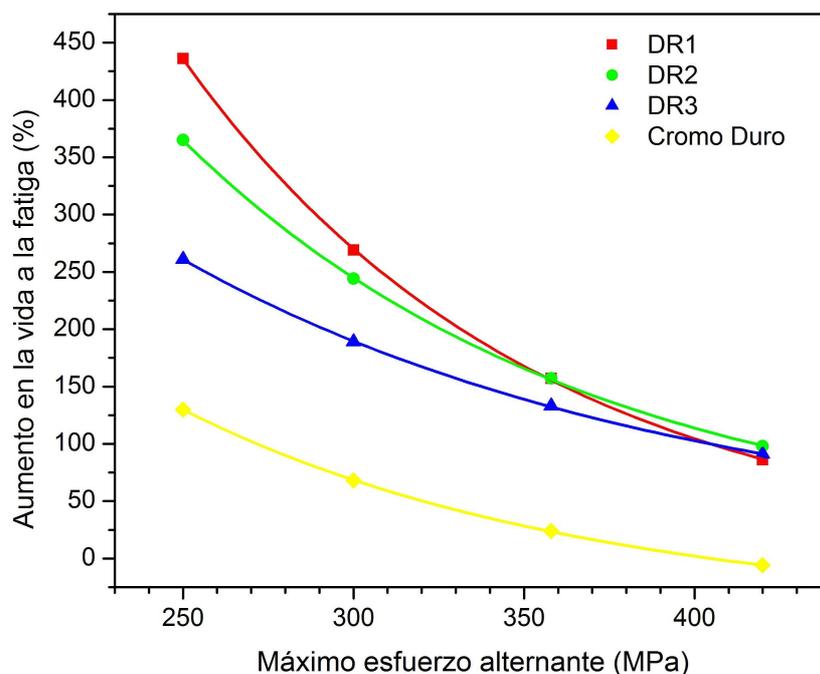
Condición	$\sigma_a$ , (MPa)					
	250	300	358	420		
DR1	2.270.100 ± 831.345	1.245.100 ± 118.004	703.650 ± 115.475	273.900 ± 102.325		
DR2	2.101.750 ± 854.278	1.352.667 ± 271.698	672.100 ± 231.806	313.825 ± 105.930		
DR3	1.832.475 ± 726.251	1.079.500 ± 169.015	452.575 ± 154.233	314.225 ± 59.260		
Cromo Duro	1.495.125 ± 471.279	442.075 ± 113.185	268.475 ± 34.923	152.850 ± 40.388		
Condición	$\sigma_a$ , (MPa)					
	250	300	350	400	428	462
SAE 1045	513.750 ± 119.451	291.850 ± 25.668	273.280 ± 64.134	122.400 ± 424	113.550 ± 9.122	112.300 ± 19.766

Tabla IV.26. Parámetros  $A$  y  $m$  involucrados en la ecuación de Basquin para las diferentes condiciones evaluadas a fatiga-corrosión.

Condición	$A$ , (MPa)	$m$	$R^2$
DR1	5207 ± 1555	0,20 ± 0,02	0,85
DR2	6581 ± 2382	0,22 ± 0,03	0,83
DR3	8691 ± 3509	0,24 ± 0,03	0,83
SAE 1045	25059 ± 8263	0,35 ± 0,03	0,90
Cromo Duro	5369 ± 1535	0,22 ± 0,03	0,88

**Tabla IV.27. % de aumento en la vida a la fatiga-corrosión en función del máximo esfuerzo alternante aplicado para las muestras termorrociadas y electrodepositadas.**

Condición	$\sigma_a$ , (MPa)			
	250	300	358	420
DR1	436	269	157	86
DR2	365	244	157	98
DR3	261	189	133	91
Cromo Duro	130	68	24	-6



**Figura IV.62. Cambio del porcentaje de aumento en la vida a la fatiga-corrosión en función del máximo esfuerzo alternante para las muestras recubiertas con Colmonoy 88 y las muestras recubiertas con cromo duro.**

#### **IV.5.3. Evaluación de las superficies de fractura de las probetas sometidas a fatiga-corrosión a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Con el objeto de determinar las características fractográficas y establecer la secuencia de iniciación, crecimiento y propagación de las grietas por fatiga en las muestras recubiertas a las diferentes distancia de rociado, se analizaron las superficies de fractura de las probetas ensayadas a fatiga-corrosión con el número de ciclos a falla más cercano a su promedio tanto al mayor como al menor nivel de esfuerzo alternante aplicado. De forma complementaria, se hicieron cortes longitudinales sobre las probetas en las condiciones citadas arriba, con la finalidad de observar grietas paralelas o principales a la superficie de fractura e identificar el origen de las mismas.

A continuación se presentaran las fotomicrografías obtenidas a partir del estudio fractográfico llevado a cabo sobre las probetas que fueron seleccionadas para tal fin. Dicha presentación se realizará haciendo en una primera aproximación una descripción general con

particular énfasis en aquellas características fractográficas que han podido identificarse como comunes entre las diferentes condiciones de deposición. Posteriormente, se harán algunas observaciones específicas que son consideradas de interés.

Las Figuras 63, 71 y 79 presentan las vistas generales de las superficies de fractura de las muestras recubiertas a la DR1, DR2 y DR3 respectivamente, las cuales fueron ensayadas al mayor nivel de esfuerzo alternante (420 MPa). De igual forma, en orden creciente con la distancia de rociado, las Figuras 67, 75 y 83 muestran las vistas generales de fractura de las probetas ensayadas al menor nivel de esfuerzo alternante (250 MPa).

El estudio de estas Fotomicrografías permite en primer lugar indicar que todas las condiciones evaluadas muestran múltiples inicios de grieta ubicados hacia la periferia de la probeta, los cuales pueden ser identificados en principio por la presencia de los múltiples escalones de clivaje que sugieren la intersección de dos frentes de grietas en pleno avance. Estos múltiples inicios de grietas favorecen el crecimiento de varios frentes de grietas que consumen progresivamente la sección transversal de la probeta. Cuando estos frentes crecen de manera más o menos igualitaria la falla por sobrecarga se produce hacia el centro de la superficie de fractura encontrándose la típica fractura dúctil. Por el contrario, si se aprecia la zona final de falla desplazada hacia la periferia de la probeta entonces en ese caso el avance de algunas grietas ha sido mayor en comparación con otras.

En este orden de ideas, se evidencia el hecho que para aquellas probetas ensayadas al menor esfuerzo alternante en comparación con aquellas correspondientes al mayor esfuerzo cíclico, se encontró que el avance de las grietas se produjo en mayor extensión generando una superficie de fractura relativamente más lisa. Dichas grietas se propagan sobre planos normales al máximo esfuerzo alternante aplicado y se aprecia también claramente que solo una o dos grietas, típicamente ubicadas muy cerca una de otra, han avanzado de manera preferencial, dominando el proceso y consumiendo la sección transversal del acero, mientras que para el caso de las probetas ensayadas al mayor esfuerzo alternante se observaron superficies más rugosas, lo cual sugiere que no necesariamente la propagación de las grietas se dió en un plano normal al eje de aplicación de la carga y la zona de fractura dúctil se encontró ligeramente desplazada del centro de la probeta.

Las Figuras IV.64, 72 y 80 y las Figuras IV.68, 76 y 84 permitieron complementar las observaciones realizadas anteriormente, ya que estas fotomicrografías ilustran en forma más detallada y con mayor aumento aquellas regiones identificadas en las vistas generales como posibles regiones asociadas con el inicio de las grietas de fatiga. De esta manera, se han podido identificar algunas características fractográficas propias relacionadas con la dirección y sentido de avance de las grietas de fatiga sobre las superficies del acero y se ha reconocido la apariencia de las intercaras substrato-recubrimiento y los recubrimientos mismos.

Primeramente, en dichas Figuras se puede observar que la propagación de las grietas, en el substrato, se dió en forma transgranular. Además, se encontraron marcas radiales, sobre la superficie del metal base, que están en correspondencia con aquellas regiones en las que se identificaron escalones de clivaje. Estas marcas radiales convergen hacia la periferia de la probeta sugiriendo no solamente los posibles puntos o regiones de nucleación de la grieta sino también el sentido de avance de las mismas. Así, estas características fractográficas parecieran indicar que las grietas se nuclean bien sea en la intercara substrato-recubrimiento o en la superficie del recubrimiento. No obstante, estas Figuras por si mismas no permiten hacer una afirmación concluyente al respecto, más aún cuando se hizo difícil definir aspectos similares a los señalados anteriormente en la superficie de fractura de los recubrimientos, es decir, no ha sido posible establecer si las grietas de fatiga avanzan de manera inter o intra-lamelar, quizás debido al hecho que estas superficies presentan cierto grado de aplanamiento el cual pudo haberse generado durante los ciclos de compresión que permitieron cerrar la grieta produciendo el frotamiento entre ambas superficies.

Asimismo, es importante destacar que a pesar del aparente aplanamiento encontrado en las superficies de fractura de los recubrimientos termorociados, se ha podido identificar para el caso de los recubrimientos depositados a la menor distancia de rociado algunas características que parecieran sugerir la presencia de estriaciones de fatiga cerca de la intercara substrato-recubrimiento, tanto al mayor como al menor esfuerzo alternante aplicado (Figuras IV.64(d) y 68(d)). En particular en la Figura IV.68(c), tomada a un menor aumento, la cual corresponde a una región que contiene las posibles estriaciones de fatiga se pueden observar algunas marcas o líneas de fractura que convergen hacia la intercara. Por otro lado, en el caso del recubrimiento depositado a la mayor distancia de rociado y ensayado al mayor esfuerzo alternante, se observó en el plano de fractura la presencia de partículas no fundidas que pudieran sugerir el avance de la grieta entre éstas (Figura IV.80(b) y (c)). En esta última condición de rociado pero ensayada al menor esfuerzo alternante se puede resaltar el hecho que aunque existen múltiples inicios de grietas a lo largo de toda la periferia de la probeta, la propagación de éstas se ha dado en mayor extensión en aquellas zonas desprovistas de recubrimiento las cuales corresponden al I y IV cuadrante en las Figura IV.83(a) y en la Figura IV.83(b) se observa un detalle del I cuadrante de la vista general en la que se corrobora la ausencia del recubrimiento. Además, en estas dos últimas Figuras se puede apreciar también que las grietas parecieran propagarse por etapas, siendo la primera de éstas de una extensión aproximada de 500  $\mu\text{m}$ .

Con relación a la ausencia del depósito, es importante aclarar que la misma no se debe a una posible delaminación del recubrimiento sino más bien al hecho que durante la etapa de pulido no ha sido posible garantizar un espesor uniforme en su periferia por las razones arriba esgrimidas. De

hecho, se pudo constatar a través de observaciones realizadas a simple vista que para todas las condiciones estudiadas la superficie externa del recubrimiento se encontraba presente, sin perder su acabado superficial especular y aparentemente bien adherido al metal base, inclusive cuando se ensayaba al mayor esfuerzo alternante.

Las Figuras IV. 65, 73, 81 y 69, 77 y 85 corresponden a las fotomicrografías obtenidas por MEB de la pared lateral de los recubrimientos termorrociados, tomadas muy cerca del plano principal que produjo la fractura de la probeta. El primer conjunto de Figuras corresponden a los ensayos efectuados al mayor esfuerzo alternante y el segundo grupo al menor esfuerzo alternante. En general, todas estas Figuras muestran: (i) superficies libres de picaduras, (ii) evidencia de grietas circunferenciales las cuales eventualmente crecieron con una componente en la dirección longitudinal (Figuras IV.81(a), (b), (c) y (d) y 85(c)), estando asociada la trayectoria de ambas grietas, en la mayoría de los casos, a la presencia de defectos superficiales (Figuras IV.73(a) y (b) y 85(e)), partículas sin fundir (Figuras IV.77(b), 81(c) y (d) y 85(c)) o presencia de regiones con elevados contenidos de Fe (Figuras IV.85(c) y (d)), siendo la excepción aquella condición cuya distancia de rociado fue 380 mm donde se pudieron encontrar defectos superficiales pero no grietas circunferenciales (Figura IV.65). Además, se debe destacar que la trayectoria de estas grietas superficiales, no solamente avanzan a través de la matriz rica en Ni sino también a través de aquellas zonas ricas en partículas de segunda fragmentándose como se puede observar claramente en las Figuras IV.73(b), 77(d), 81(f) y 85(e) y (f).

En lo sucesivo se presentan las fotomicrografías obtenidas del estudio realizado sobre cortes normales a las superficies de fractura mostradas anteriormente, es decir en la dirección longitudinal y paralela al eje principal de las probetas cilíndricas para las tres condiciones de rociado. Dicho corte se realizó, en la medida de lo posible, de manera tal que la superficie de fractura fuese dividida a lo largo de la grieta de fatiga que avanzó en mayor extensión. Las Figuras IV.66, 74 y 82 ilustran las fotomicrografías de las probetas ensayadas al mayor esfuerzo alternante mientras que las Figuras IV.70, 78 y 86 corresponden al menor esfuerzo alternante.

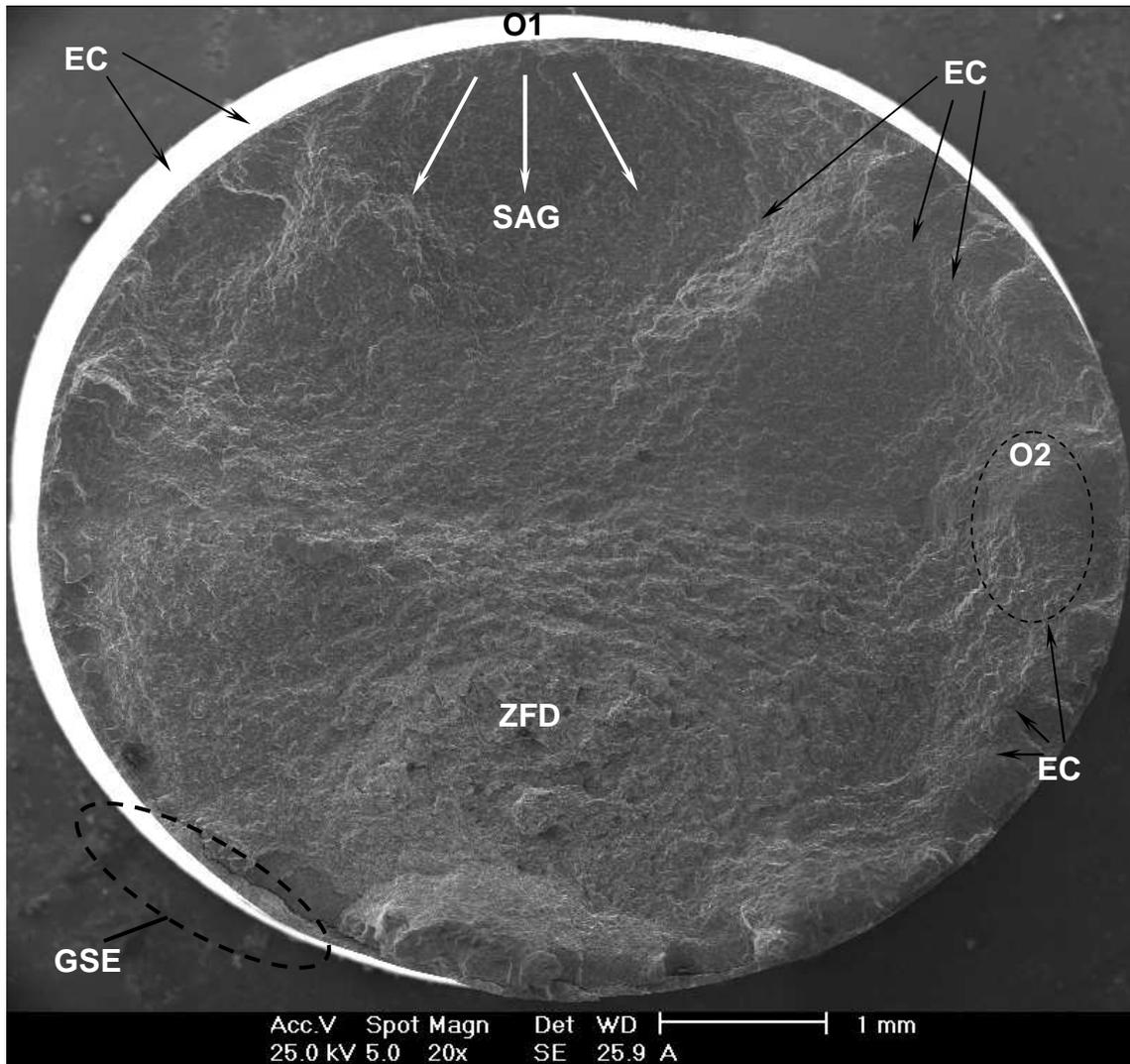
En estas Figuras se pudo observar tanto el espesor del recubrimiento, la condición de la intercara substrato-recubrimiento y el material base que fue atacado con el reactivo químico Nital al 2% en volumen. En general, se encontró en los recubrimientos al menos la presencia de una grieta primaria que se propagaba a través de éstos (Figuras IV.66(a) y (b), 74(a), (b) y (c), 78(a), (b) y (c), 82(a), (b) y (c) y 86(a), (b), (c) y (d)).

Asimismo, en estas Figuras, se pudo observar en la mayoría de los casos, la delaminación parcial del recubrimiento, particularmente cerca de la superficie de fractura, debido a la propagación de las grietas a través de la intercara substrato-recubrimiento. Adicionalmente, estas Figuras también muestran lo irregular y agudo de la superficie en la intercara substrato-

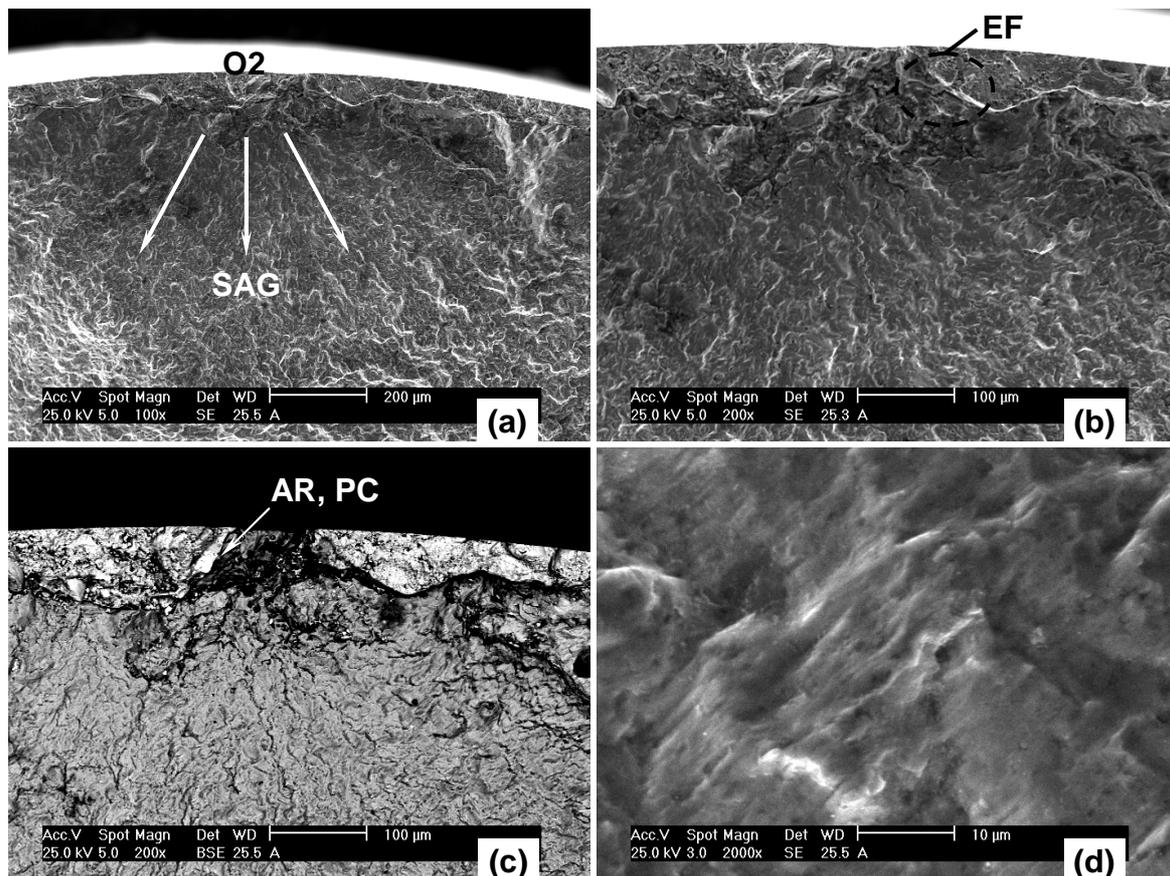
recubrimiento, encontrándose espacios vacíos y la presencia de partículas de alúmina a partir de las cuales se originan múltiples grietas aunque no de manera exclusiva. Las grietas observadas en el substrato no siempre coinciden o están alineadas con aquellas grietas observadas en el recubrimiento, sin embargo las primeras presentan una apariencia ramificada (Figuras IV.66(c) y(d), 70(b) y (c), 78(b) y (d) y 86(b), (c), (e) y (f)), lo cual sugiere que el líquido corrosivo ha sido capaz de penetrar a través del recubrimiento para así atacar al material base y asistir el proceso mismo de propagación de manera transgranular, mientras que en las segundas el avance fue tanto intra-lamelar como inter-lamelar o a través de las partículas no fundidas.

El estudio fractográfico realizado sobre los conjuntos recubiertos ensayados a fatiga-corrosión en la condición de “depositadas” para las distancias de rociado de 380 y 470 mm se presentan en las Figuras IV.87-90 y en las Figuras IV.91- 94 respectivamente. En líneas generales las características fractográficas son similares a las descritas con anterioridad para el caso de las muestras pulidas. Se observan en ambos casos múltiples inicios de grietas (Figuras IV.87 y 91) que se nuclean aparentemente en regiones vacías o con presencia de partículas de alúmina (Figuras IV.92(a) y (b) y 94(c) y (d)). Estas grietas son notablemente de aspecto ramificado (Figuras IV.90(a), (d) y (e) y 94(c) y (d)). Igualmente, se aprecia el recubrimiento con grietas primarias (Figuras IV.87 y 91) y también parcialmente delaminado del substrato (Figuras IV. 90(a), (b), (c) y (d)).

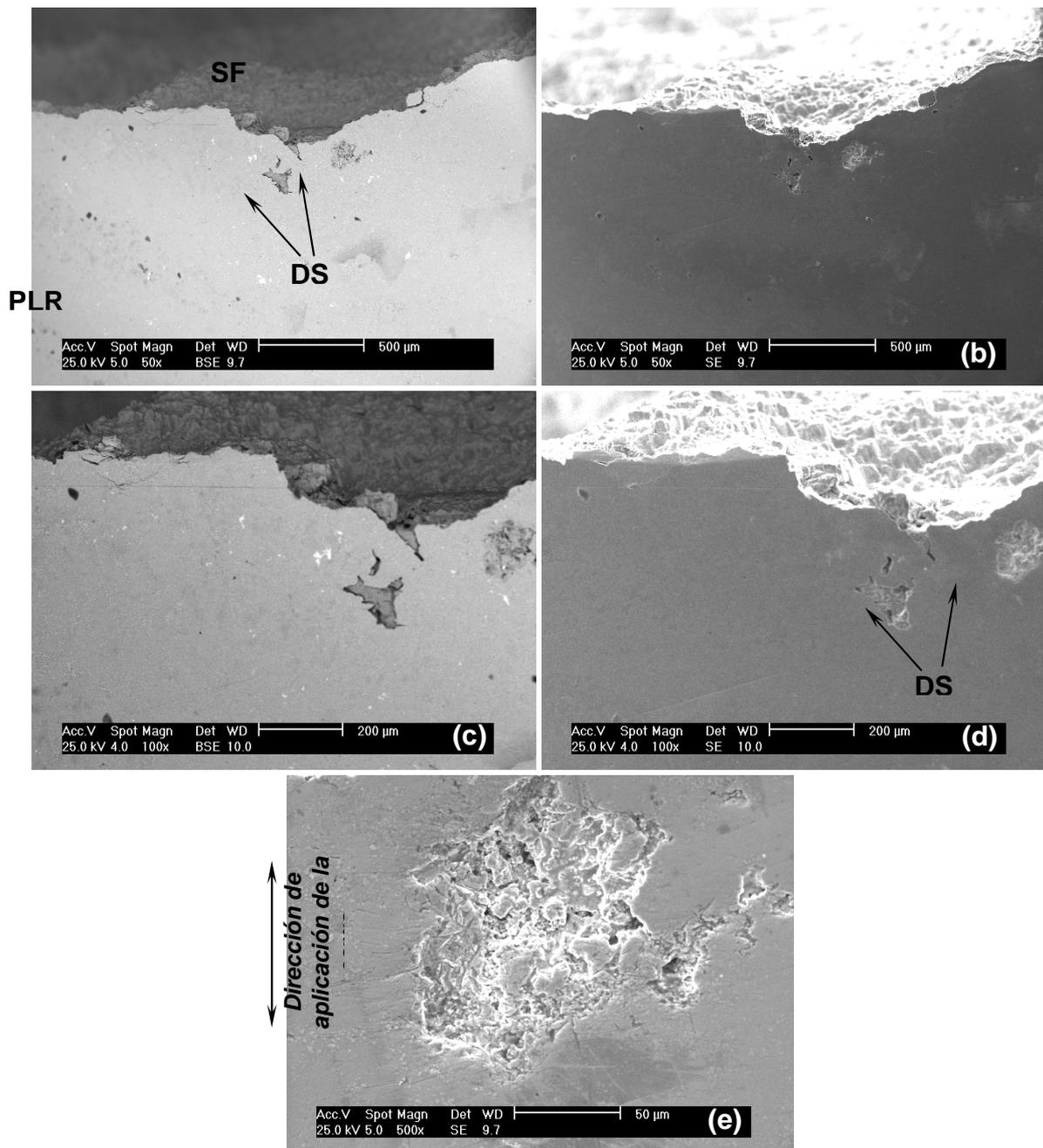
En cuanto a la apariencia superficial de la pared de los recubrimientos en ambas condiciones de rociado (Figuras IV.89 y 93) se puede apreciar la mayor rugosidad de estas superficies en comparación con aquellas superficies de las muestras recubiertas y pulidas. También se observa claramente la mayor cantidad de partículas sin fundir presente en la condición DR3 respecto a la DR1 como se había señalado al inicio de este Capítulo. Por último, es importante destacar que para la condición DR3 existe evidencia que sugiere que la propagación de las grietas en el recubrimiento pudiera darse entre las partículas sin fundir tal y como se muestra en las Figuras IV.92(a), (b) y (c).



**Figura IV. 63.** Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1.  $\sigma_a = 420$  MPa y  $N_f = 387.500$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica el sentido de avance de la grieta (SAG) en el acero sugerido por las marcas de fractura, la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE).



**Figura IV.64. (a) y (b) Detalles a mayores aumentos de la zona de inicio (O2) mostrada en la Figura anterior. (c) Fotomicrografía en el modo de electrones retrodispersados (BSE) en la que se aprecia la ausencia de recubrimiento (AR) y productos de corrosión (PC). (d) Aparentes estricciones de fatiga (EF) encontradas en el recubrimiento cerca de la intercara substrato-recubrimiento, su ubicación está señalada en la Figura (b).**



**Figura IV.65. Vista lateral de la pared del recubrimiento correspondiente a la probeta de la Figura anterior. (a) y (b) No se observan grietas pero si defectos superficiales (DS). (c), (d) y (f) Detalles a mayor aumento de los defectos superficiales señalados en la Figura (a).**

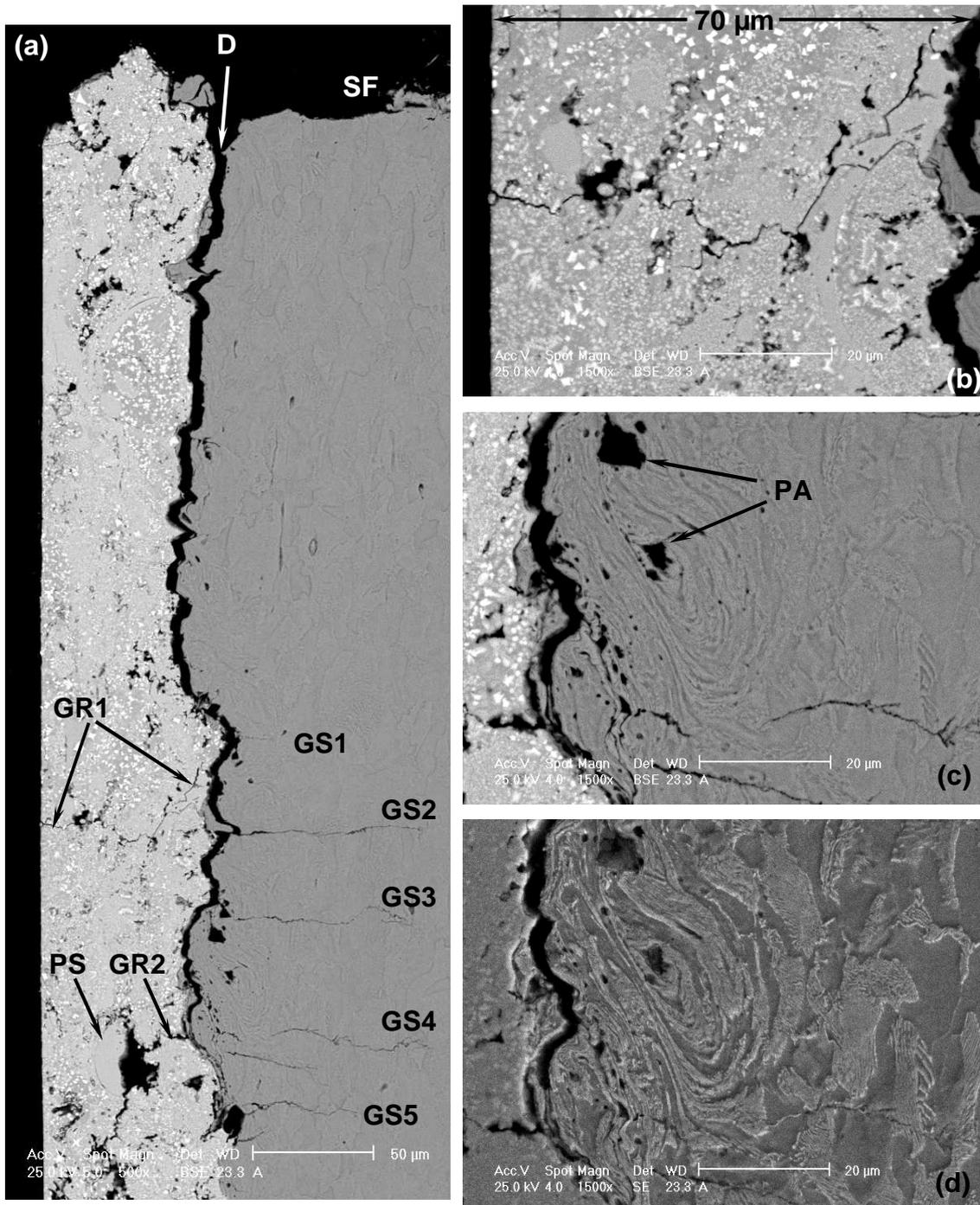
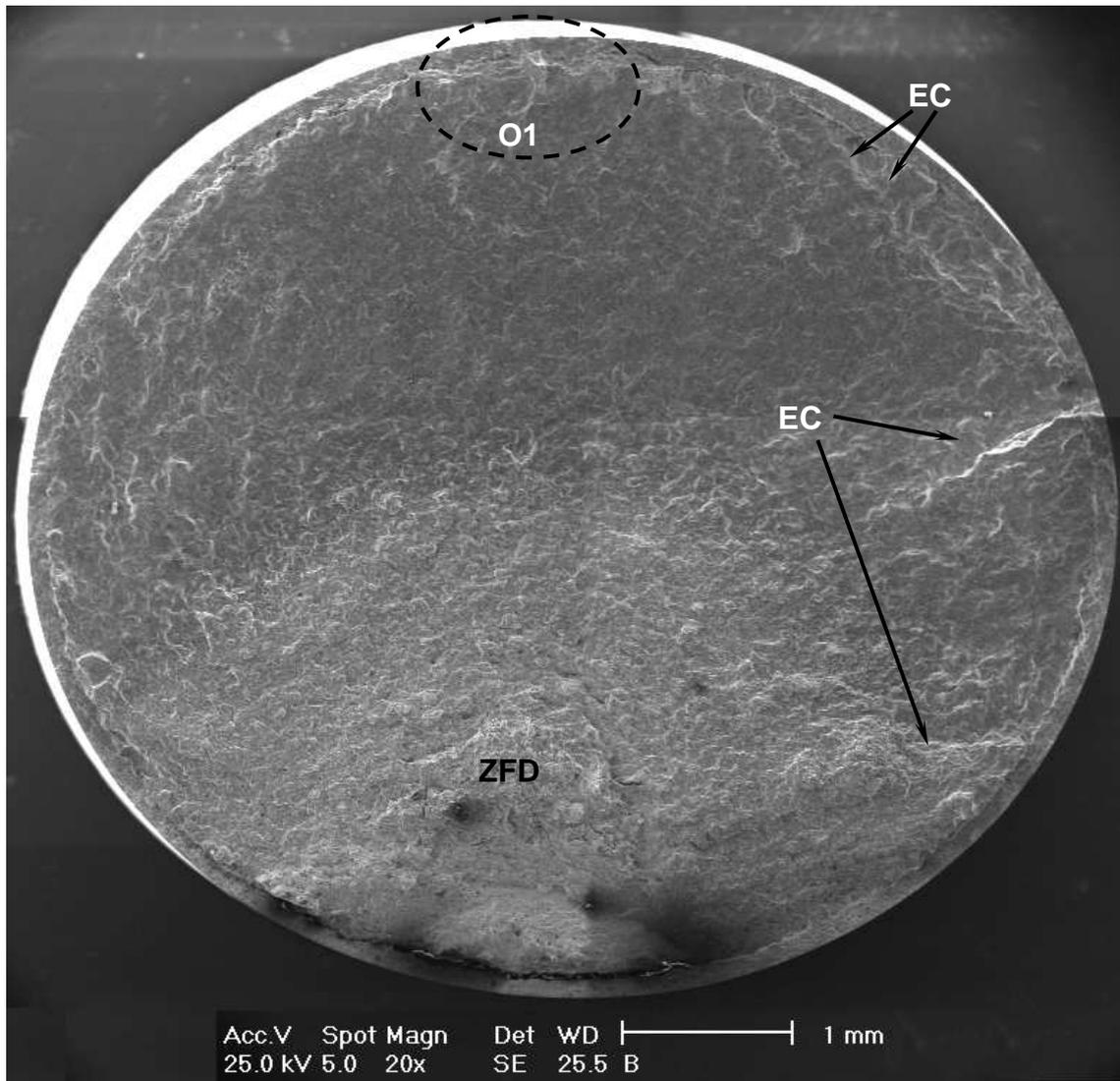


Figura IV.66. Fotomicrografías de la sección longitudinal de la probeta presentada en la Figura anterior. (a) Vista general en la que se muestran: delaminación significativa del recubrimiento (D), grietas en el depósito (GR), extenso agrietamiento del sustrato (GS) y presencia de partículas de alúmina embebidas en la superficie del sustrato el cual ha sido significativamente deformado durante el proceso de granallado. (b) Detalle del recubrimiento agrietado identificado como (GR1) en la Figura (a) con un espesor aproximado  $t = 70 \mu\text{m}$ . (c) y (d) Detalle de la zona adyacente a la intercara donde se propaga una grieta en el sustrato señalada como (GS3) en la Figura (a) mostrando la intercara agrietada, partículas de alúmina (PA) y sustrato deformado una extensión aproximada de  $20 \mu\text{m}$ .



**Figura IV. 67.** Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1.  $\sigma_a = 250$  MPa y  $N_f = 3.369.200$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). Se aprecia una superficie de fractura más plana en comparación con la probeta ensayada a mayor esfuerzo alternante. La zona de fractura dúctil (ZFD) está desplazada hacia la periferia.

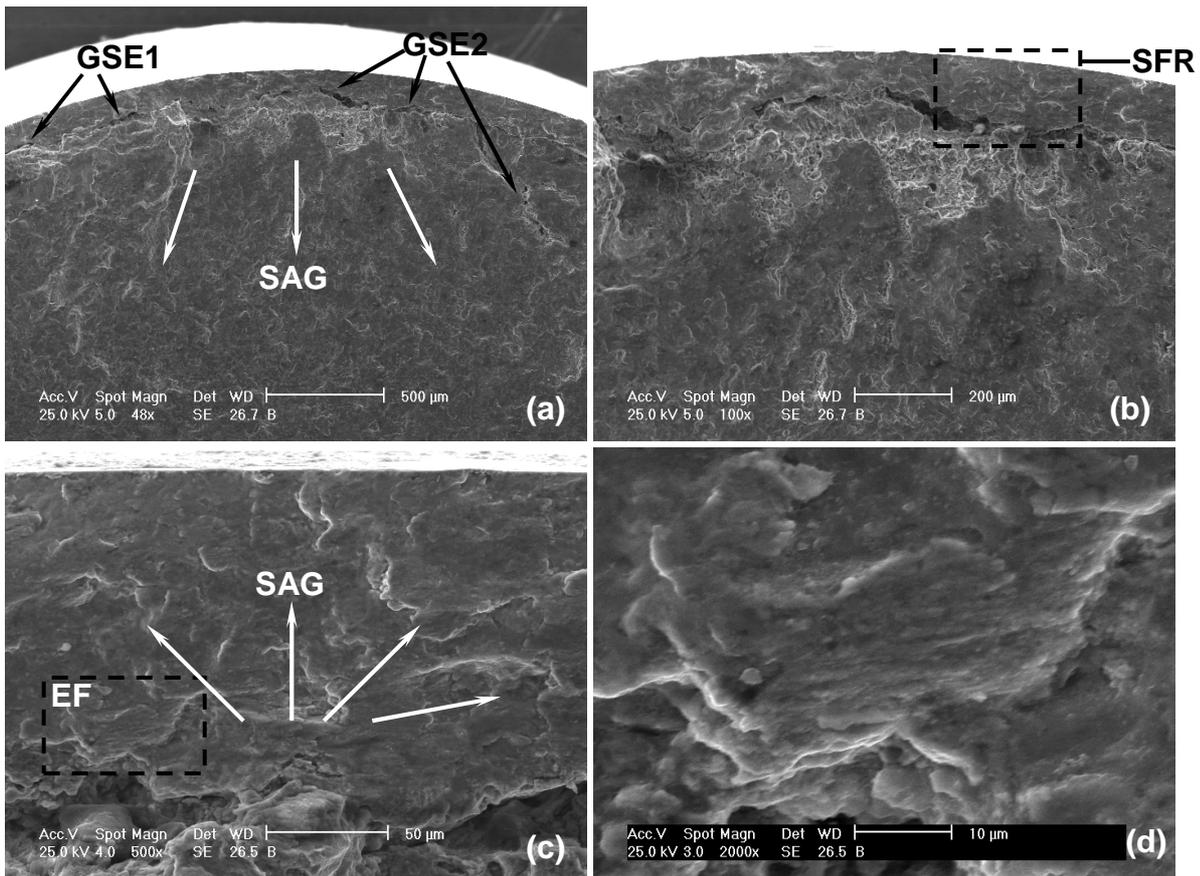


Figura IV.68. (a) Fotomicrografía que muestra un detalle de la periferia de la superficie de fractura tanto del recubrimiento como del sustrato indicada como (O) en la Figura anterior. Se observan marcas radiales que sugieren el sentido de avance de la grieta (SAG). También existe evidencia de grietas secundarias (GSE) en la intercara y el sustrato. (b) Detalle de la Figura (a) en la región señalada como (GSE2), (c) Detalle de la superficie fractura del recubrimiento (SFR) mostrada en la Figura (b), las flechas señalan el sentido de avance de la grieta a través del recubrimiento según lo sugieren las líneas de fractura (b). (d) Posibles estriaciones de fatiga encontradas en el recubrimiento, cerca de la intercara en la región (EF) de la Figura (c).

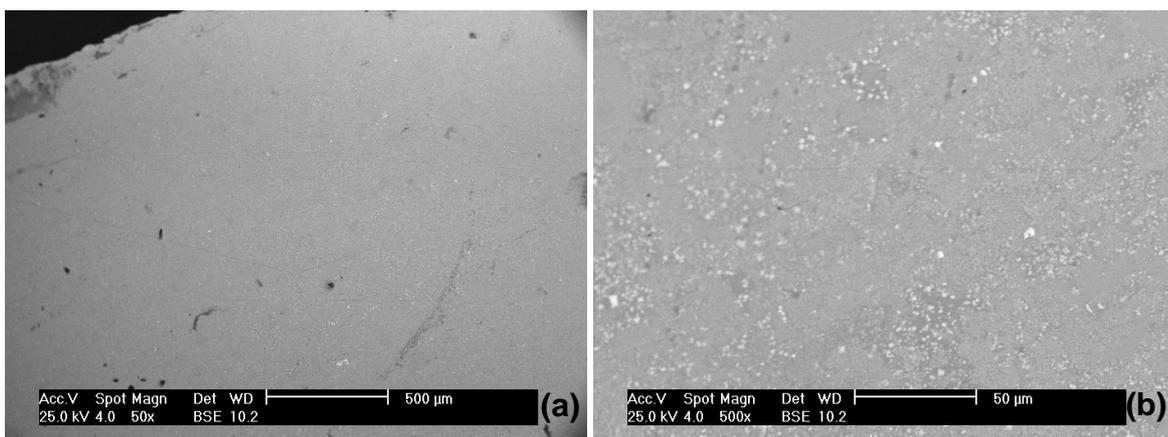
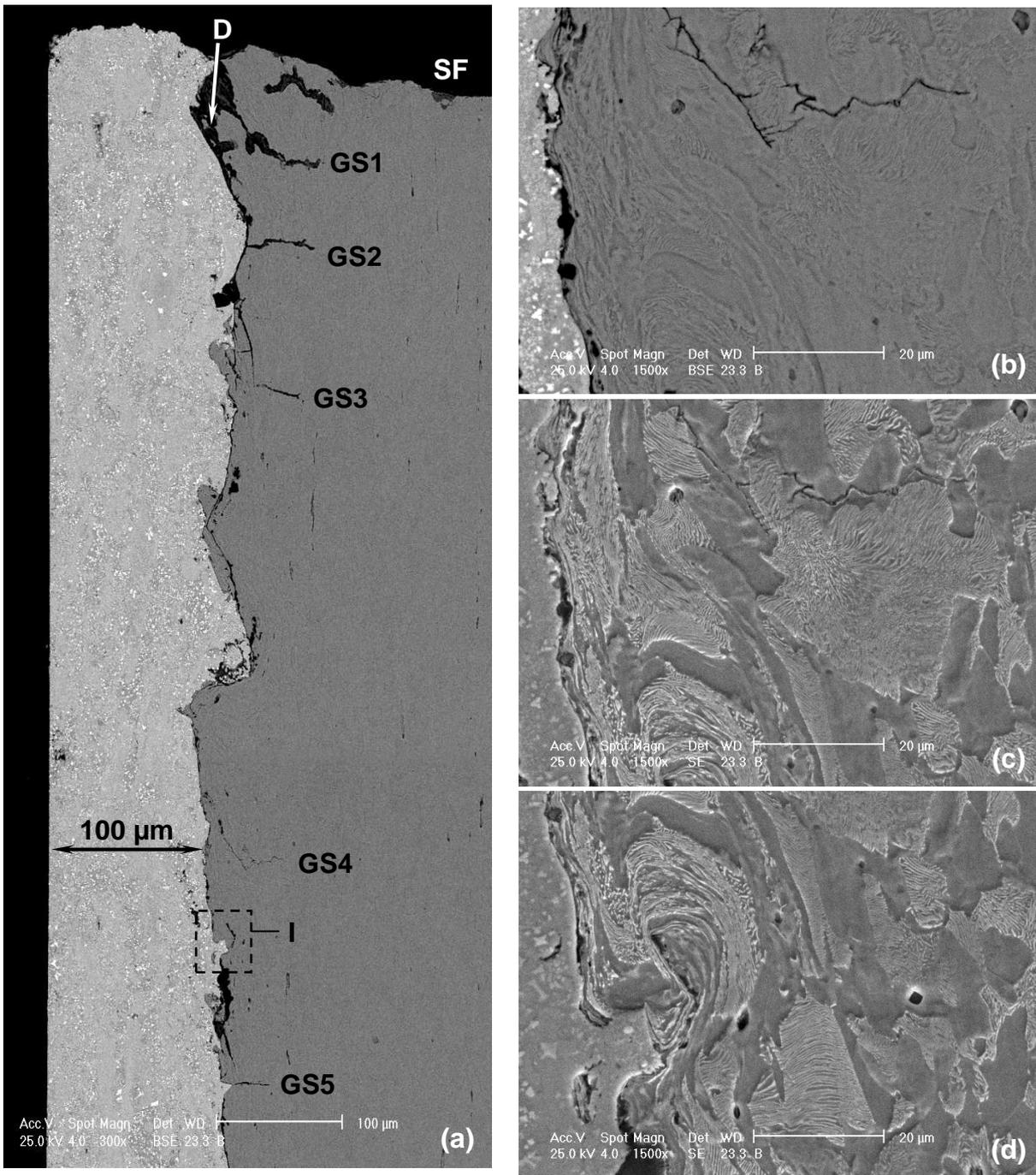
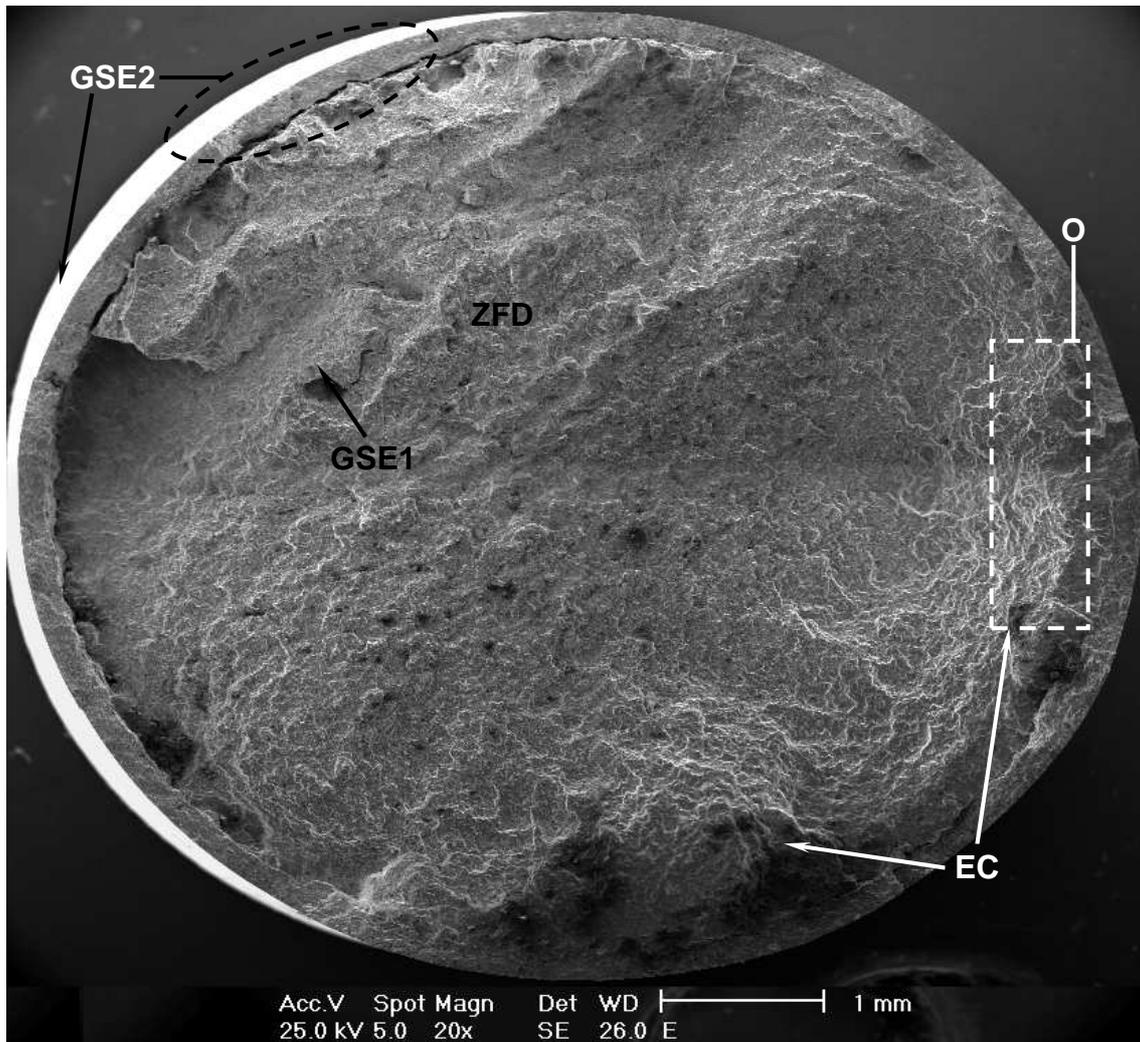


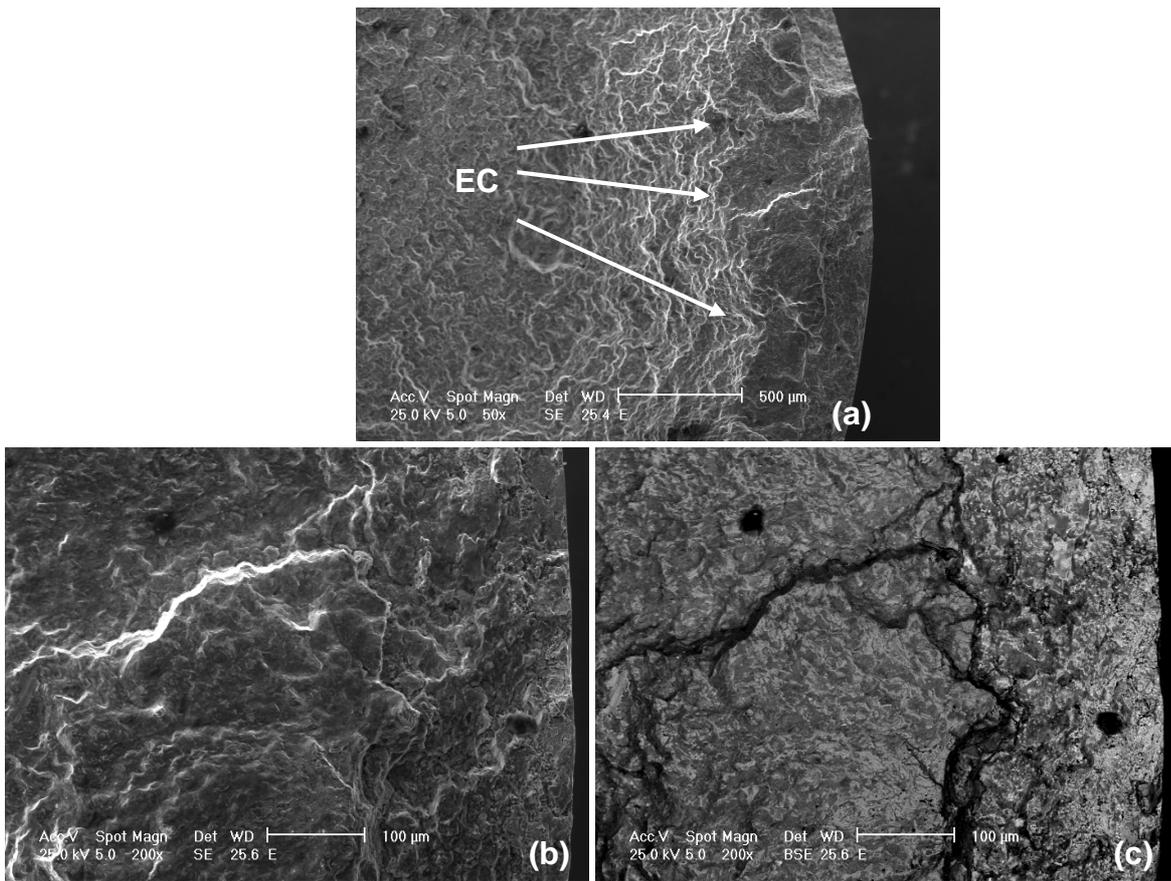
Figura IV.69. (a) y (b) Pared lateral del recubrimiento correspondiente a la probeta mostrada en la Figura IV.67 y 68. El recubrimiento ha conservado su integridad.



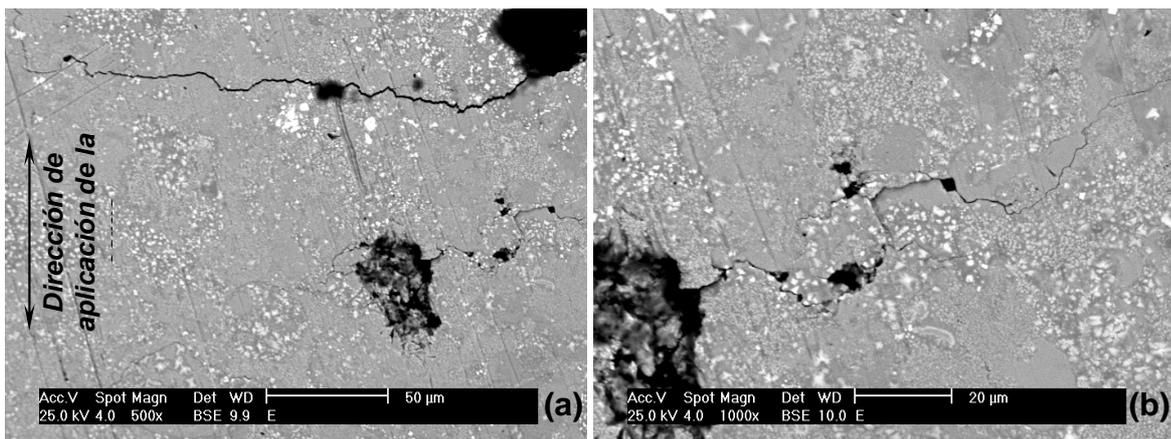
**Figura IV.70. (a) Vista general de un corte longitudinal correspondiente a la probeta mostrada en las Figuras IV.67-69. Existen múltiples grietas primarias en el sustrato (GS) originadas en la intercara aguda e irregular la cual presenta partículas de alúmina. También ocurre delaminación parcial del depósito (D). (b) y (c) Detalles de la intercara y la grieta identificada como (GS4) en la Figura (a). (d) Detalle de la intercara indicada como (I) en la Figura (a), sustrato deformado en una extensión aproximada de 20 μm.**



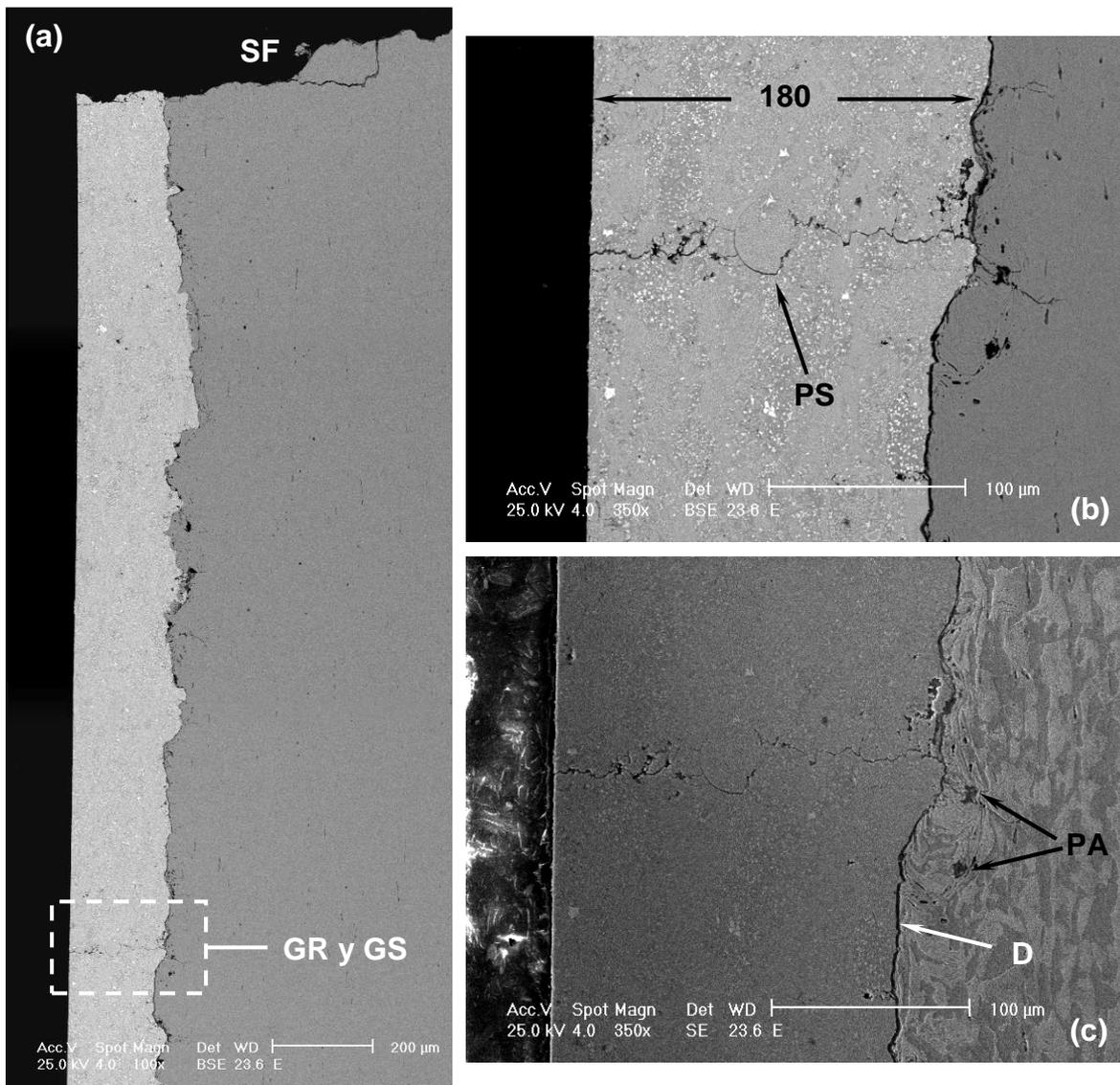
**Figura IV. 71. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR2.  $\sigma_a = 420$  MPa,  $N_f = 335.000$ . Se observan múltiples inicios de grieta (O), escalones de clivaje (EC), una zona de fractura dúctil (ZFD) ubicada relativamente hacia el centro de la probeta y grietas secundarias tanto en el sustrato (GSE1) como a lo largo de la intercara sustrato-recubrimiento (GSE2).**



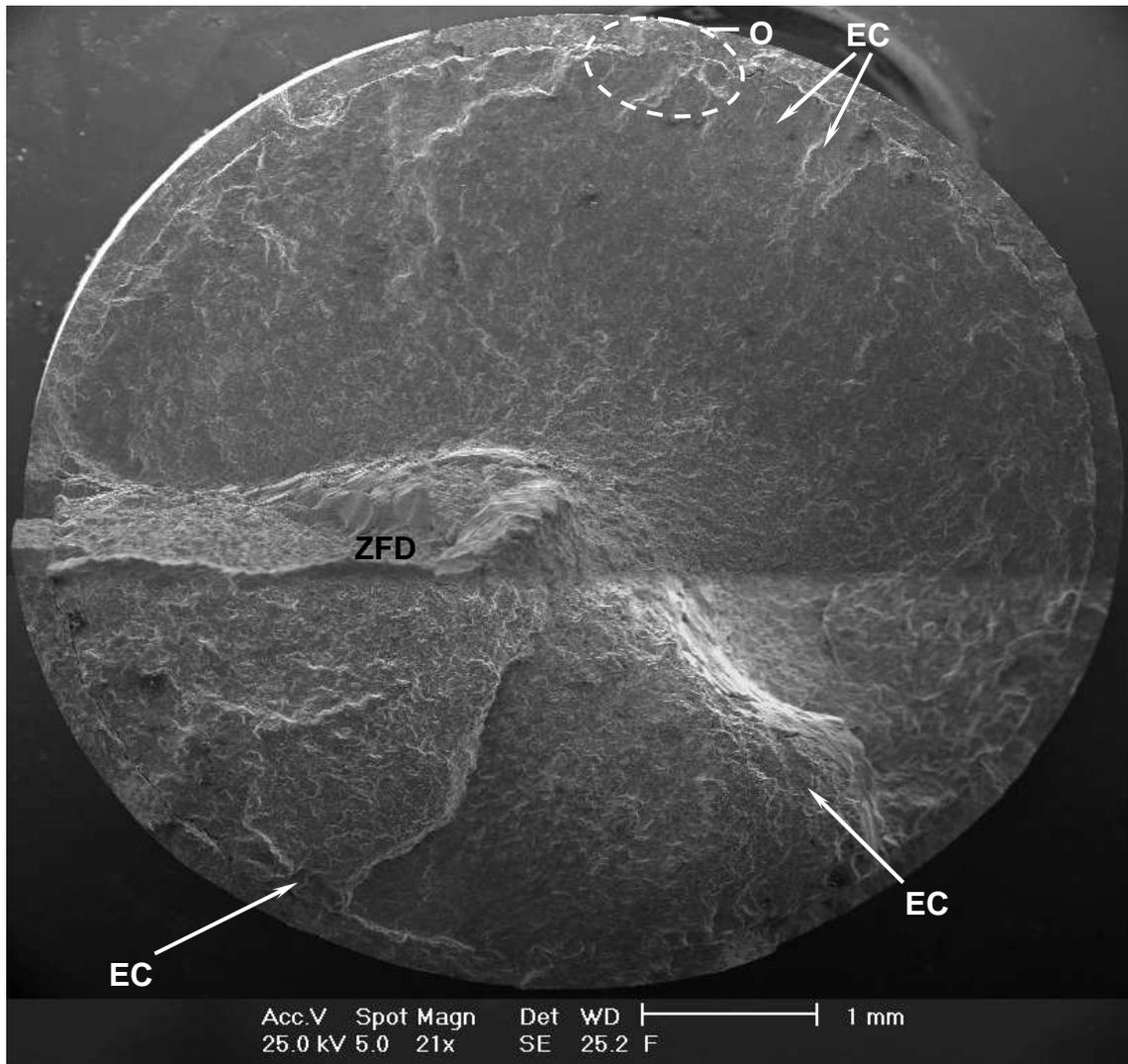
**Figura IV.72. (a) Fotomicrografías que muestra un detalle de la periferia de la superficie de fractura (O) mostrada en la Figura IV.71. Se observan varios escalones de clivaje (EC) en una región reducida. (b) y (c) Mayor aumento de un escalón de clivaje y algunas líneas de fractura presentes en el recubrimiento.**



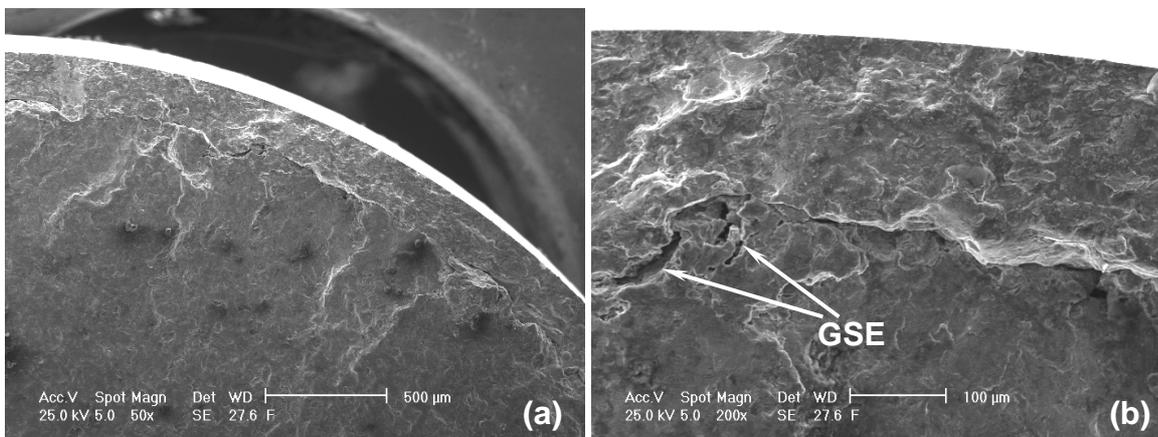
**Figura IV.73. (a) y (b) Pared lateral del recubrimiento de la probeta estudiada en las Figuras IV.71 y 72. La grieta se propaga circunferencialmente a través de defectos superficiales, la matriz de Ni y las regiones ricas en partículas de segunda fase.**



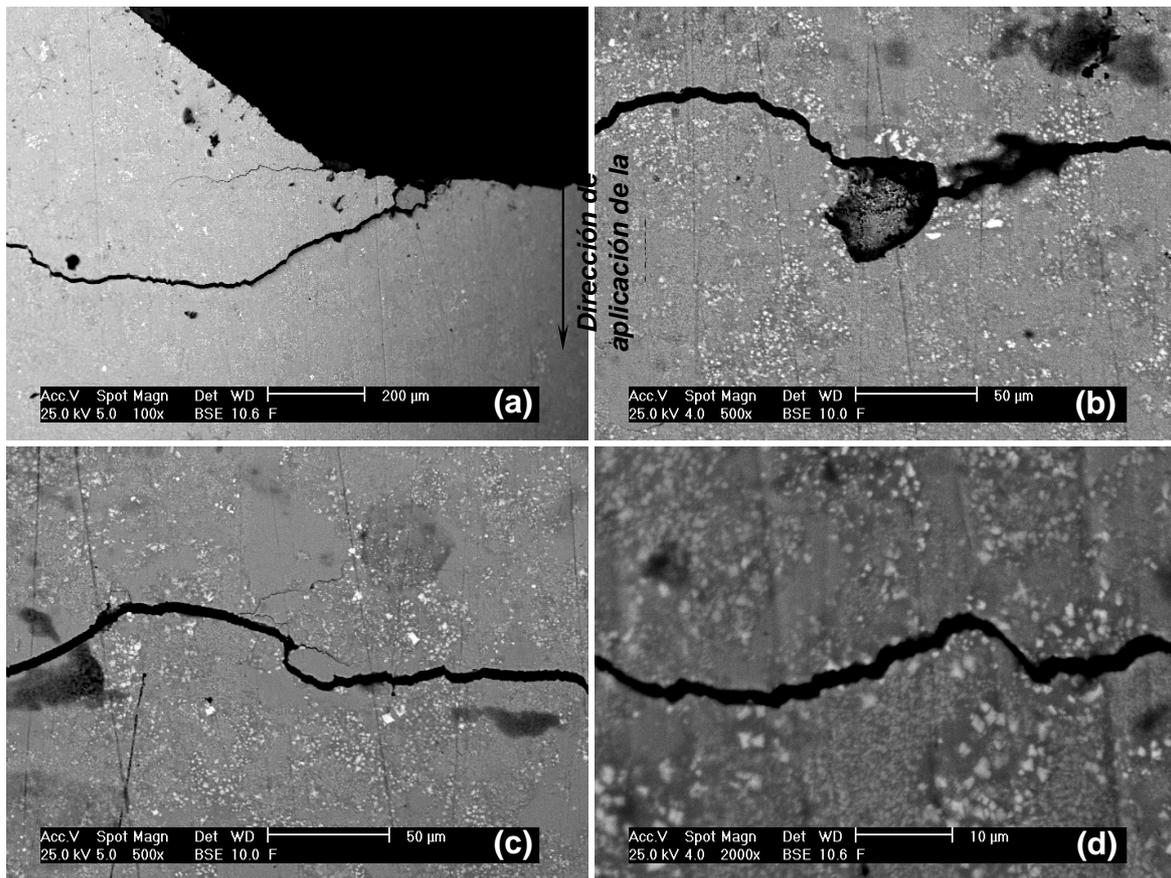
**Figura IV.74. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la condición DR2 ensayada al mayor esfuerzo alternante, en la que aparentemente no existe delaminación. Las fotomicrografías (b) y (c) son un detalle de la región demarcada en la Figura (a) como (GR y GS). En esta zona se observa una grieta que avanza a través de una partícula no fundida (PS), la intercara se encuentra relativamente delaminada (D) y las grietas en el material base están cerca de las partículas de alúmina alojadas subsuperficialmente.**



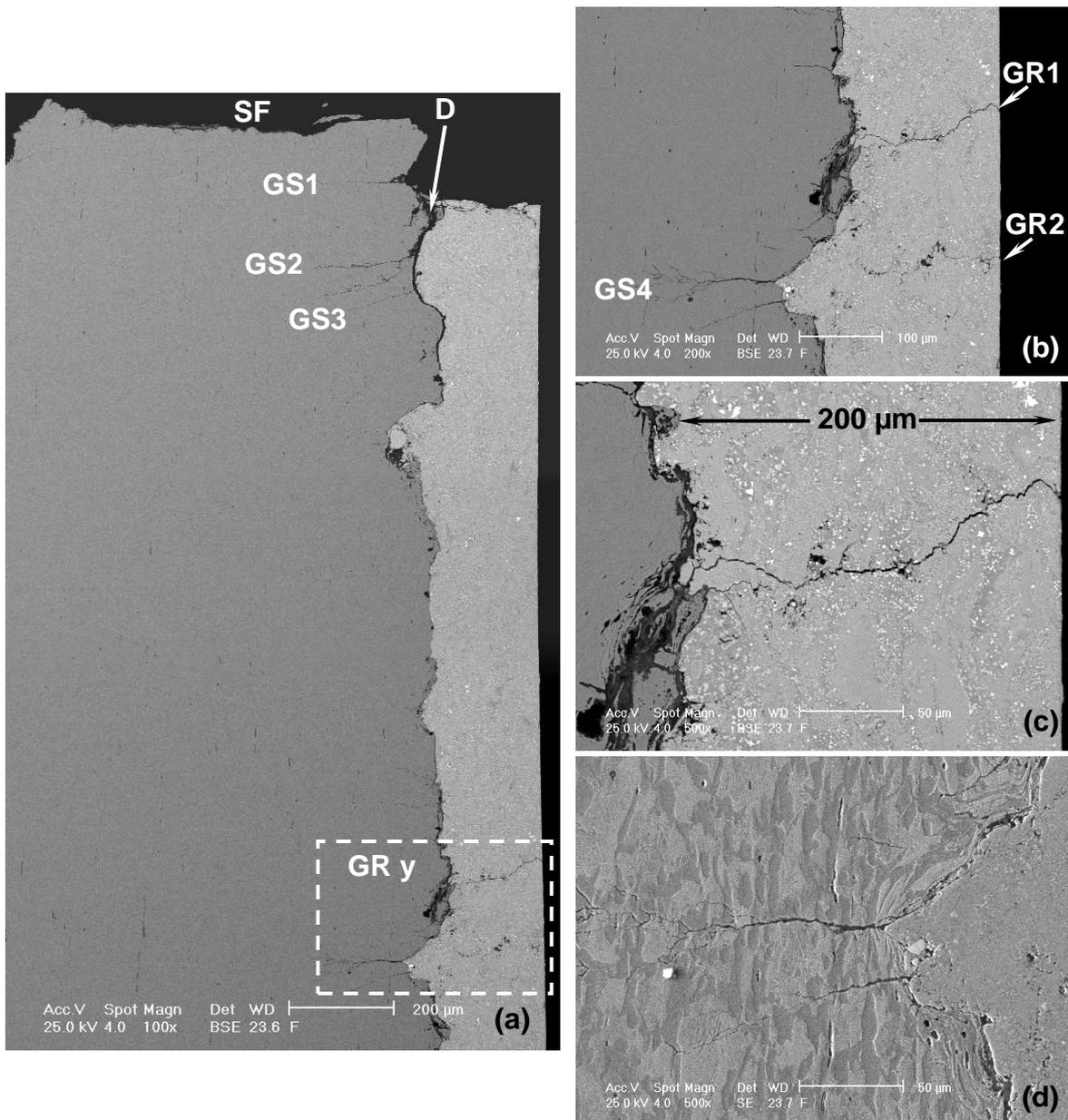
**Figura IV. 75.** Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR2.  $\sigma_a = 250$  MPa,  $N_f = 2.595.200$ . Se observan múltiples escalones de clivaje, una superficie relativamente lisa y la zona de fractura dúctil (ZFD). La región señalada con la letra (O) corresponde a uno de los posibles inicios de grieta.



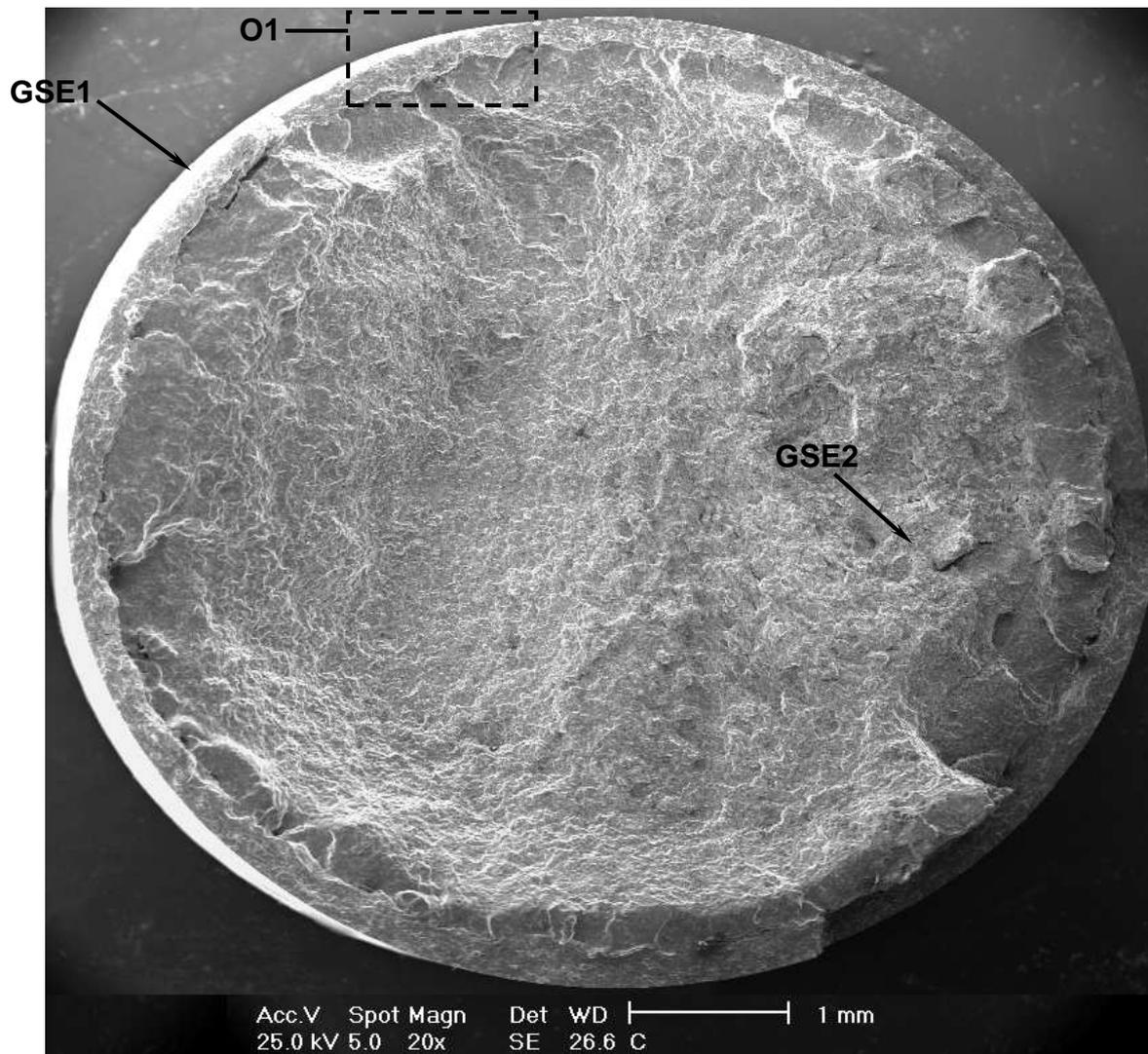
**Figura IV.76.** (a) y (b) Fotomicrografías que muestran en detalle la zona indicada con la letra (O) en la Figura anterior. Se encuentran varios escalones de clivaje y grietas secundarias (GSE).



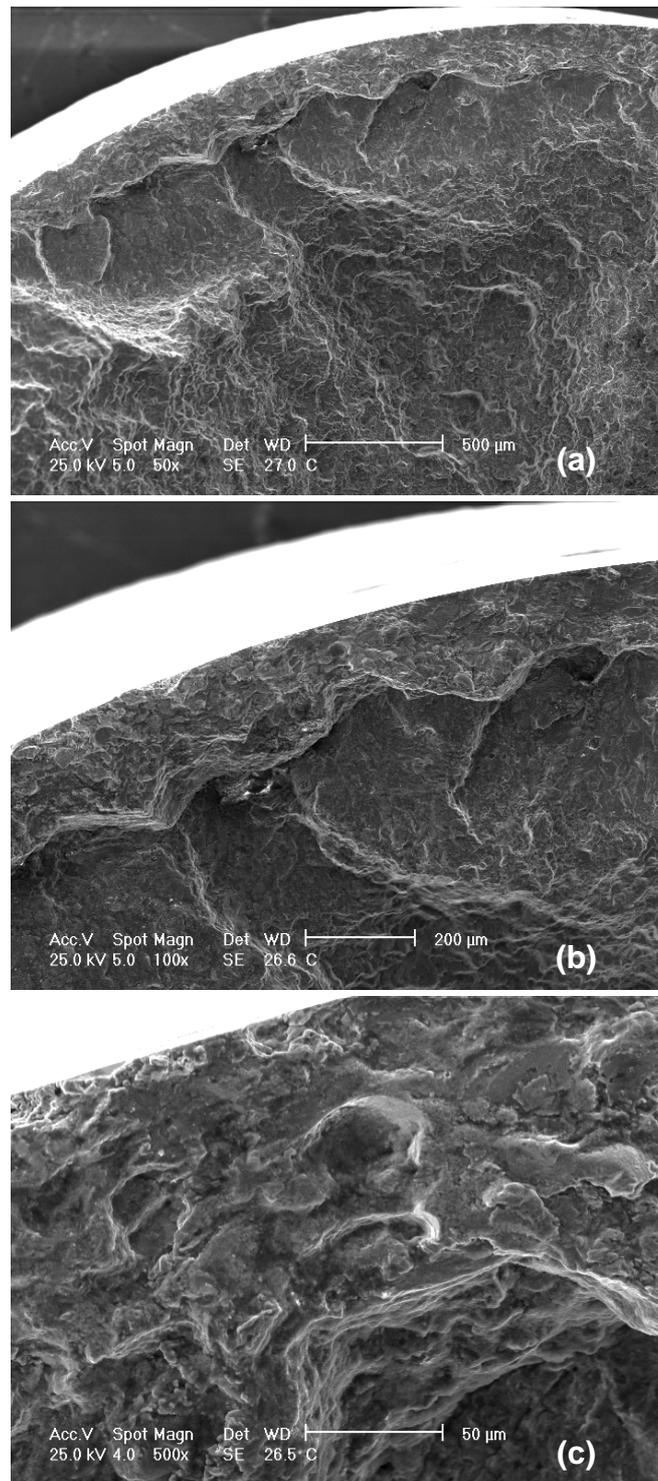
**Figura IV.77. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la DR2 y ensayado al mayor esfuerzo alternante. (a) Se presentan dos grietas circunferenciales. (b) El defecto superficial pudiera asociarse a una partícula no fundida que se ha desprendido por el avance de la grieta. (c) y (d) Se aprecia que la grieta superficial avanza de manera tortuosa por la matriz de Ni y a través de las regiones ricas en partículas de segunda fase.**



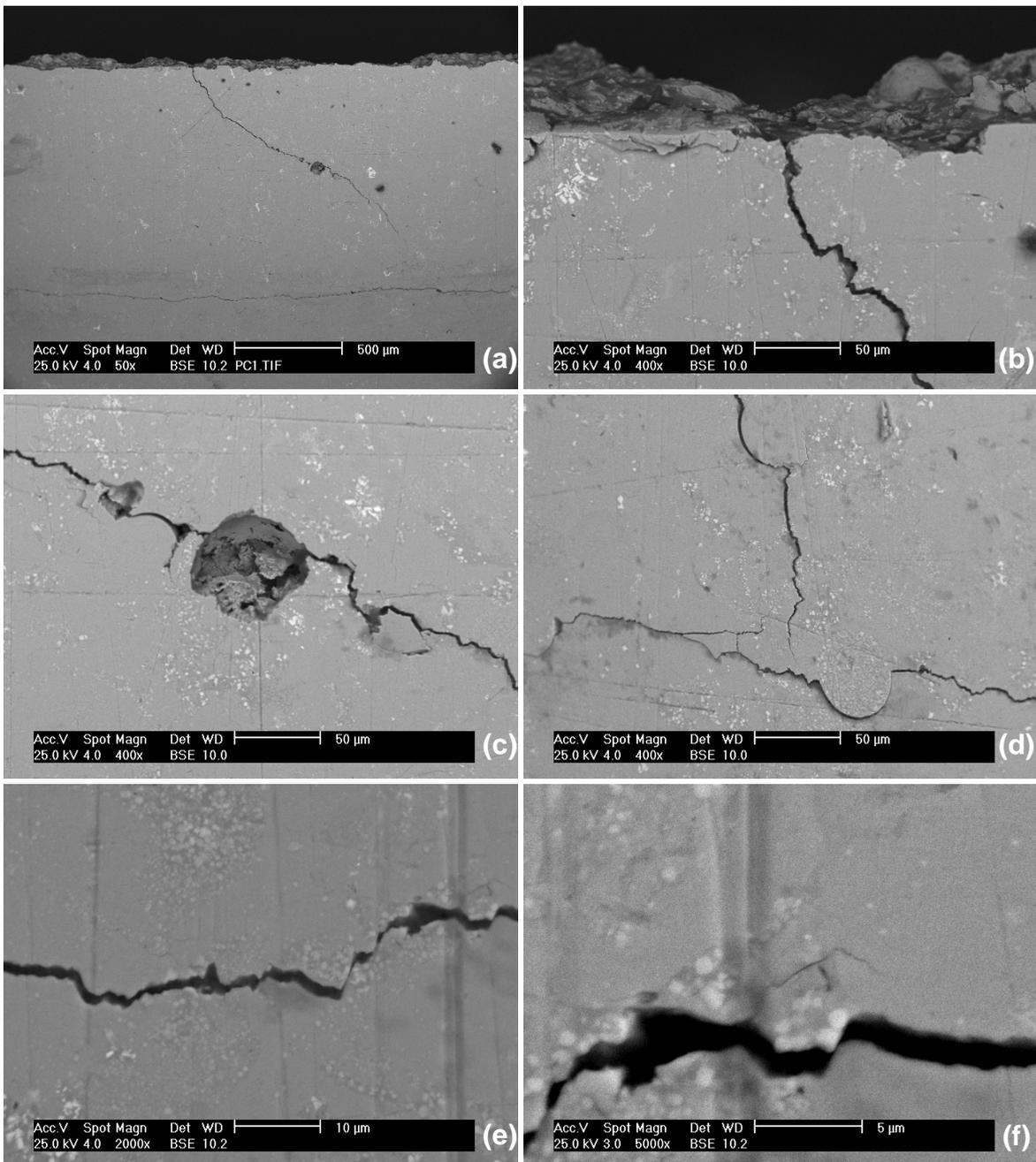
**Figura IV.78. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la condición DR2 ensayada al menor esfuerzo alternante, en la que se aprecia delaminación parcial (D) y varias grietas en el sustrato. La fotomicrografía (b) corresponde a un detalle de la zona (GR y GS) señalada en la Figura (a) en la que se aprecian dos grietas en el depósito y una grieta superficial. (c) Vista a mayor aumento de la grieta (GR1) identificada en la Figura (b), también se aprecia la intercara delaminada y corroída por la solución salina. (d) Grietas ramificadas en el metal base (GS4) las cuales emanan de una intercara aguda. Estas grietas se encuentran casi alineadas con la grieta (GR2).**



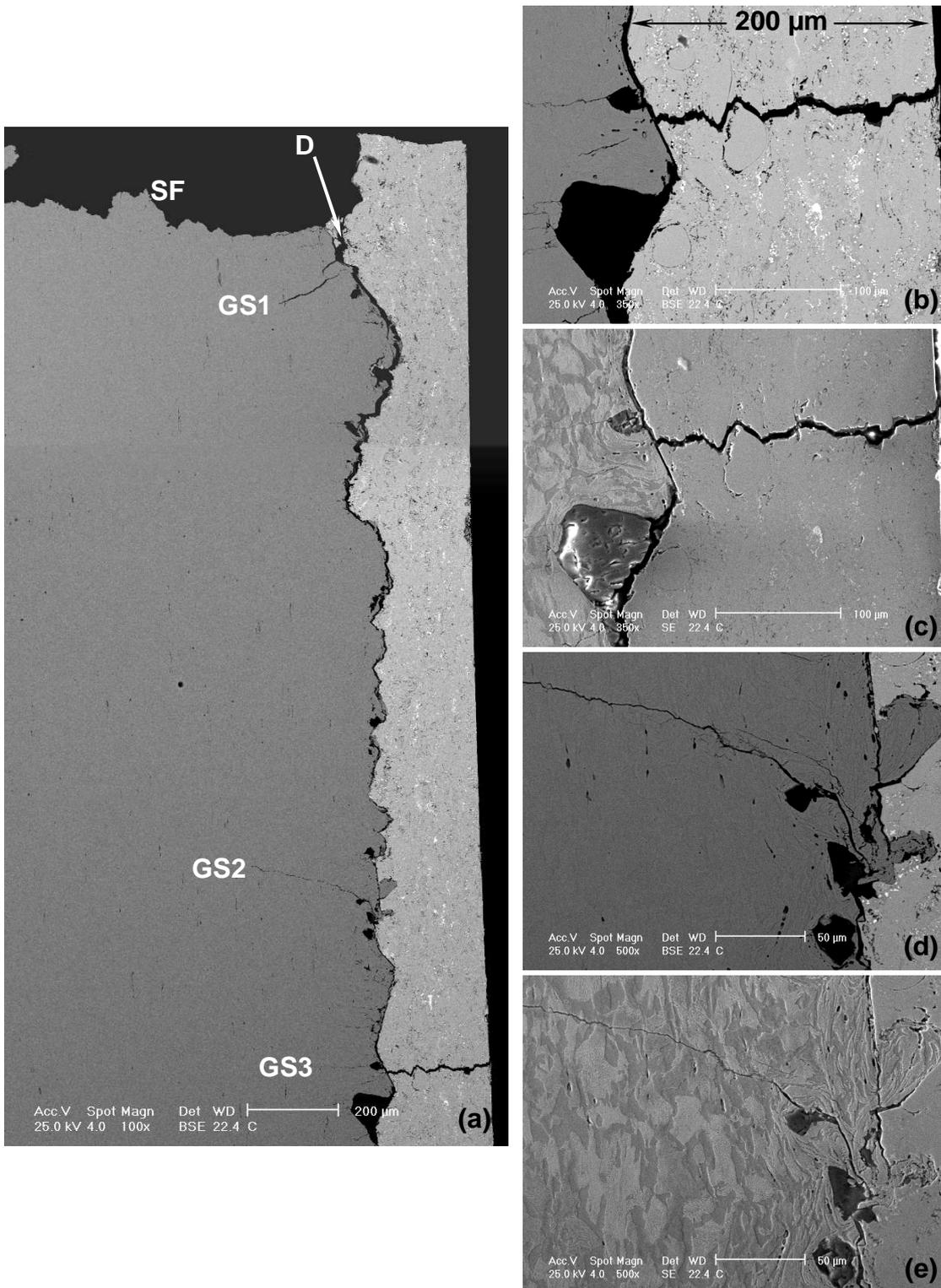
**Figura IV. 79. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3.  $\sigma_a = 420$  MPa,  $N_f = 397.700$ . Se observan varios escalones de clivaje y múltiples inicios de grieta que han avanzado una extensión reducida de la sección transversal. La zona de fractura dúctil (ZFD) se ubica hacia el centro de la probeta. También se observan grietas secundarias en la intercara y en el sustrato mismo.**



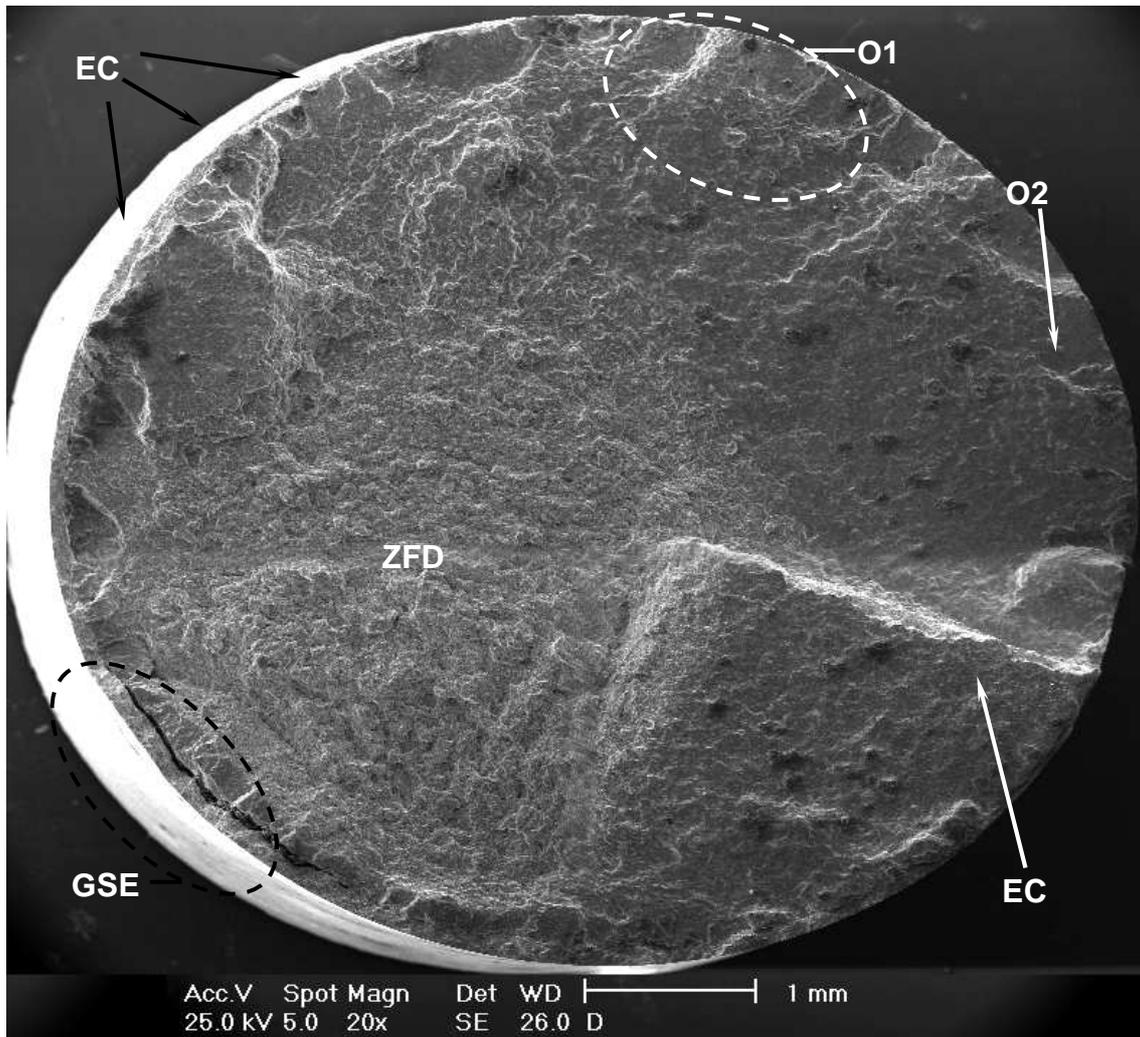
**Figura IV.80. (a) Fotomicrografía que muestran la región señalada en la Figura anterior como (O1) en la que se pueden observar claramente múltiples inicios de grietas y escalones de clivaje. (b) y (c) Detalles de la superficie de fractura del recubrimiento encontrándose partículas sin fundir.**



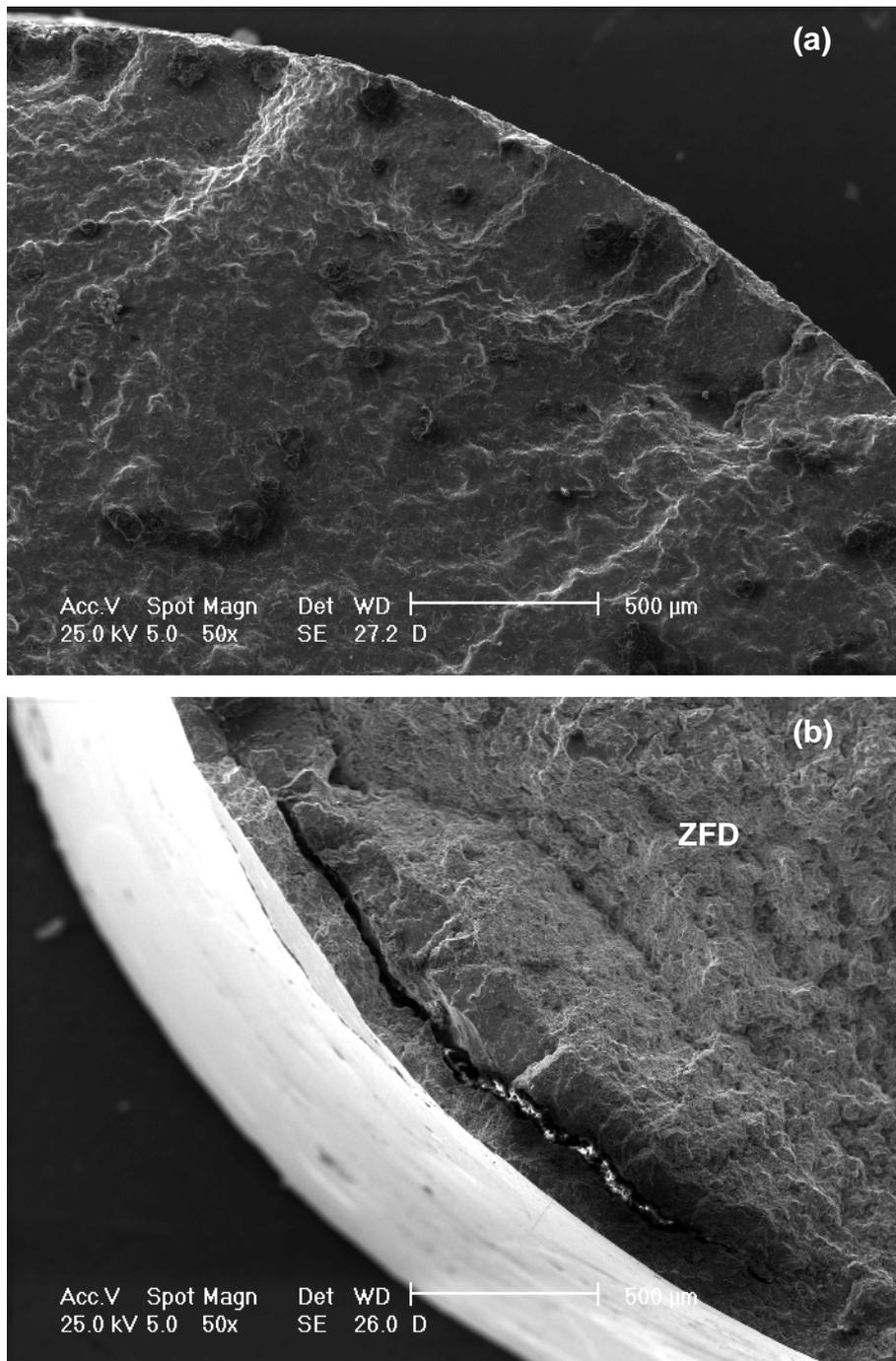
**Figura IV.81. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la máxima distancia de rociado y ensayado al mayor esfuerzo alternante. (a) y (b) Vistas generales de la pared del recubrimiento agrietada tanto longitudinal como circunferencialmente. (c) y (d) Avance de la grieta a través de defectos superficiales y partículas no fundidas. (e) y (f) Detalles mostrando el avance de la grieta a través de la matriz de Ni y partículas de segunda fase.**



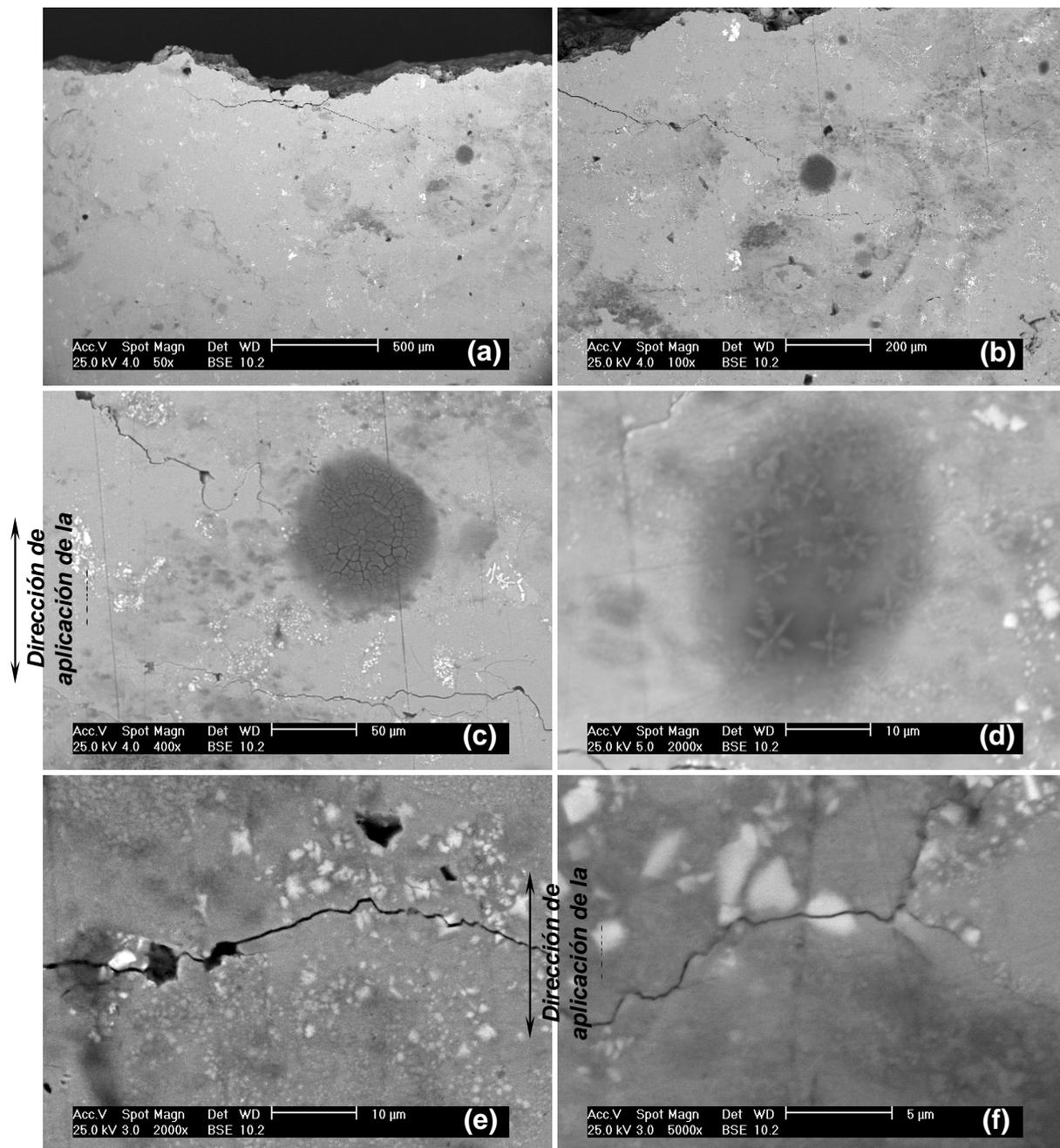
**Figura IV.82. Fotomicrografías correspondientes a una sección longitudinal de la condición presentada en la Figura IV.79. (a) Vista general mostrando el recubrimiento delaminado y agrietado. (b) y (c) Presencia de partículas no fundidas y de partículas de alúmina en la intercara. (d) y (e) Detalle de la intercara, se aprecia lo agresivo del proceso de granallado al arrastrar hacia fuera parte del sustrato y alojar sub-superficialmente las partículas de alúmina.**



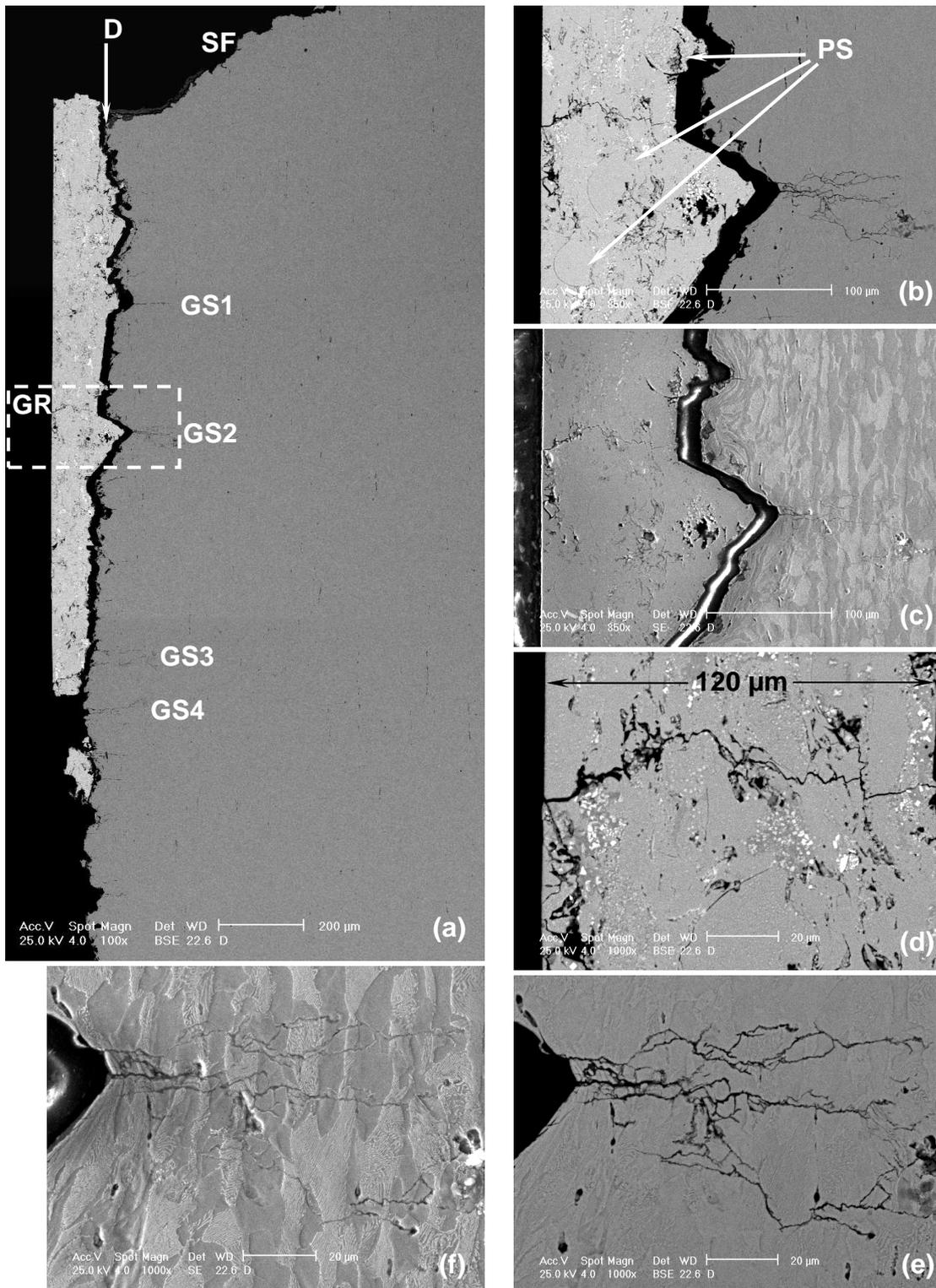
**Figura IV. 83.** Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3.  $\sigma_a = 250$  MPa,  $N_f = 2.323.500$ . Se observan múltiples escalones de clivaje (EC), inicios de grietas (O), grietas secundarias (GSE) y zona de fractura de fractura dúctil (ZFD) ubicada en el III cuadrante.



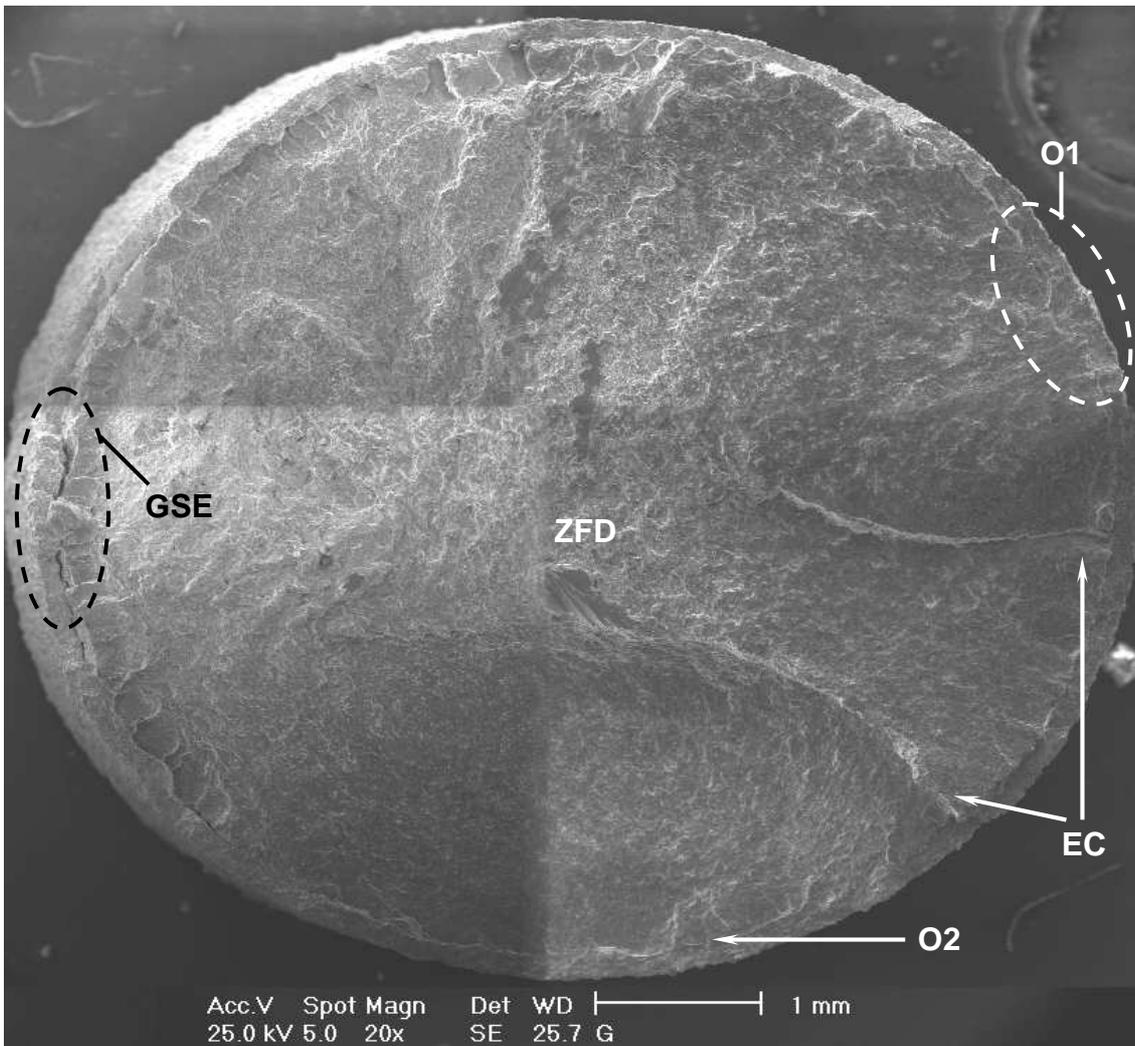
**Figura IV.84. (a) Fotomicrografía que muestra los detalles de la periferia de la superficie de fractura presentada en la Figura IV.83 como (O1), donde las grietas se han iniciado directamente en la superficie del metal base debido a la ausencia del recubrimiento. Se observan marcas radiales que sugieren el sentido de propagación de las grietas y varios escalones de clivaje. (b) Detalle de la zona identificada como (GSE) en la Figura IV.83, donde se puede observar el recubrimiento parcialmente delaminado del sustrato y una grieta circunferencial en la pared lateral del depósito.**



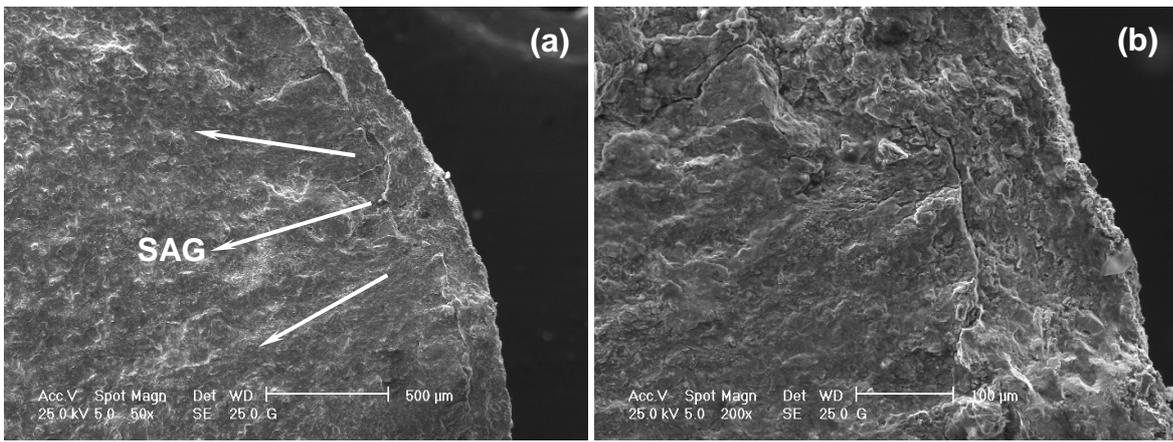
**Figura IV.85. Vistas laterales del recubrimiento depositado a la máxima distancia de rociado y ensayado al menor esfuerzo alternante. (a) y (b) Vistas generales de la pared del recubrimiento agrietada. (c) y (d) Productos de corrosión con elevados contenidos de Fe (> 15% en peso). (e) y (f) Detalles mostrando el avance de la grieta a través de defectos superficiales y partículas de segunda fase.**



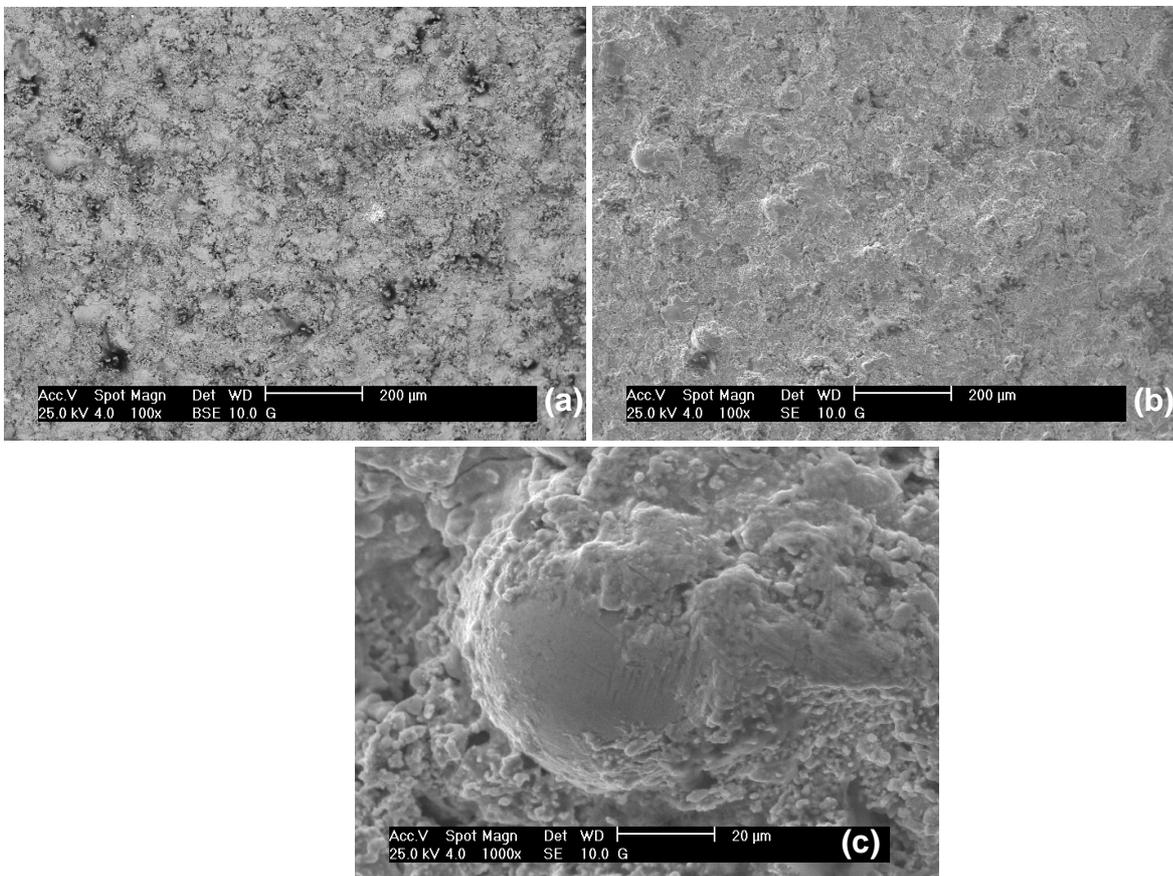
**Figura IV.86. Fotomicrografías de un corte longitudinal de la condición presentada en las Figuras 83-85. (a) Vista general con el recubrimiento ampliamente delaminado. (b) y (c) Agrietamiento a lo largo de la intercara y presencia de partículas sin fundir (PS). (d) Detalle del recubrimiento agrietado. (e) y (f) Detalle adyacente a la intercara mostrando una partícula de alúmina a partir de la cual emanan y crecen grietas ramificadas (en el material base) visiblemente asistidas por el líquido corrosivo.**



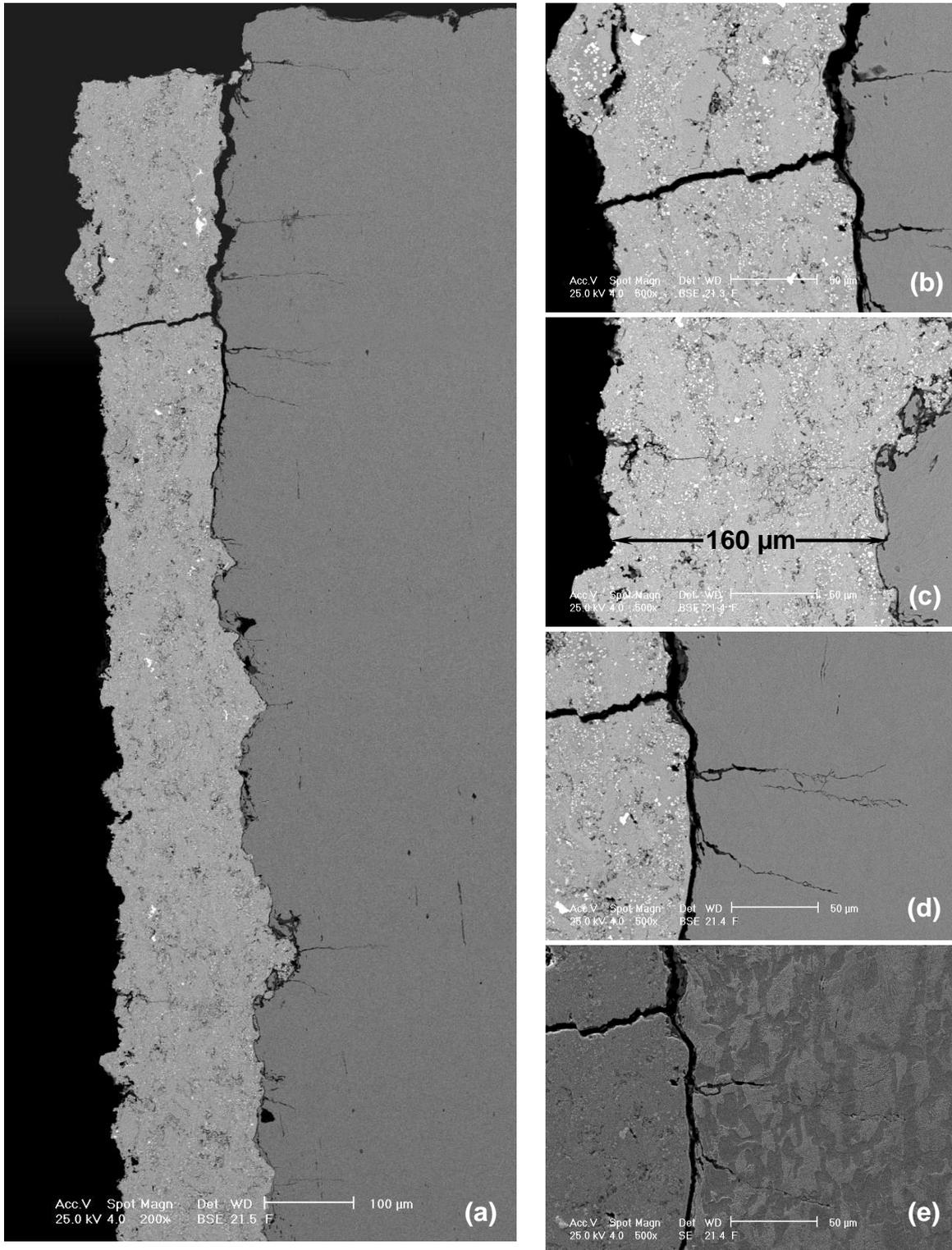
**Figura IV.87.** Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR1 en la condición de “depositada”.  $\sigma_a = 250$  MPa y  $N_f = 1.504.400$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE).



**Figura IV.88. (a) y (b) Detalles de la periferia correspondiente a la vista general de la Figura anterior en la región señalada con la letra (O). Las marcas radiales sugieren el punto de inicio y el sentido de avance de la grieta.**



**Figura IV.89. (a) y (b) Pared lateral de la probeta mostrada en la Figura anterior. Se observa lo irregular y rugosa de la superficie con algunas partículas sin fundir. (c) Detalle de una partícula sin fundir.**



**Figura IV.90. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la probeta analizada en las Figura 87-89. Se aprecia la delaminación parcial del recubrimiento al sustrato. (b) y (c) Detalle del recubrimiento agrietado. (d) y (e) Se aprecia en la intercara sustrato-recubrimiento una grieta secundaria y grietas en el recubrimiento muy cerca de las grietas presentes en el sustrato.**

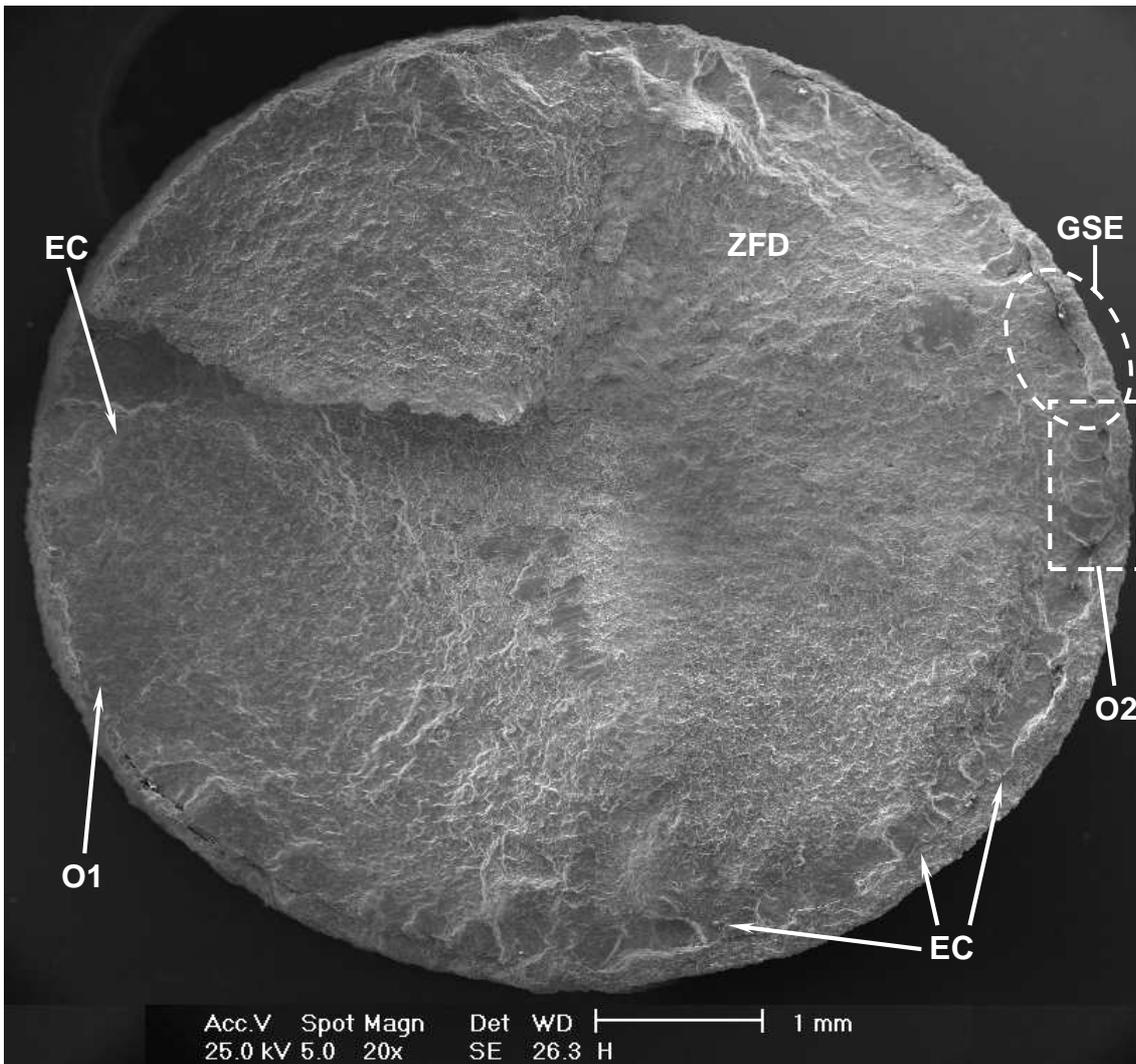
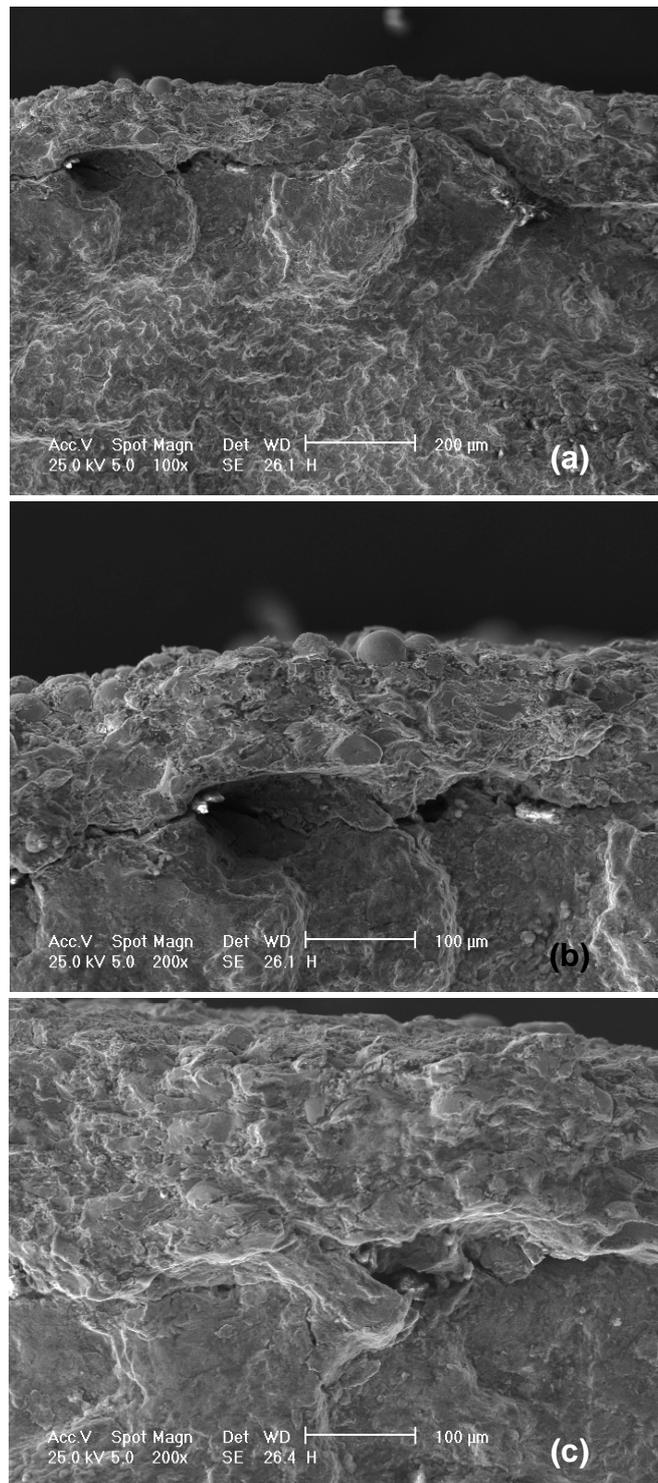
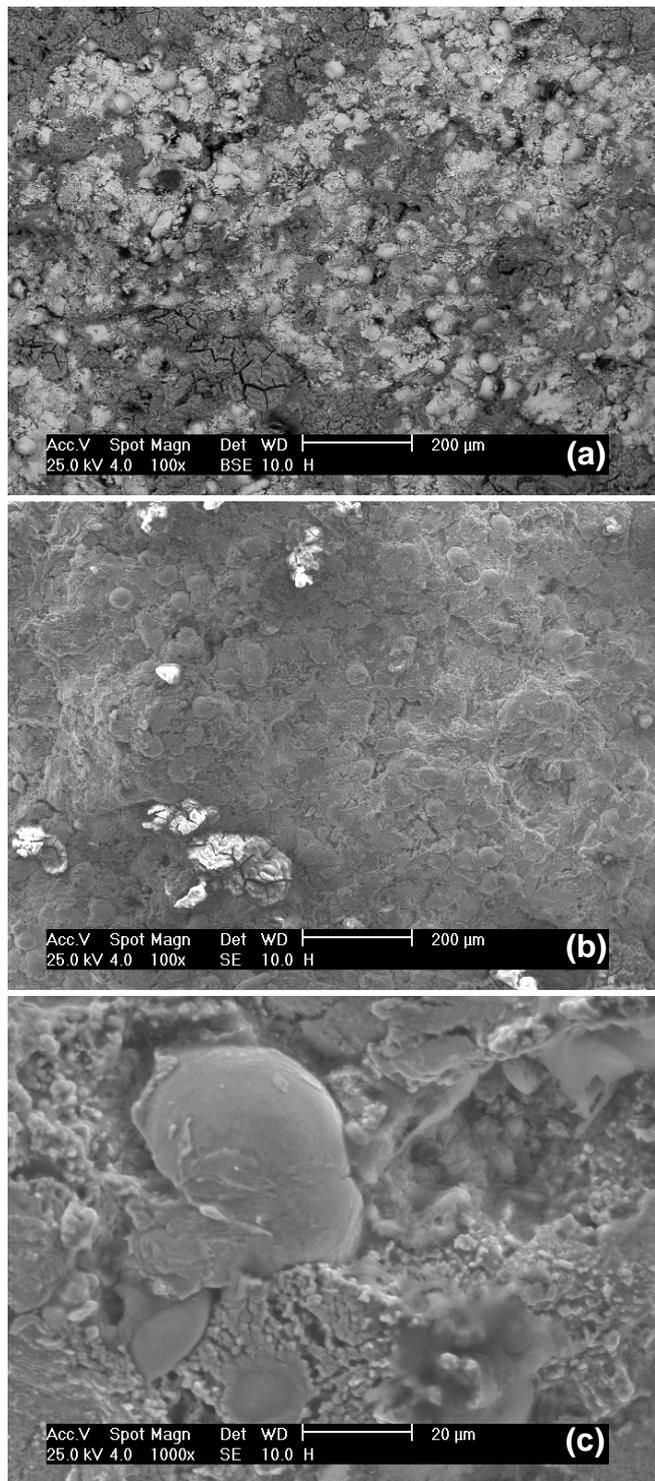


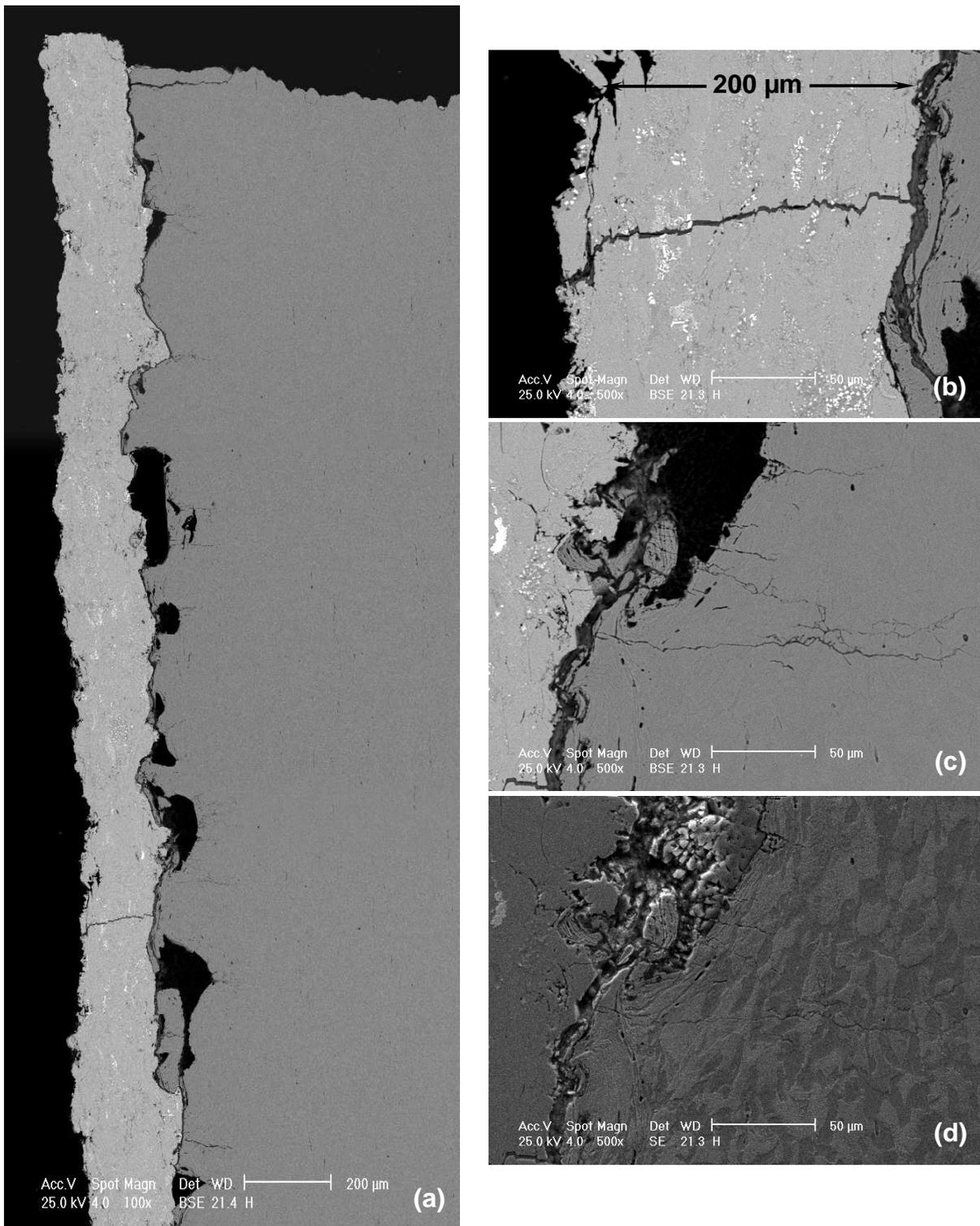
Figura IV.91. Fotomicrografía que muestra una vista general de la superficie de fractura del acero recubierto a una DR3 en la condición de “depositada”.  $\sigma_a = 250$  MPa y  $N_f = 2.191.700$ . Se observan múltiples inicios de grietas (O) entre los escalones de clivaje (EC). También se indica la zona de fractura dúctil (ZFD) y grietas secundarias a lo largo de la intercara substrato-recubrimiento (GSE).



**Figura IV.92. (a) Detalle de la zona (O2) en la Figura anterior, mostrando un posible inicio de grieta en la intercara. (b) y (c) Detalle de la Figura (a) en la que se puede observar como aparentemente la grieta principal avanzó en el recubrimiento a través de las partículas no fundidas.**



**Figura IV.93. (a), (b) y (c) Pared lateral de la probeta mostrada en la Figura anterior. Se observa lo irregular y rugosa de la superficie con mayor cantidad de partículas sin fundir en comparación a la condición DR1 presentada en la Figura IV.89.**



**Figura IV.94. (a) Vista general de la sección longitudinal correspondiente a la probeta analizada en las Figura 91-93. Se aprecia la delaminación parcial del recubrimiento al sustrato y partículas de alúmina de gran tamaño en la intercara. (b) Detalle del recubrimiento agrietado. (c) y (d) Se aprecia corroída la intercara sustrato-recubrimiento y agrietado el sustrato cerca de una partícula de alúmina.**

## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este Capítulo se analizarán las correlaciones existentes entre las condiciones de procesamiento, microestructura y propiedades mecánicas de los recubrimientos termorrociados por HVOF.

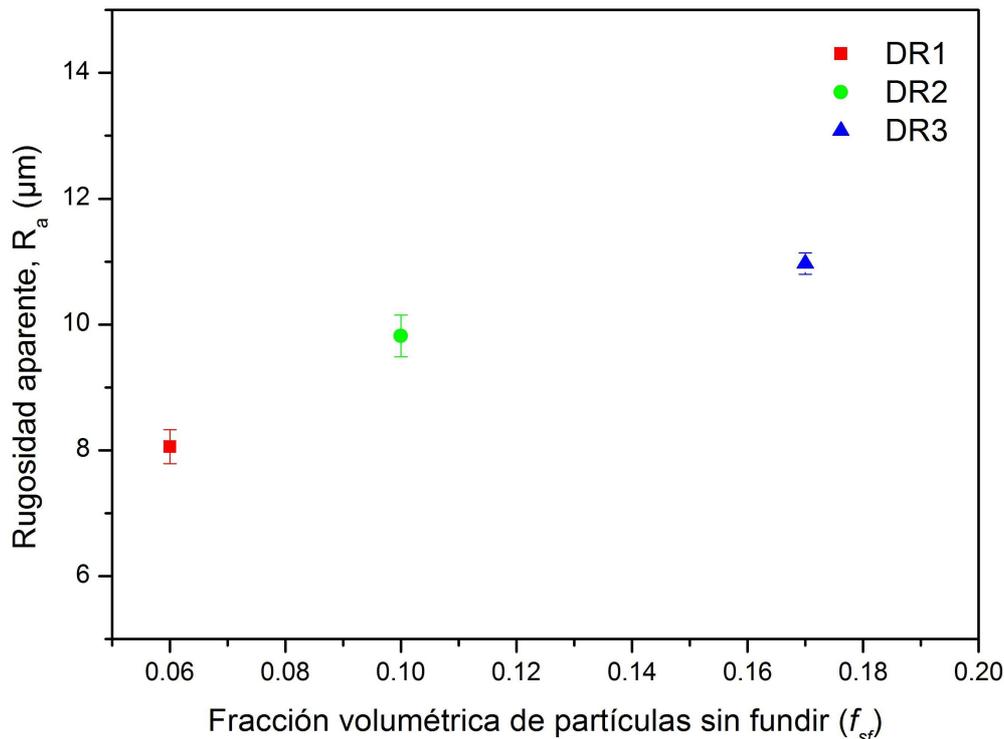
Uno de los principales aspectos evaluados en este Trabajo ha sido la identificación de la calidad de los recubrimientos de Colmonoy 88 en función de la modificación sistemática de uno de los parámetros de procesamiento durante la fabricación de los depósitos, el cual es la distancia de rociado. En este contexto, se entiende por calidad de los recubrimientos aquellas características microestructurales propias de los mismos en términos del tamaño, forma y distribución de las fases presentes en los depósitos, así como también de la cantidad de partículas sin fundir, porosidad aparente, contenido de oxígeno y presencia de grietas, las cuales finalmente se esperaría afecten en mayor o menor proporción las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Tal y como se presentó en el Capítulo de los Resultados Experimentales, el estudio realizado a través de perfilometría óptica sobre las muestras en forma de disco en condición de “depositadas” (Tablas IV.1 y 2) mostró que un aumento en la distancia de rociado produce condiciones superficiales claramente diferentes que se traducen en un aumento significativo de la rugosidad superficial de los recubrimientos, particularmente en lo que respecta a la rugosidad aparente, la cual aumentó en 22 y 36% para las condiciones de deposición DR2 y DR3 respectivamente, en comparación con la condición DR1.

Por otro lado, las fotomicrografías obtenidas por MEB sobre la superficie de las muestras en forma de disco en condición de “depositadas” (Figura IV.1(a), (b) y (c)) y en las probetas de fatiga recubiertas sin pulir, observadas en la pared lateral (Figuras IV.89(a) y (b) y 93(a) y (b)) mostraron algunos aspectos de fundamental importancia que permiten identificar la dependencia existente entre la distancia de rociado y la rugosidad superficial de las muestras en dicha condición.

Estas Figuras muestran claramente, en todas las condiciones de deposición, la presencia de partículas no fundidas, las cuales están presente en menor cantidad para la distancia de rociado menor y su aparición se hace marcadamente evidente para la distancia de rociado mayor, siendo la fracción volumétrica de las mismas para este último caso de aproximadamente de 0,17, es decir casi tres veces la reportada para la distancia de rociado menor (0,06). Por lo tanto, este resultado es indicativo del hecho que un incremento en la distancia de rociado desde 380 hasta 470 mm es capaz de promover una importante disminución de la temperatura de las partículas en vuelo, fuera de la pistola de termorrociado. Este hecho da lugar a que dichas partículas lleguen al substrato con una menor energía térmica, por lo que su capacidad para deformarse plásticamente y por ende para

aplanarse y extenderse al impactar sobre la superficie del sustrato, así como sobre las capas sucesivas del mismo depósito, disminuye notablemente ocasionando una mayor rugosidad aparente en la superficie (Figura V.1).



**Figura V.1. Rugosidad aparente en función de la fracción volumétrica de partículas sin fundir para las diferentes distancias de rociado. Nótese que a mayor distancia de rociado mayor es la fracción volumétrica de partículas sin fundir y mayor la rugosidad aparente de las muestras recubiertas en condición de “depositadas”.**

Asimismo, esta afirmación está soportada con otra de las características superficiales observadas de manera cualitativa en la Figura IV.1 en cuanto a que el incremento en la fracción volumétrica de las partículas no fundidas, aparentemente se produce a expensas de un decremento en la aparición de regiones con contraste más claro y forma más plana, las cuales pudieran estar asociadas con aquellas partículas que han logrado alcanzar la superficie en un estado fundido o semi-fundido, de manera tal que al impactar han podido deformarse lo suficientemente como para adquirir una morfología de tipo “salpicadura”.

Adicionalmente, es importante aclarar que el término “partículas no fundidas” o “partículas sin fundir” que se emplea en este contexto, se refiere a aquellas partículas proyectadas que efectivamente no fueron fundidas por los gases de combustión, o partículas que abandonan la pistola en estado fundido o semi-fundido pero que en su trayectoria hacia el sustrato se han enfriado y resolidificado, formando parte del recubrimiento con una apariencia no fundida.

Con relación al estudio microestructural efectuado sobre las muestras preparadas metalográficamente en ambas direcciones, es decir a lo largo de la superficie (SUP) (Figuras IV.4-

6) y a través del espesor del recubrimiento, es decir, en su sección transversal (ST) (Figuras IV.7-9), los resultados experimentales mostraron que a bajos aumentos los recubrimientos presentan una muy buena integridad en términos de contenido de porosidad, el cual para todos los casos fue inferior al 0,5%, así como se percibe la ausencia de laminillas o “stringers” de óxido entre las lamelas. Sin embargo, es importante destacar que la microestructura altamente orientada de las lamelas en la dirección correspondiente a la intercara substrato-recubrimiento en la ST, difiere de aquella observada en la SUP lo cual es indicativo que, desde el punto de vista microestructural, debido al proceso mismo de termorrociado por HVOF, se presenta una microestructura visiblemente anisotrópica.

Cuando se realizaron las observaciones a aumentos de mayor magnitud se evidenció, para el caso de la DR2 y en mayor grado para la DR3, una relativa mayor cantidad de poros y grietas ubicados mayoritariamente hacia las adyacencias de los límites de las partículas sin fundir, lo cual pudiera estar relacionado a dos hechos fundamentales. Primero, que a medida que aumenta la distancia de rociado disminuye la temperatura con la que arriban las partículas al substrato. Segundo, que al incrementar la distancia de proyección, la velocidad de las partículas disminuye y la energía cinética con la cual éstas impactan la superficie es inferior. Estos dos factores contribuyen de manera adversa sobre la capacidad de deformación plástica y por ende el grado de aplanamiento de la partícula, dificultando que las mismas puedan apilarse de manera tal que constituyan un recubrimiento compacto y denso.

Estas características son particularmente evidentes al realizar una comparación de las fotomicrografías obtenidas a mayor aumento tanto en la superficie como en la sección transversal para la condiciones DR1 y DR3. En el primer caso, se hace difícil discernir los límites entre lamelas (Figuras IV.4(a) y 7(a)) mientras que en el segundo caso se aprecian límites bien definidos, así como la presencia de algunos poros y grietas (Figuras IV.6(a) y 9(a)).

Los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos para las diferentes distancias de rociado (Figura IV.11) no permitieron identificar las diferencias enunciadas desde el punto de vista microestructural. También, es importante destacar que tanto las fases presentes en los polvos como en los recubrimientos no fueron de fácil identificación debido a las características propias de obtención de los polvos y las características mismas del proceso de deposición, las cuales involucran tasas de enfriamiento elevadas que favorecen la formación de microestructuras de no equilibrio.

De esta manera, en todos los casos solamente fue posible identificar claramente aquellos elementos presentes en mayor cantidad, mientras que las fases ricas en aquellos elementos presentes en menor cantidad fueron muy difíciles de analizar. Sin embargo, de acuerdo a otros autores [Gil y Staia, 1999; Rodríguez, 2002] la presencia de carburos y/o boruros de tungsteno con algunas

cantidades disueltas de cromo principalmente están asociadas a las partículas de segunda fase identificadas como “P1” mientras que las partículas “P2” pudieran ser boruros o carboboruros de tungsteno y níquel.

En cuanto al ensanchamiento de los picos de mayor intensidad encontrados en los difractogramas de los recubrimientos ( $2\theta \sim 44,6; 51,9$  y  $76,8^\circ$ ) en comparación con el de los polvos, el mismo pudiera ser atribuible principalmente a la microdeformación producida en las partículas al impactar sobre el substrato [Zhang *et al.*, 2003].

Por último, a través del análisis de difracción de rayos X no fue posible identificar la presencia de picos asociados con fases de algún tipo de óxido lo cual se correlaciona bastante bien con las observaciones realizadas mediante MEB como se indicó anteriormente en este Capítulo, en el sentido que estas observaciones no revelaron la presencia de laminillas de óxidos entre las lamelas. Por lo tanto, pudiera afirmarse que durante el proceso de deposición la cantidad de oxidación ha sido limitada, tal y como lo han reportado otros investigadores en sistemas similares [Sidhu *et al.* 2006a; 2006b, Zhang *et al.* 2003; Kong *et al.* 2003; Dent *et al.* 2001; 2000].

El desempeño mecánico de los recubrimientos termorrociados es otro de los temas de fundamental importancia en la presente investigación. Tal y como se analizará a continuación la respuesta mecánica de estos recubrimientos depende significativamente de la magnitud de la carga aplicada y de la dirección en la cual se realiza la evaluación de la dureza y el módulo de elasticidad aparente, lo cual está íntimamente ligado a la microestructura desarrollada durante el proceso de fabricación.

En primer lugar, la máxima profundidad de penetración utilizada para la determinación de la dureza instrumentada y el módulo de elasticidad aparente de los recubrimientos termorrociados fue de  $3,7 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, debido a que el valor de la relación  $h_{max}/t$  (donde  $t$  representa el espesor del recubrimiento) es de  $\sim 0,015$  puede considerarse que la influencia del substrato es insignificante, al menos en la determinación de la dureza. De acuerdo a lo reportado por Antunes *et al.* (2006), el efecto del substrato en la determinación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos es importante para relaciones de  $h_{max}/t$  de  $\sim 0,1$  en los cálculos de la dureza y de  $0,01$  para la evaluación del módulo de elasticidad aparente.

Con relación a la dependencia de la dureza instrumentada en función de la profundidad de indentación, las Figuras IV.21-24 mostraron claramente, para las diferentes condiciones de rociado y direcciones de ensayo estudiadas, que la dureza instrumentada disminuye a medida que la carga aplicada (o profundidad de penetración) aumenta, pero a mayores cargas la tasa de disminución de la dureza con la carga aplicada disminuye significativamente y la dureza tiende a alcanzar un valor casi constante.

Este comportamiento ha sido ampliamente reportado para una gran variedad de materiales como *efecto del tamaño de la indentación* “ISE” y el mismo se ha explicado de diferentes formas [Sangwal *et al.* 2006, Uzun *et al.* 2005, Qian *et al.* 2005, Gong *et al.* 2003; 2001, Krell y Schädlich 2001, Li y Ding 2001, Göken *et al.* 2001, Valente 1997, Lin *et al.* 1995].

De acuerdo a Kimmari y Kommel (2006), cuando la carga aplicada es muy elevada, el microagrietamiento alrededor de la huella residual sobre la superficie y la subsuperficie del material pudiera afectar los resultados de la indentación y generar un ISE. Estos autores propusieron que el microagrietamiento ocurre principalmente durante la aplicación de la carga. Por lo tanto, parte de la energía invertida para producir la deformación se disipa por la formación de grietas. Consecuentemente, se esperaría que la dureza determinada en una indentación agrietada fuese mayor que aquella determinada en una indentación libre de grietas.

Según Gong *et al.* (2001), la transición que ocurre en la curva de dureza-carga (o profundidad de penetración) a partir de la cual la dureza se hace independiente de la carga aplicada está parcialmente asociada con la ocurrencia de un vasto microagrietamiento en la vecindad de la indentación. Más recientemente, Gong *et al.* (2003) indicaron que el ISE observado en cerámicas frágiles no es solamente el resultado de los fenómenos de arrastre, apilamiento y microagrietamiento. De acuerdo a esta investigación, la dependencia de la dureza y el módulo elástico con la carga aplicada también debería atribuirse al despunte del indentador.

En el caso de los recubrimientos termorrociados, se pudiera argumentar que para cargas de indentación bajas el volumen deformado bajo el indentador es relativamente pequeño, el cual contendría un número limitado de lamelas. En este caso, un marcado ISE sería consecuencia de la heterogeneidad de la microestructura local involucrada en el volumen de la indentación. Sin embargo, en la medida en que la carga aplicada aumenta, el volumen deformado también incrementa y la heterogeneidad de la microestructura local involucrada en el proceso de indentación disminuye, por lo que debería esperarse que el ISE sea menos marcado.

Cuando la carga de indentación aumenta, debería esperarse también que la dureza disminuya debido a la mayor facilidad con la cual ocurre una gran deformación plástica a través del deslizamiento entre los límites de las lamelas. Esta gran deformación plástica produce una disminución en la dureza a medida que la carga de indentación aumenta.

Otro aspecto relevante es aquel relacionado con la respuesta mecánica de los recubrimientos según la dirección en la cual se efectúa el ensayo de indentación. La Figura V.2 muestra las gráficas de dureza instrumentada promedio en función de la profundidad de indentación, tanto en la sección transversal como en la superficie, para las distancias de rociado DR1, DR2 y DR3 respectivamente.

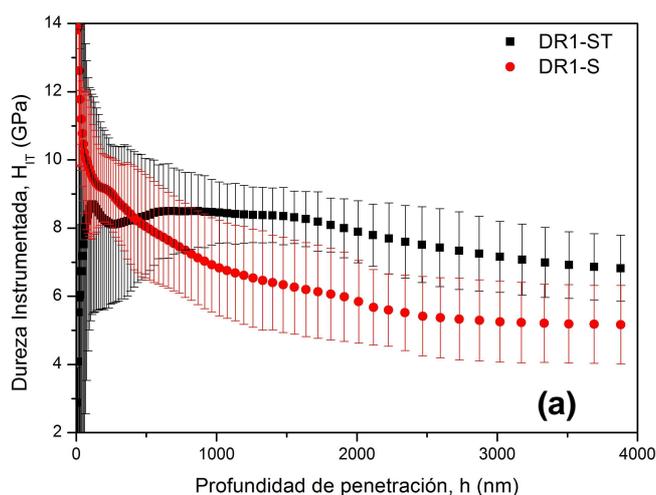
Estas gráficas, soportan el señalamiento realizado anteriormente en cuanto a que en la medida en que mayor es el volumen deformado por el indentador menor es el efecto de la

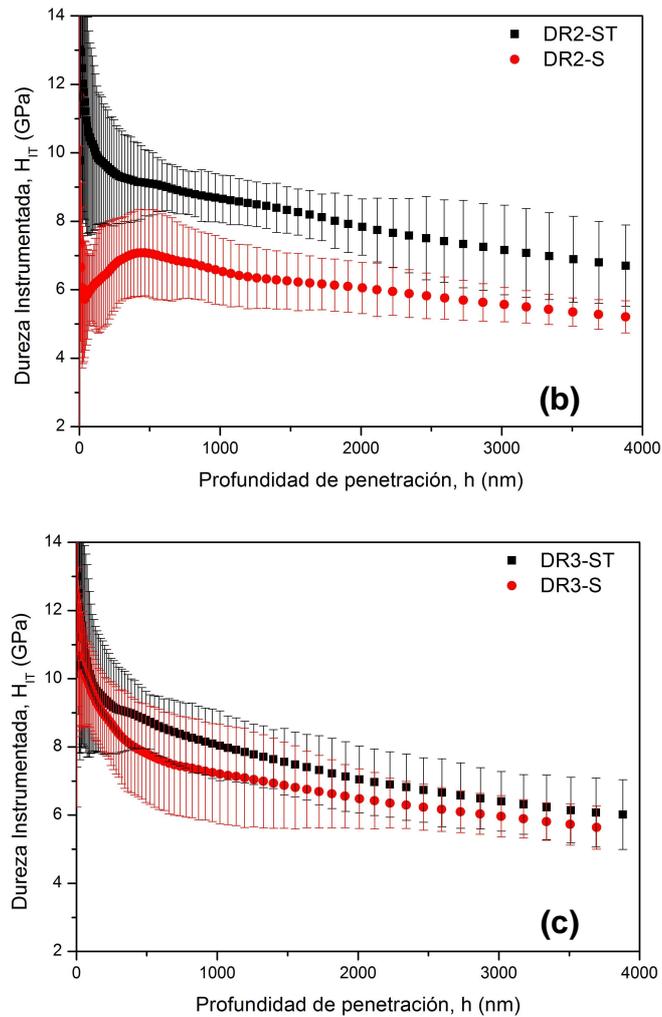
heterogeneidad de la microestructura local lo cual se traduce también en una menor desviación estándar.

Asimismo, es evidente que para cada distancia de rociado aunque la desviación estándar de los resultados hace solapar los valores de dureza obtenidos en ambas direcciones, el valor de dureza promedio obtenido sobre la sección transversal pareciera ser algo mayor que la determinada sobre la superficie. Una situación similar se presenta también al comparar la evolución del módulo elástico en función de la profundidad de penetración en ambas direcciones de ensayo (Figura V.3).

Esta tendencia ampliamente reportada en la literatura [Lima y Marple 2004, Li y Ding 2001, Nakamura *et al.* 2000, Kim y Kweon 1999, Wallace e Ilavsky 1998, Leigh *et al.* 1997] se atribuye a las diferentes microestructuras de los recubrimientos termorociados, caracterizados por presentar lamelas paralelas a la intercara substrato-recubrimiento en la sección transversal mientras que en la superficie no se observa esta orientación preferencial sino una microestructura cuasi-equiaxial. De esta manera, se espera que las interacciones mecánicas entre el indentador y el recubrimiento sean diferentes en estas direcciones de ensayo, produciendo diferentes valores en las propiedades mecánicas.

Es un hecho ampliamente conocido que la presencia de interfases pudiera ejercer una influencia significativa en las propiedades mecánicas de los materiales. Las interfases actúan como barreras al deslizamiento y por ende, su presencia hace más difícil la deformación plástica del material, concepción de donde evoluciona el ampliamente conocido efecto de Hall-Petch, de acuerdo al cual la resistencia mecánica del material aumenta con el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano.





**Figura V.2. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3.**

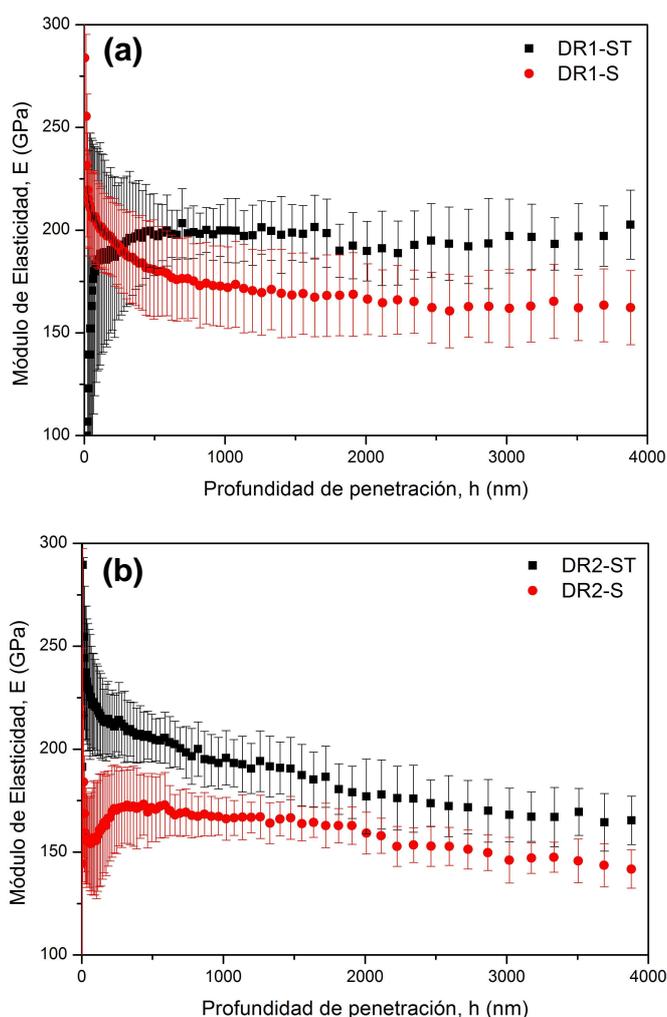
En los materiales depositados por termorrociado, debido a la manera misma en la cual se forma el recubrimiento, se encuentra la presencia de un gran número de interfases (límites entre lamelas) paralelas a la intercara substrato-recubrimiento. De esta manera, cuando se lleva a cabo un ensayo de indentación en la sección transversal de la muestra, sería de esperarse que la deformación plástica en el volumen de material debajo del indentador, en la dirección normal a la intercara, ocurriera con mayor dificultad que en la dirección paralela a la misma.

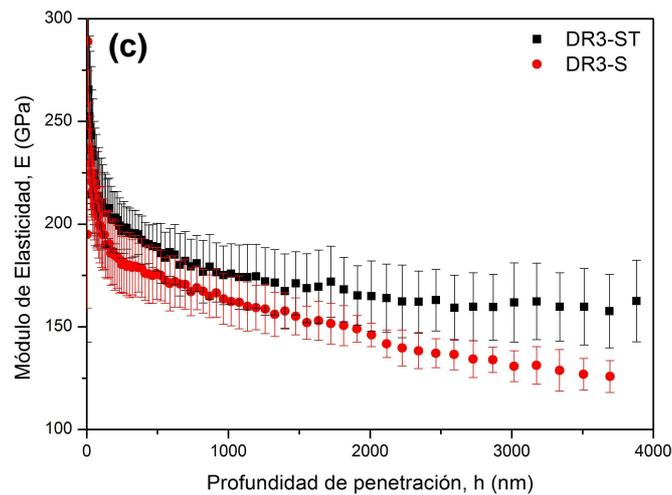
Sin embargo, dado que el indentador es un cuerpo rígido, la deformación global que se produce en el material como consecuencia de la indentación estará controlada por la deformación normal a la intercara, es decir, la dirección en la cual dicha deformación se encuentra más restringida.

Por otra parte, cuando se realiza un ensayo de indentación sobre la superficie del recubrimiento, la deformación plástica ocurre por igual en el plano de la misma ya que no existe la acción de las barreras interpuestas por los límites interlamelares, razón por la cual sería de esperarse

que bajo una misma carga, el tamaño de la huella en la superficie fuera mayor que en sección transversal y por ende, que la dureza en la sección transversal fuese mayor que sobre la superficie.

Con relación al módulo de elasticidad (Figura V.3), la literatura especializada [Kroupa y Plesek 2002, Li y Khor 2002, Li y Ding 2001, Kim y Kweon 1999, Leigh y Berndt 1999, Leigh *et al.* 1997] reconoce que este comportamiento está asociado a una menor porosidad y un menor microagrietamiento interlamelar sobre la ST. De hecho, es bien conocido que la presencia de defectos planares y volumétricos reduce la rigidez de los recubrimientos termorrociados [Leigh y Berndt 1999, Wallace e Ilavsky 1998]. Además, la proporción relativa de área superficial asociada con los poros y las grietas determina la anisotropía del módulo de elasticidad aparente de estos depósitos. Así, debería esperarse que las grietas interlamelares generen una mayor disminución de la rigidez sobre la superficie. Por el contrario, la disminución de esta propiedad a lo largo de la ST debería ser principalmente atribuida al agrietamiento intralamelar [Kroupa y Plesek 2002, Kim y Kweon 1999] el cual en la presente investigación no se observó en gran extensión.





**Figura V.3. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración tanto en la sección transversal como en la superficie de los recubrimientos. (a) DR1, (b) DR2 y (c) DR3.**

Hasta el momento se ha discutido lo concerniente al efecto del tamaño de la huella residual en función de la carga aplicada y la anisotropía manifestada no solamente desde el punto de vista microestructural sino también reflejada en la respuesta mecánica de los depósitos según la dirección en la que se lleva a cabo la indentación. En lo sucesivo se mostrará el rol que juega la distancia de rociado sobre la dureza y el módulo de elasticidad aparente.

Las Figuras V.4 y 5 presentan gráficos comparativos de la variación de la dureza y el módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de indentación para las tres distancias de rociado tanto en la sección transversal como en la superficie. Se puede resaltar en estas gráficas el hecho que solo en el caso del módulo de elasticidad aparente existe una tendencia clara y definida entre la distancia de rociado y dicha propiedad con la dirección de ensayo, en el sentido que tanto en la sección transversal como en la superficie esta propiedad presenta una modificación, aunque pequeña, sistemática con la distancia de rociado, siendo la rigidez de los depósitos menor a mayor distancia de rociado. Por lo tanto, estos resultados sugieren que el módulo de elasticidad aparente es una propiedad con mayor sensibilidad a pequeños cambios en la microestructura de los recubrimientos termorrociados, tal y como lo sugiere también Kulkarni *et al.* (2004).

Por el contrario, en el caso de las gráficas correspondientes a la dureza instrumentada se tiene en primer lugar que las diferencias observadas en el valor de dureza promedio son menores que las observadas con el módulo de elasticidad aparente, existiendo una gran desviación estándar de los resultados. En segundo lugar, dicha propiedad pareciera ser mayor con recubrimientos fabricados a una menor distancia de rociado al ser evaluados en la sección transversal (Figura 4(a)), mientras que cuando se ensayan estos mismos depósitos en la superficie (Figura V.4(b)) dicha tendencia se invierte, es decir a mayor distancia de rociado mayor es la dureza, lo cual de alguna

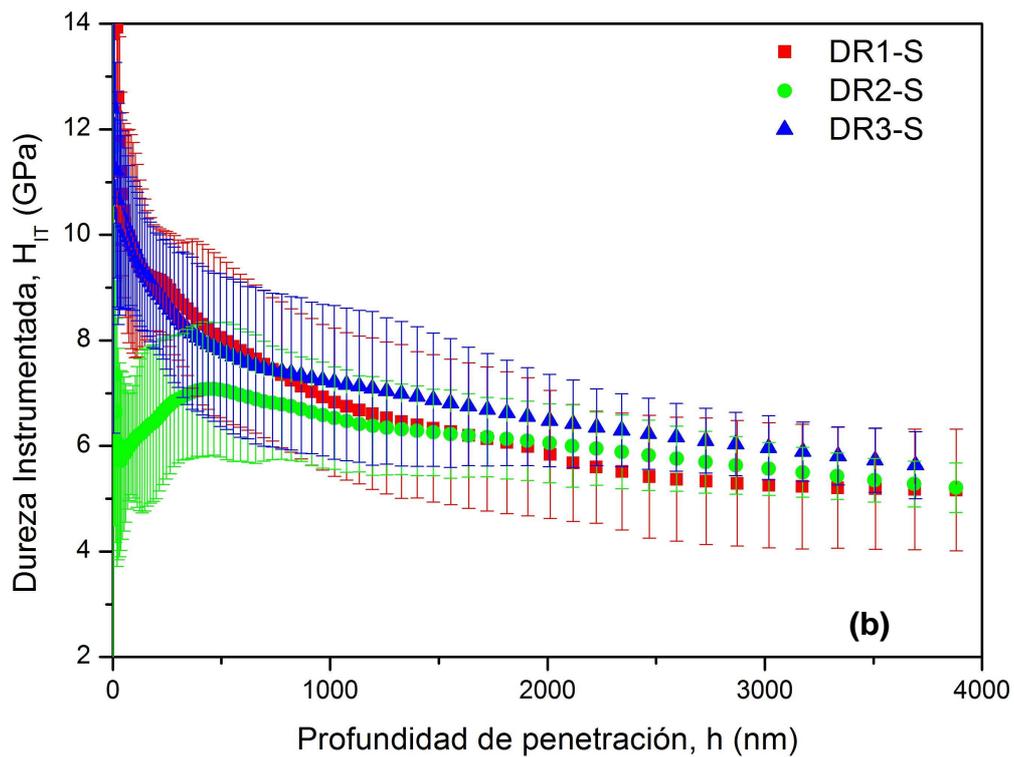
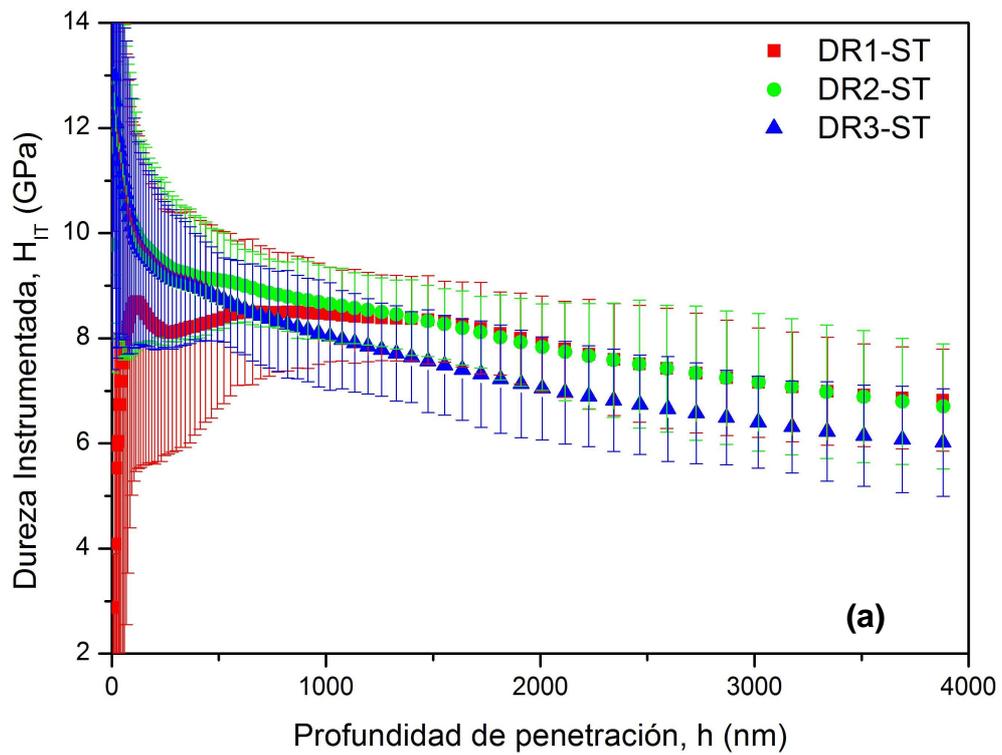
manera sería un resultado inesperado si se considera el hecho que los depósitos proyectados a una menor distancia de rociado mostraron que las partículas de segunda fase estaban distribuidas más homogéneamente en la matriz de níquel y los esfuerzos residuales de compresión fueron de mayor magnitud (Tabla IV.15), lo cual tendría que redundar en una mayor dureza.

En este sentido, Hamatani *et al.* (2002) llevaron a cabo una investigación con la finalidad de evaluar el cambio de dureza con la variación en la distancia de rociado sobre recubrimientos de Inconel/WC, Hastelloy/WC y NiCoCrAlY/WC, las cuales son aleaciones similares a las empleadas en esta investigación. Utilizaron una pistola HVOF JP-5000 y distancias de rociado de 250, 350 y 450 mm. Estos autores, encontraron que los polvos rociados a mayores distancias produjeron recubrimientos con menor dureza, indicando que de acuerdo con el perfil de velocidades determinado por Thorpe y Ritcher (1992) en una pistola JP-5000, las mayor velocidad de partículas tendría que alcanzarse con presiones relativamente elevadas en la cámara de combustión y distancias de rociado más cortas. De esta manera, al aumentar la velocidad de las partículas, éstas tendrán mayor energía cinética y al impactar sobre el sustrato parte de dicha energía se transformaría en energía térmica. Luego, para una mayor velocidad de partícula, la cantidad de carburos precipitados podría incrementarse y con ello la dureza también. Otra posible explicación está basada en la densidad de dislocaciones en el recubrimiento. A mayor velocidad de partículas, mayor es la energía cinética que puede inducir una mayor densidad de dislocaciones y dureza.

Volviendo con la correspondencia existente entre la distancia de rociado (microestructura) y el módulo de elasticidad aparente (Figura V.5(a) y (b)), la mayor rigidez encontrada en los recubrimientos termorrociados a menor distancia de rociado pudiera estar relacionada no solamente con las propiedades intrínsecas de la microestructura que los constituye sino también con el enlace que se establece entre las lamelas.

En este contexto, pudiera argumentarse que en la presente investigación un mayor módulo de elasticidad aparente a distancias de rociado más cortas estaría vinculado a un contacto más estrecho entre las lamelas, lo cual a su vez estaría asociado a la menor cantidad de partículas sin fundir y la menor cantidad de microagrietamiento encontrado bajo estas condiciones. Esta afirmación se fundamenta sobre la base que a la menor distancia de rociado mayor es la temperatura con la que las partículas en vuelo alcanzan el depósito y mayor debería ser también la velocidad de las partículas.

De esta manera, ambos efectos contribuyen a que la temperatura de la partícula aumente al momento del impacto, debido a la transformación de energía cinética en calor, generando por lo tanto un mayor grado de aplanamiento de las lamelas que permite un mayor y mejor acomodo de las mismas siendo el resultado final un recubrimiento más denso y de mayor rigidez.



**Figura V.4. Dureza instrumentada en función de la profundidad de penetración para las tres distancias de rociado. (a) ST y (b) SUP.**

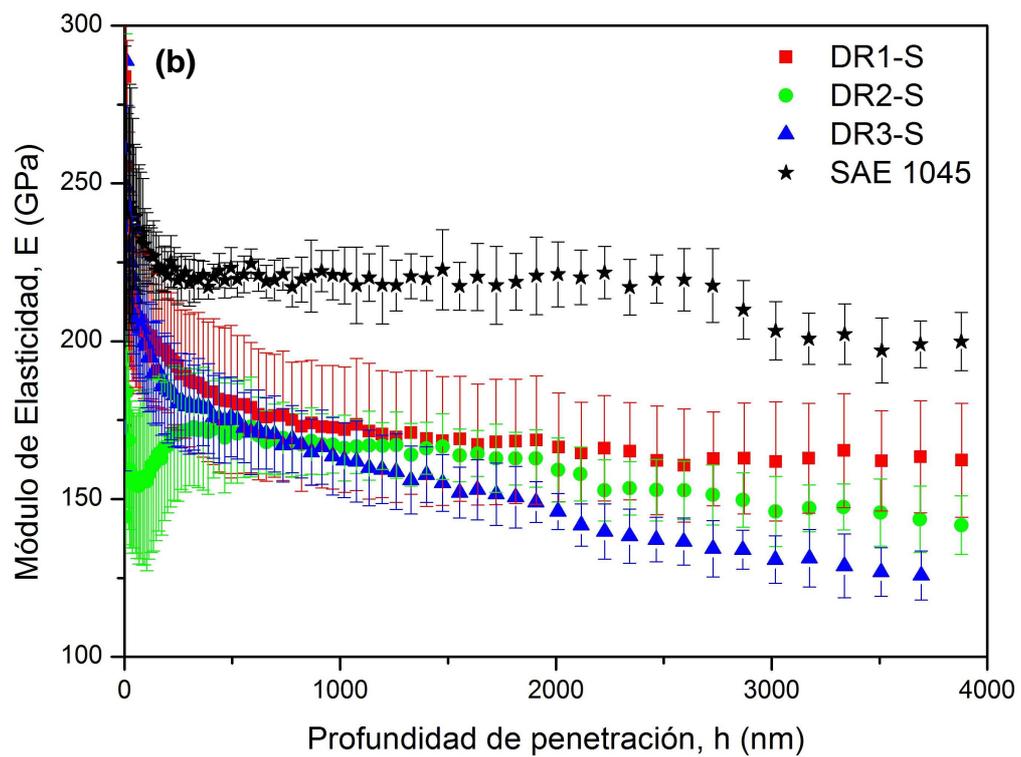
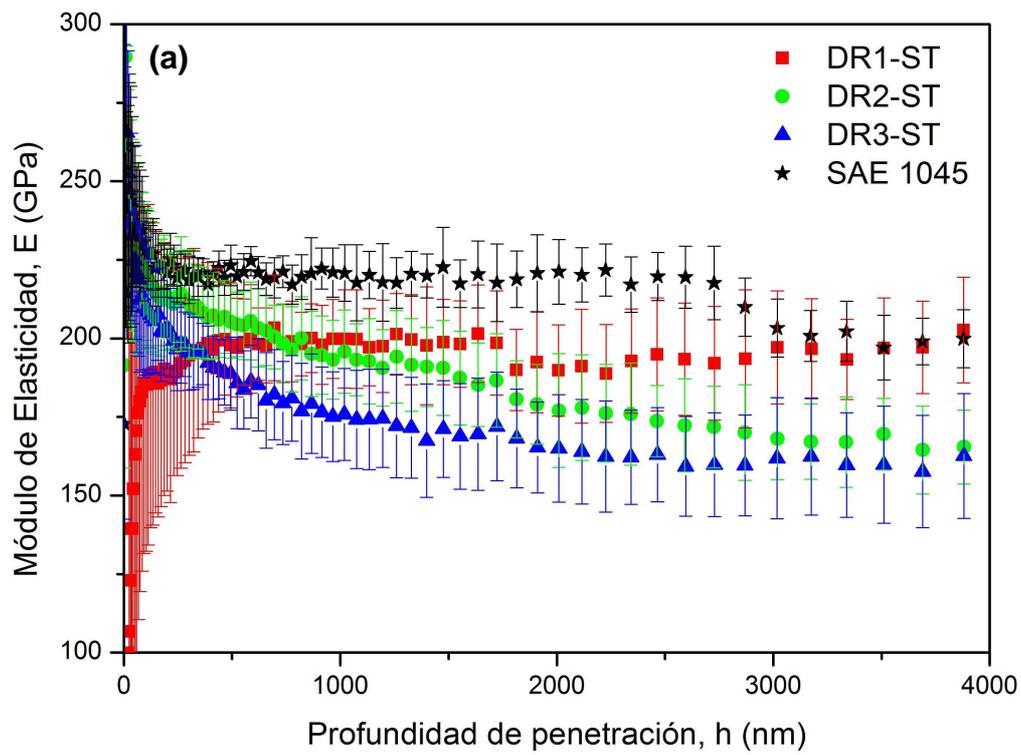


Figura V.5. Módulo de elasticidad aparente en función de la profundidad de penetración para las tres distancias de rociado. (a) ST y (b) SUP.

De hecho, Lima *et al.* 2001 han sugerido que la microestructura de los recubrimientos termorrociados consiste de regiones de contacto perfecto separadas por regiones delgadas sin contacto. Estas regiones de contacto imperfecto son producidas por los gases atrapados enfrente de las partículas líquidas que se deforman durante la formación del depósito y favorecidas también por factores tales como una baja viscosidad y una baja velocidad de la partícula. Dichas regiones delgadas de pobre contacto, son físicamente muy estrechas ( $\sim 0,01-0,1 \mu\text{m}$ ) con un área de contacto real entre lamelas de apenas 20%. Consecuentemente, el comportamiento mecánico del recubrimiento estará limitado por el grado de contacto entre las lamelas más que por la naturaleza del enlace en regiones de buen contacto. Estos autores concluyeron que las lamelas deformadas en una mayor extensión crean más puntos de contacto o anclaje entre las lamelas a un nivel microscópico incrementando la cohesión del recubrimiento. Esta mejora en la cohesión incrementará la dureza y el módulo de elasticidad aparente.

Un aspecto importante de considerar a fin validar la magnitud de los valores de dureza y módulo de elasticidad aparente determinados en el presente estudio a través del método de Oliver y Pharr (1992; 2004) está relacionado con la ocurrencia de los fenómenos de arrastre o apilamiento alrededor de la impronta ya que como se mencionó en el Capítulo II, este método no toma en consideración el apilamiento de material. Cuando el apilamiento ocurre, el área de contacto entre el indentador y la superficie indentada es mayor que la predicha por el método y tanto la dureza como el módulo elástico aparente son sobrestimados mediante las expresiones (II.2) y (II.8). La incapacidad de estas expresiones para tratar el apilamiento es una consecuencia directa de emplear el análisis de contacto elástico para determinar la profundidad de contacto, ya que los materiales deformados elásticamente siempre sufren de arrastre, entonces el apilamiento no puede ser modelado apropiadamente.

La ocurrencia del apilamiento ha sido estudiada para diferentes materiales y condiciones a través de simulaciones por elemento finito (Bolshakov y Pharr 1998). Las propiedades fundamentales del material que afectan el apilamiento son la relación del módulo efectivo al esfuerzo de fluencia ( $E_r / \sigma_y$ ) y el comportamiento de endurecimiento por deformación. En general, se dice que el apilamiento es mayor en los materiales con gran  $E_r / \sigma_y$  y pequeña o ninguna capacidad para endurecerse por deformación. La capacidad de endurecerse por deformación inhibe el apilamiento debido a que el material en la superficie adyacente al indentador se endurece durante la deformación, lo cual restringe el flujo de material por encima de la superficie.

En este mismo estudio, Bolshakov y Pharr (1998) también encontraron que la cantidad de apilamiento o arrastre dependía de la relación  $h_f / h_{max}$  y el comportamiento de endurecimiento por deformación. Específicamente, el apilamiento es grande solamente cuando la fracción  $h_f / h_{max}$  está cercana a 1 y el grado de endurecimiento por deformación es pequeño. Además, estos autores

notaron que cuando  $h_f / h_{max} < 0,7$  se observaba muy pequeño apilamiento sin importar cual era el comportamiento de endurecimiento por deformación del material. Por otra parte, cuando  $h_f / h_{max} > 0,7$  la precisión del método dependería de la cantidad de endurecimiento por deformación en el material. Si el material es elástico-perfectamente plástico el método subestimaría el área de contacto, pero si el material se endurece entonces el área de contacto será predicha muy bien por el método.

En este contexto, el valor de la fracción  $h_f / h_{max}$  reportada en la Tabla IV.5 para el acero SAE 1045 es de aproximadamente 0,91, lo cual está cercano a 1 y además se sabe que este material presenta un grado de endurecimiento por deformación limitado porque el mismo se encuentra significativamente deformado en frío, entonces de acuerdo con el análisis de Bolshakov y Pharr (1998) el fenómeno de apilamiento en este material debería ser considerable. Las observaciones realizadas, mediante microscopía confocal (Figura IV.17), alrededor de la superficie de las improntas generadas sobre este material se correlacionan bastante bien con lo predicho en el sentido que efectivamente ha ocurrido una importante cantidad de apilamiento alrededor de la huella Berkovich.

En cuanto al comportamiento observado en los recubrimientos termorrociados se tiene que los valores de la fracción  $h_f / h_{max}$  reportados en la Tabla IV.7 están en todos los casos por encima de 0,72 y en promedio pudiera decirse que se encuentran alrededor de 0,80. Asimismo, la inspección realizada en las adyacencias de las muestras indentadas a través de la técnica de microscopía confocal (Figuras IV.33-35), en ningún caso hicieron evidente la presencia de apilamiento, más bien lo que permitieron identificar estas Figuras fue un pequeño grado de arrastre, por lo que las magnitudes calculadas según el método de Oliver-Pharr (1992; 2004) pudieran ser consideradas adecuadas. Adicionalmente, de acuerdo con lo propuesto por Bolshakov y Pharr (1998) debería esperarse que los recubrimientos termorrociados presenten un grado de endurecimiento por deformación elevado. Esta última afirmación de hecho se correlaciona bastante bien con el parámetro de endurecimiento por deformación  $\theta = \sigma_y / \sigma_{uts}$  determinado a través del método de Zeng y Chiu (2001), el cual para todos los recubrimientos está alrededor de 0,45 y al menos es de menor magnitud que el encontrado para el acero ( $\theta = 0,61$ ). Aunque debería esperarse que dicho parámetro para el acero estuviese muy cerca en magnitud a la unidad ya que como se explicó anteriormente y como lo demuestran los ensayos de tracción realizados sobre el material base la relación  $\sigma_y / \sigma_{uts}$  tendría que ser al menos de 0,93.

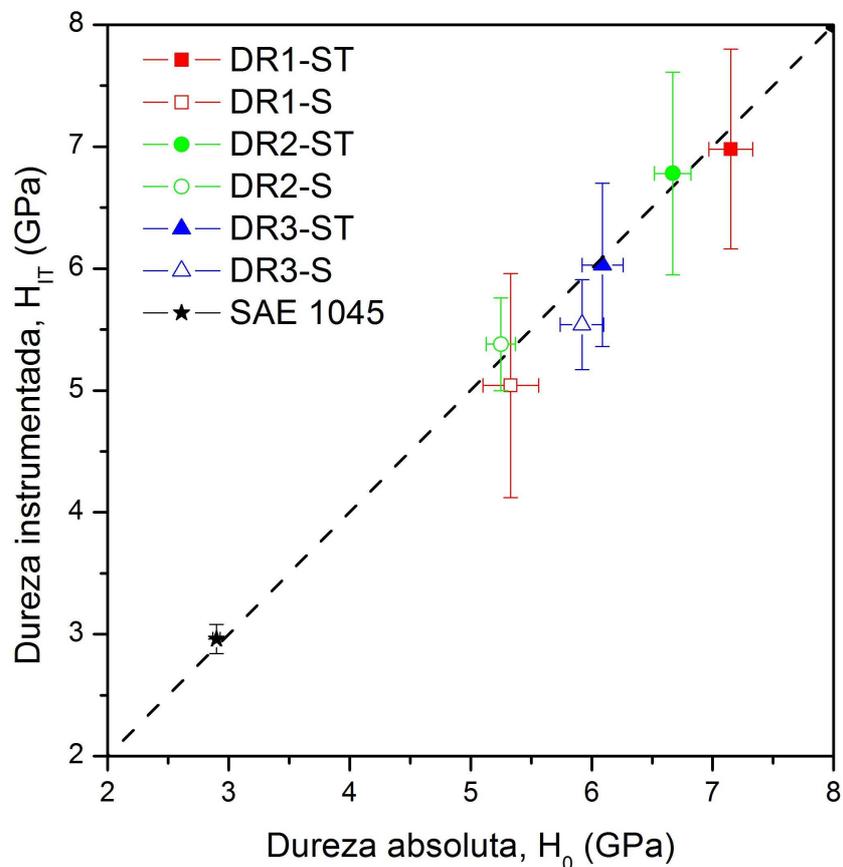
En forma complementaria, Saha y Nix (2002) han señalado que los valores de dureza instrumentada determinados a través del método de Joslin y Oliver (1990) (Tabla IV.6 y 8) pueden considerarse como los valores de dureza intrínseca o absoluta de los recubrimientos. En este sentido, como una manera de corroborar dicha aseveración también se ha calculado la dureza absoluta de estos materiales, que muestran cierto grado de ISE, mediante el modelo propuesto por

Thomas (1987), el cual relaciona la dureza del material con la diagonal de la indentación o de manera equivalente con la profundidad de penetración a través de la siguiente ecuación:

$$H = H_0 + \frac{b}{h} \quad (\text{V.1})$$

donde  $H_0$  representa la dureza intrínseca del material y  $b$  es un parámetro que caracteriza el cambio en la presión ejercida con la carga aplicada.

Los resultados de esta determinación se representan en la Figura V.6 junto con los valores de dureza reportados en las Tablas IV.6 y 8. De acuerdo con estos resultados los puntos se ubican muy cerca de la línea correspondiente a una relación  $H_{IT}/H_0$  igual a 1 por lo tanto, pudiera decirse que efectivamente los valores determinados a través del método de Joslin y Oliver (1990) están asociados a la dureza absoluta de los recubrimientos termorrociados.

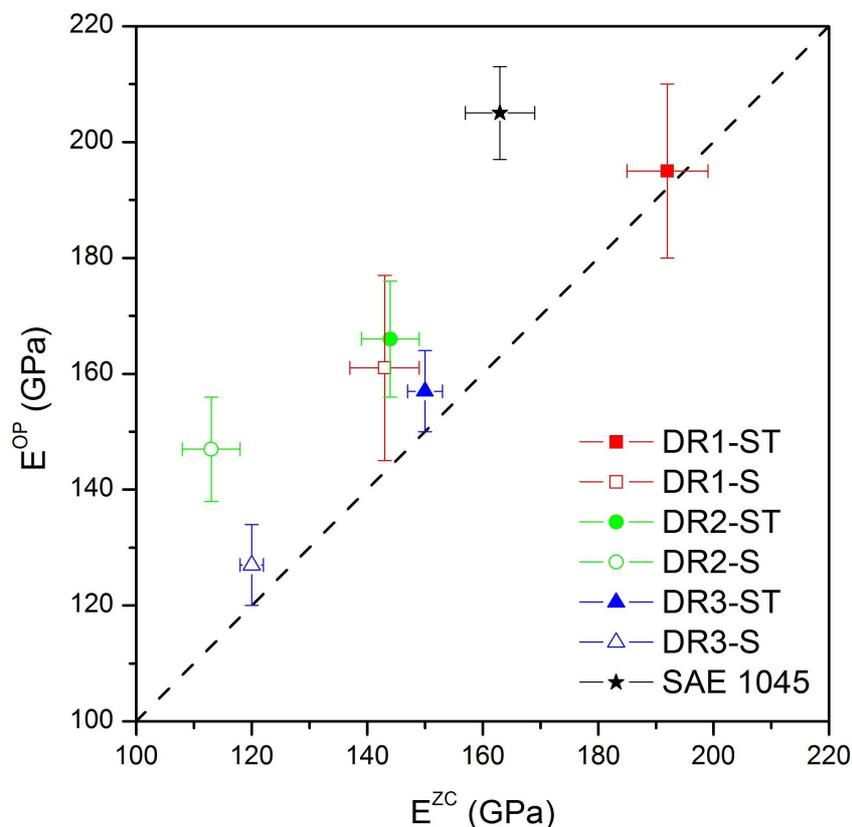


**Figura V.6. Comparación entre la dureza instrumentada determinada a través del método de Joslin y Oliver (1990) y la dureza absoluta calculada mediante el modelo de Thomas (1987).**

Inclusive en el caso del acero SAE 1045 donde debería esperarse que el valor de dureza determinado fuese sobreestimado, ya que ocurre un apilamiento significativo cuya altura es  $\approx 1 \mu\text{m}$  y la profundidad de la huella residual es de apenas  $\sim 4 \mu\text{m}$  (Figura IV.17(c)), el método es capaz de producir un valor de dureza similar al calculado a través del modelo de Thomas y similar al determinado cuando se miden las dimensiones de la huella directamente mediante microscopía óptica en conjunto con un analizador de imágenes.

Por otra parte, en la Figura V.7 se puede observar que si comparamos el módulo de elasticidad aparente obtenido a través del método de Oliver y Pharr (1992; 2004) con el procedimiento de Zeng y Chiu (2001), en la mayoría de las condiciones, los valores encontrados con el segundo método tienden a ser ligeramente de menor magnitud que aquellos determinados con el primero. Dicha desviación se acentúa en el caso del acero y los recubrimientos depositados a una distancia de rociado de 425 mm.

Un análisis de la expresión (II.28) propuesta para ajustar los datos experimentales del ciclo de descarga, a partir de la cual se determinan las constantes  $\theta$ ,  $E$  y  $h_0$  mediante mínimos cuadrados, muestra que si se impone el valor de  $\theta$  entre 0,1 y  $\sim 1$  los valores del módulo de elasticidad aparente y el parámetro de penetración plástica  $h_0$  variarían entre 23 y 165 GPa y 5400 y 4523 nm respectivamente. En particular, si se impone el valor de  $\theta = \sigma_y / \sigma_{uts} = 0,93$  el cual ha sido determinado a partir de los ensayos de tracción para el material base el modelo predice que  $E \approx 164$  y  $h_0 \approx 4700$  nm. Estos resultados de alguna manera evidencian que el modelo no es capaz de predecir en forma simultánea el valor esperado de  $E$  y  $h_0$ , los cuales para este material deberían ser de 207 GPa y  $\sim 4800$  nm respectivamente para un  $\theta = 0,93$ .



**Figura V.7. Comparación entre los módulos de elasticidad aparentes obtenidos a través del método de Oliver y Pharr (1992; 2004)  $E^{OP}$ , y el método de Zeng y Chiu (2001)  $E^{ZC}$ .**

Con relación a los recubrimientos, se llevó a cabo un análisis similar al realizado con el acero, pero en este caso imponiendo el valor de  $h_0$  como la máxima profundidad de penetración obtenida a través de los ensayos de carga-descarga en la expresión (II.28). Se utilizó este parámetro ya que según lo predicho por el método de Zeng y Chiu (2001), en todos los recubrimientos la relación  $h_0/h_{max}$  es aproximadamente 1,1; lo cual es indicativo que en estos materiales ocurre siempre apilamiento. Sin embargo, como se mostró anteriormente en las huellas residuales este fenómeno no ocurre. Finalmente, este análisis indicó que el módulo de elasticidad aparente tiende a incrementarse ligeramente sin llegar a alcanzar el valor estimado por Oliver y Pharr (1992; 2004).

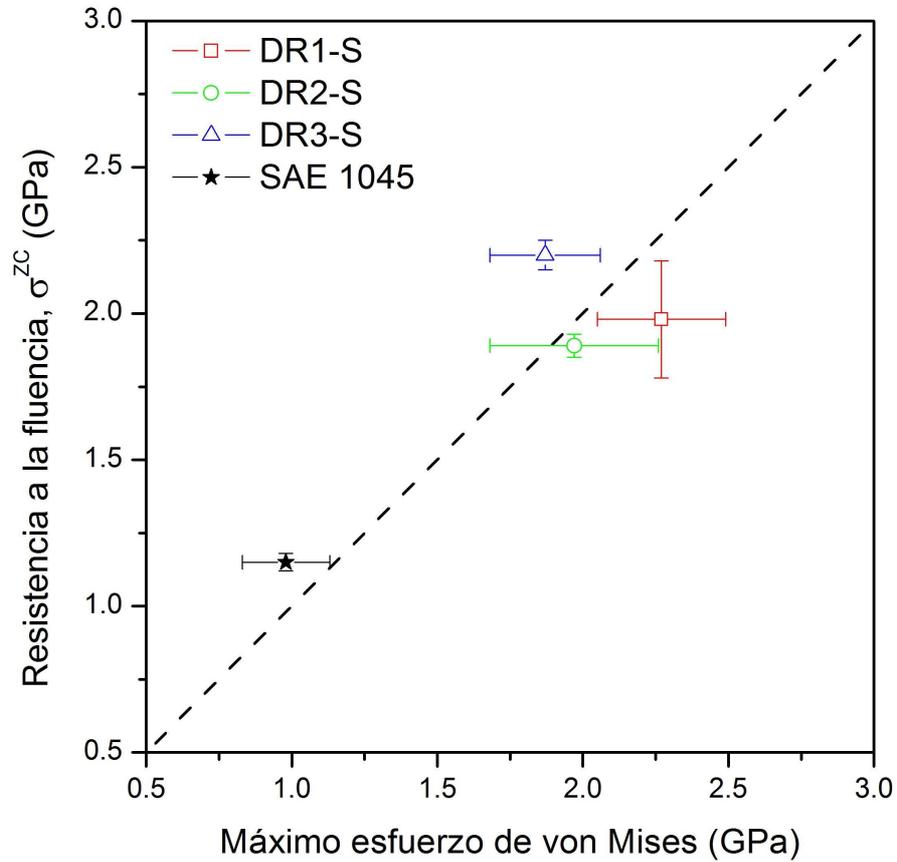
Por lo tanto, estos resultados sugieren que el método de Zeng y Chiu (2001) no predice en forma adecuada los valores del módulo de elasticidad aparente debido a su incapacidad para describir en el primer caso (acero) de manera adecuada el parámetro de endurecimiento por deformación y en el segundo caso (recubrimientos) particularmente debido a que no se predice en forma acertada la ocurrencia de arrastre o hundimiento. Sin embargo, sorprendentemente, este método es capaz de predecir con un buen grado de ajuste los valores de resistencia a la fluencia de los materiales en estudio, al compararlos con aquellos valores estimados a través de ensayos de tracción y por indentación esférica.

En la Figura V.8 se muestran los valores correspondientes a la relación entre la resistencia a la fluencia obtenida por la metodología de Zeng y Chiu (2001)  $\sigma^{ZC}$ , con el máximo esfuerzo de von Mises. Este último representa una aproximación del valor de la resistencia a la fluencia de los recubrimientos calculado a partir de indentaciones esféricas y utilizando las ecuaciones de mecánica de contacto.

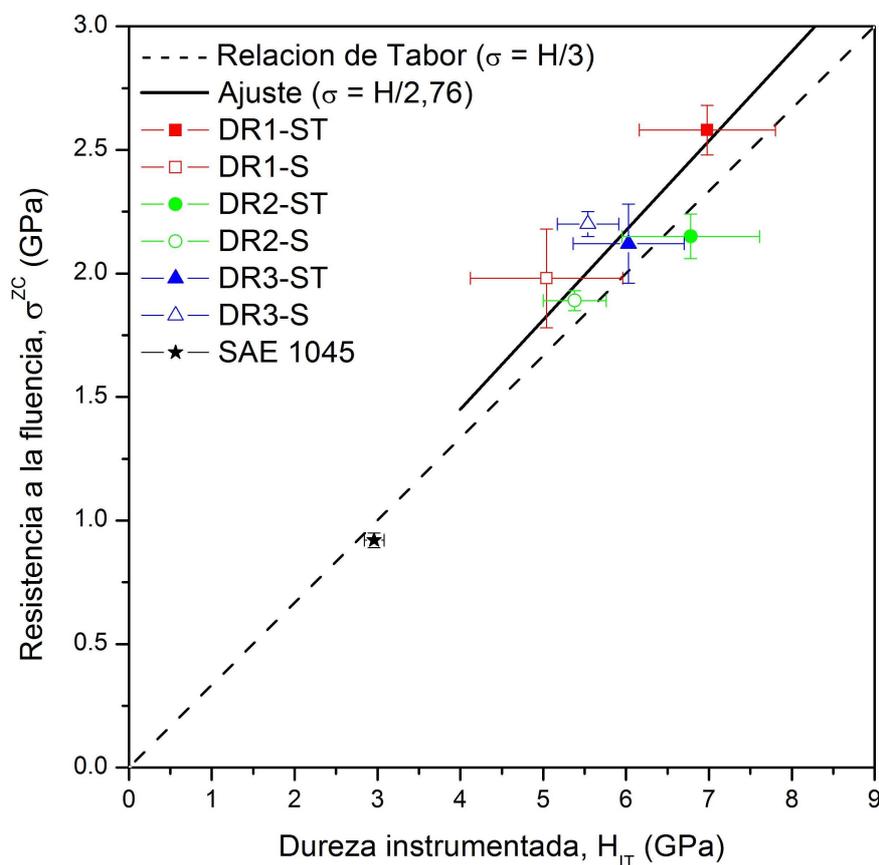
Los valores correspondientes a esta relación están cercanos a la línea recta de trazos discontinuos que representaría un grado de ajuste perfecto, con una desviación alrededor de 15% y los mismos se ubican entorno a 2 GPa. A su vez, estos resultados concuerdan bastante bien con aquel reportado por la literatura [CTDS 2008], en el sentido que para un sistema de aleación similar al estudiado, como es el Colmonoy 6, la resistencia mecánica en compresión es del orden de 2,06 GPa.

Por lo tanto, pudiera argumentarse que uno de los resultados más importantes conseguidos mediante la aplicación de la metodología propuesta por Zeng y Chiu (2001) ha sido la posibilidad de estimar la resistencia a la fluencia de los materiales en estudio y adicionalmente correlacionar éstos con la dureza instrumentada a fin de verificar si se cumple la relación de Tabor (1951) para materiales que se endurecen por deformación, tal y como se sugirió anteriormente para los recubrimientos termorrociados de acuerdo con el análisis planteado por Bolshakov y Pharr (1998), los valores de  $\theta$  encontrados por el método de Zeng y Chiu (2001) y la ocurrencia de hundimiento.

En este sentido, el conjunto de datos representados en la Figura V.9 indica claramente la existencia de una correspondencia del tipo  $\sigma^{ZC} = H_{IT}/c$ , similar a la sugerida por Tabor (1951), pero en lugar de tomar el factor  $c$  un valor entre 2,9 y 3,0, el ajuste por mínimos cuadrados sugiere un valor de  $2,76 \pm 0,09$ .



**Figura V.8. Correlación entre la resistencia a la fluencia ( $\sigma^{ZC}$ ) obtenida por el método de Zeng y Chiu (2001) y el máximo esfuerzo de von Mises a través de indentación esférica.**



**Figura V.9. Correlación entre los valores de resistencia a la fluencia obtenida por el método de Zeng y Chiu (2001) y los valores de dureza instrumentada obtenidos empleando la expresión propuesta por Joslin y Oliver (1990).**

En relación a los resultados de los esfuerzos residuales estimados en la fase de Ni en las capas superficiales de los recubrimientos depositados mediante tres distancias de rociados (Tabla IV.15), se evidenció que el recubrimiento depositado a la menor distancia de rociado (380 mm) presentó el mayor valor de esfuerzos residuales compresivos en la fase de Ni de aproximadamente un 9 y 16 % en comparación con los recubrimientos depositados a 425 y 470 mm, respectivamente. Estos esfuerzos son el resultado de la superposición de tres tipos de esfuerzos originados en los recubrimientos proyectados térmicamente.

El primero es el esfuerzo intrínseco o de enfriamiento primario, denominado esfuerzo de temple el cual siempre es de tensión y está asociado al rápido enfriamiento de las partículas que impactan desde la temperatura de fusión a la temperatura alcanzada por el sustrato o capas previamente depositadas durante la deposición [Clyne y Gill 1996, Pina *et al.* 2003, Godoy *et al.* 2002, Takeuchi *et al.* 1990, Kuroda *et al.* 1988] en este sentido el recubrimiento correspondiente a la menor distancia de rociado podría presentar un menor valor de este tipo de esfuerzos, ya que este recubrimiento durante la deposición podría presentar una mayor carga térmica, y por ende, una mayor temperatura asociada.

El segundo tipo de esfuerzos residuales, conocido como esfuerzos térmicos, se origina a partir del enfriamiento secundario desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente, en este caso el signo de los esfuerzos residuales térmicos va a estar asociado a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato. En el caso de los recubrimientos base Ni, su coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_R$ ) es mayor que el del sustrato ( $\alpha_s$ ), por lo que los esfuerzos residuales térmicos son de tensión y se espera que la magnitud de este tipo de esfuerzos sea pequeña debido a que la diferencia entre  $\alpha_R$  y  $\alpha_s$  es pequeña [Pina *et al.* 2003, Clyne y Gill 1996].

Por último, están los esfuerzos residuales de impacto que se originan debido a la energía cinética de las partículas que impactan con el sustrato o material previamente depositado, induciendo esfuerzos residuales compresivos [Bansal *et al.* 2007, Gadow *et al.* 2005]. Estos últimos son mayores a medida que la distancia de rociado disminuye ya que la velocidad de impacto incrementa. Por lo tanto, de lo anteriormente expuesto se puede decir que los esfuerzos residuales de impacto prevalecen sobre los esfuerzos de temple y térmicos, y que el mayor valor de esfuerzos residuales asociado al recubrimiento de menor distancia de rociado es debido a la mayor energía cinética de las partículas que impacta.

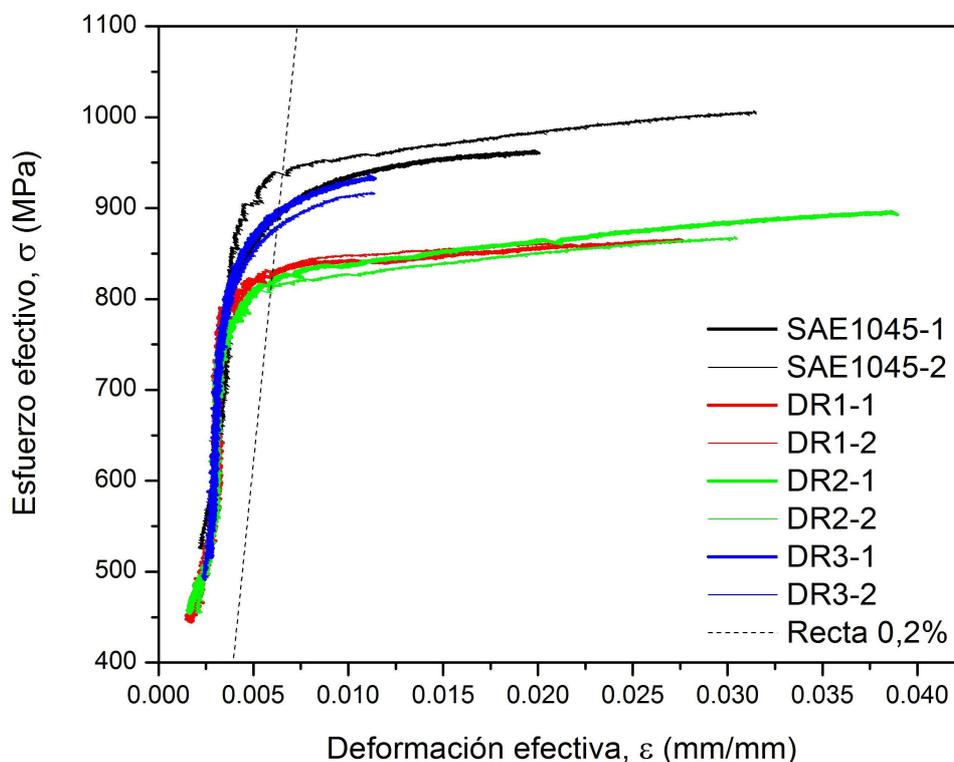
Por otra parte, aunque los valores obtenidos de los esfuerzos residuales en las capas superficiales de los recubrimientos son relativamente altos en comparación a los encontrados por otros investigadores [Pina *et al.* 2003] para recubrimientos base níquel, éstos están por debajo de los valores obtenidos de la resistencia a la fluencia de los recubrimientos.

A continuación se analizarán los resultados correspondientes a la evaluación de las propiedades mecánicas tanto estáticas como dinámicas de los diferentes sistemas sustrato-recubrimiento a fin de enfatizar como la presencia de los depósitos termorrociados afecta el desempeño mecánico del material base. Los resultados mostrados en las Figuras IV.53-56 son resumidos en la Figura V.10. Las primeras observaciones sugirieron que aparentemente la aplicación del recubrimiento termorrociado sobre el acero SAE 1045 produce una disminución en la resistencia mecánica de los diferentes sistemas respecto al material base, siendo la disminución en la resistencia a la fluencia y esfuerzo real a carga máxima de ~ 5% para el caso de la DR3 y de ~ 12% para las DR1 y DR2. Sin embargo, si se hace una revisión de los espesores de los recubrimientos que han sido sometidos a tracción en cada sistema (Tabla IV.17), se encuentra que la menor variación en la resistencia mecánica coincide con el sistema recubierto de menor espesor (DR3,  $t \sim 0,03$ ), mientras que los conjuntos sustrato-recubrimiento que tienen un espesor del depósito de mayor magnitud y similar longitud (DR1 y DR2,  $t \sim 0,22$  mm) generan una disminución en la resistencia mecánica en mayor proporción. Además, en estas últimas condiciones de deposición (DR1 y DR2) se observan curvas de tracción muy similares.

Estos hechos de alguna manera sugieren que la disminución en la resistencia a la fluencia y esfuerzo real a carga máxima pudiera atribuirse fundamentalmente a la forma en que se determina la magnitud de los valores del esfuerzo efectivo ( $\sigma$ ), debido a que éste es calculado considerando que el recubrimiento es capaz de acompañar al sustrato en el proceso de deformación tanto en la región elástica como en la región plástica. No obstante, de acuerdo con el examen llevado a cabo a simple vista durante la realización de los ensayos de tracción, se pudo observar que en la superficie de los recubrimientos aparecían grietas circunferenciales cuando se alcanzaban cargas muy cercanas a lo que correspondería en el material base a su esfuerzo de fluencia.

Estas observaciones indican que el recubrimiento solo es capaz de acompañar al sustrato en una región limitada del campo elástico y el resto del ensayo obedece únicamente a la resistencia mecánica que ofrece el área de sección transversal del sustrato.

Por lo tanto, de acuerdo con estos resultados, la mayor disminución aparente encontrada en los sistemas con mayor espesor se debe fundamentalmente al hecho que el área de sección transversal del recubrimiento que supuestamente soporta carga durante el ensayo también es mayor y por ende mayor es la subestimación encontrada en las propiedades mecánicas. Contrariamente, en el caso de los ensayos realizados sobre la condición DR3, dado que el espesor es de apenas 0,03 mm, la subestimación es de menor magnitud y esto se traduce en que las curvas de tracción para esta condición (curvas de color azul) estén muy próximas a las curvas del acero sin recubrimiento (curvas de color negro) tal y como puede apreciarse claramente en la Figura V.10.



**Figura V.10. Curvas de tracción para el material base y los diferentes sistemas recubiertos.**

Por otro lado, un aspecto importante por abordar es el relacionado con la capacidad de deformación plástica que es capaz de admitir el material base con y sin recubrimiento. Esta capacidad fue cuantificada a través del porcentaje de alargamiento uniforme (%Alarg.) que sufre el acero, el cual fue reportado para cada condición en la Tabla IV.17. Resalta el hecho que para la condición DR3 dicho parámetro es notablemente inferior al determinado sobre el resto de las condiciones estudiadas. De hecho, en la Figura V.10 se aprecia claramente como en esta condición la máxima deformación uniforme es apenas de 0,012 mientras que para el resto de las condiciones la menor deformación plástica uniforme es de 0,020 (acero sin recubrimiento) lo cual representa una disminución de la primera condición respecto a la última de al menos un 40%.

En este contexto, pudiera argumentarse que la capacidad de deformación plástica en las tres condiciones recubiertas sería de esperar que fuese inferior al del material base, particularmente por el hecho que la rugosidad superficial en la intercara substrato-depósito de las probetas recubiertas es considerablemente mayor al de las probetas del material base pulido. Luego, esta condición superficial de mayor rugosidad podría favorecer el inicio de grietas en mayor cantidad o concentrar la deformación y con ello limitar la posibilidad de deformación plástica. Sin embargo, lo que muestran los resultados de tracción es que la deformación plástica de las condiciones DR1 y DR2 son similares e incluso superiores a las del acero sin recubrimiento.

Una posible explicación pudiera darse en términos de la mayor relajación de esfuerzos generados cerca de la intercara en el substrato como resultado de la mayor temperatura que pudo haber alcanzado el substrato a las distancias de rociado de 380 y 425 mm, promoviéndose una mayor capacidad de deformación, mientras que a la mayor distancia de rociado las posibilidades de que esta relajación ocurra disminuye, ocasionando como resultado final un menor porcentaje de alargamiento. Sin embargo, se debe reconocer que las observaciones realizadas, a través de MEB a aumentos de 500X, sobre las superficies de los substratos, adyacentes a la intercara substrato-depósito en las diferentes condiciones de deposición (Figura IV.10), no mostraron mayores diferencias entre si. En todos los casos se observó una microestructura con significativa deformación plástica producto del impacto de las partículas de alúmina durante el proceso de granallado, indicando que el incremento en temperatura debido al proceso de termorrociado no fue lo suficientemente elevada como para promover la recristalización de los granos superficiales del substrato deformado.

Otra posible explicación pudiera estar fundamentada en las observaciones realizadas durante el ensayo de tracción y la Figura IV.57. Tal y como se describió en el Capítulo IV, las características de agrietamiento de la condición DR3 ( $t \sim 0,03$  mm) fueron visiblemente diferentes a las encontradas para las condiciones DR1 y DR2 ( $t \sim 0,22$  mm), es decir, mientras que en el primer caso (DR3) el agrietamiento del recubrimiento se produjo a una escala mucho más pequeña y en

particular cerca de donde se produjo la estricción de la probeta (Figura IV.57(c)). En el segundo caso (DR1 y DR2) pareciera que el proceso de deformación plástica se dió en una mayor extensión a lo largo de la sección calibrada, ocasionando el agrietamiento progresivo del depósito, a lo largo de dicha región calibrada, y su delaminación por la menor capacidad de deformación transversal de éste respecto al sustrato. Se piensa que estas diferentes formas de agrietamiento del recubrimiento (las cuales son fundamentalmente producidas por las diferencias en el espesor) pudieran en cierto grado modificar la capacidad del sustrato para deformarse en la dirección transversal al eje principal de carga y con ello restringir la posibilidad que la deformación plástica uniforme se de en una mayor extensión.

Uno de los aspectos más importantes que se han derivado de la presente investigación es el relacionado con el incremento en la vida a la fatiga-corrosión que resultó de aplicar recubrimientos base níquel sobre la superficie de un acero SAE 1045.

Los resultados mostrados en la Figura IV.61, indican que el desempeño a la fatiga-corrosión de los diferentes conjuntos sustrato-recubrimiento depositados por la técnica de HVOF son muy similares entre si. Este hecho sugiere entonces que las distancias de rociado no tienen efecto alguno sobre el comportamiento a la fatiga-corrosión de estos sistemas, al menos para el intervalo de distancias de rociado (380-470 mm) y máximos esfuerzos alternantes aplicados (250-420 MPa).

De igual manera, es interesante resaltar, que para el nivel de esfuerzo más bajo (250 MPa) se obtuvo en promedio una mejora en la vida a la fatiga de las muestras termorrociadas de ~ 350% en comparación con el sustrato sin recubrir. Sin embargo, también se puede observar claramente que existe una caída continua del aumento en la vida a la fatiga-corrosión en los conjuntos recubiertos a medida que el máximo esfuerzo alternante aplicado aumenta (Figura IV.62), presentándose en promedio un aumento en la vida a la fatiga de ~ 90% para el nivel de esfuerzo más elevado (420 MPa).

Por lo tanto, se pudiera sugerir que el desempeño del sistema está condicionado por la capacidad que presenta el recubrimiento para impedir el libre paso del líquido corrosivo hacia el sustrato.

Asimismo y de mayor importancia aún, es el hecho que dicho sistema también presentó un mejor desempeño ante la fatiga-corrosión cuando es comparado con un acero SAE 1045 recubierto con un depósito industrial de cromo duro ensayado en condiciones similares. Este último, al ser ensayado al mayor esfuerzo alternante (420 MPa) presentó una disminución de la vida a la fatiga de aproximadamente 6% en comparación al sustrato sin recubrir.

Estos resultados son de gran relevancia y de uso potencial debido a que, como se ha señalado ampliamente en los últimos años, la industria del transporte aéreo y terrestre, así como la del petróleo y gas han multiplicado sus esfuerzos por encontrar substitutos capaces de reemplazar al

romo duro con la finalidad de respetar las fuertes regulaciones ambientales y de salud que se han venido aplicando en países como Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea donde este tema es de gran interés [Brooman 2004, HCAT 2004]. Por supuesto, la calificación de tales recubrimientos como un reemplazo aceptable del cromo duro requiere de su validación en componentes reales sensibles a la fatiga.

Por otro lado, un aspecto interesante de analizar es aquel relacionado con la identificación de los mecanismos que operan en la nucleación y propagación de las grietas de fatiga en los conjuntos substrato-recubrimiento. El estudio fractográfico aporta información fundamental en cuanto a la comprensión de la secuencia de agrietamiento y la misma ayudaría a explicar la notable mejora en la vida a la fatiga-corrosión presentada en los sistemas recubiertos por rociado térmico.

En este sentido, el análisis fractográfico que fue realizado sobre la mayoría de las condiciones ensayadas indicó que el proceso de fatiga de las muestras recubiertas viene dado por la nucleación y propagación de múltiples grietas en el substrato. Se destaca el hecho que para el menor esfuerzo alternante aplicado sólo unas pocas grietas en el substrato son capaces de propagarse en mayor extensión, mientras que al mayor esfuerzo alternante la mayoría de las grietas en el substrato avanzan una misma extensión pero en menor magnitud provocando que la fractura dúctil se sitúe hacia el centro de la probeta.

Asimismo, en todos los casos analizados se observó que las grietas de fatiga se pudieran nuclear de manera simultánea tanto en la intercara substrato-recubrimiento como en la superficie del depósito.

En el primer caso, dichas grietas están fundamentalmente asociadas a la presencia de partículas de alúmina embebidas en las capas superficiales y subsuperficiales del acero, las cuales generan una superficie aguda y muy irregular que funciona como un elevador local de los esfuerzos, condicionando en estas regiones el evento de nucleación y propagación hacia el interior del substrato.

En el segundo caso, el origen de las grietas pareciera atribuirse esencialmente a defectos superficiales, debido al hecho que la trayectoria de las grietas circunferenciales en la mayoría de los casos coincide con la presencia de irregularidades superficiales (poros o partículas sin fundir que han sido desalojadas) y regiones de cohesión interlamelar limitada (límites de lamelas entre partículas sin fundir). Por lo tanto, se sugiere que a pesar de los elevados esfuerzos residuales compresivos ( $\sim 1$  GPa) encontrados en la superficie de las muestras recubiertas, la nucleación de las grietas de fatiga en el recubrimiento se produce principalmente en su superficie externa. Dichas grietas posteriormente se propagarían a través del espesor hasta alcanzar la intercara, dando lugar a la delaminación del recubrimiento y/o pasando directamente al interior del substrato.

Este mecanismo explicaría la mejora en el desempeño a fatiga-corrosión del sistema recubierto incluso a niveles de esfuerzo alternante del orden de 420 MPa y de alguna manera indicaría que el recubrimiento es capaz de contribuir a soportar carga.

Las observaciones anteriores no solamente son soportadas mediante los diferentes estudios fractográficos ya señalados, sino que también encuentran justificación desde un punto de vista racional en las curvas de Wöhler mostradas en la Figura IV.61. De esta manera, se podría argumentar que sí el recubrimiento no fuese capaz de soportar parte de carga aplicada al conjunto, se produciría su agrietamiento en los primeros ciclos de carga, por lo que el esfuerzo alternante aplicado aumentaría ya que la sección transversal que soporta el momento flector establecido sería de menor magnitud. De esta forma, el ensayo de fatiga-corrosión sería equivalente al del sustrato sin recubrir.

Adicionalmente, otro aspecto que contribuiría al deterioro del desempeño a fatiga-corrosión es el relacionado con la elevada rugosidad superficial en la intercara de las muestras recubiertas, en comparación con las muestras del metal base que fueron ensayadas en una condición especular.

Por lo tanto, estos indicios permitirían suponer, como se indicó inicialmente, que el proceso de fatiga-corrosión estaría gobernado por la nucleación de grietas de fatiga en el recubrimiento. Es por ello que a bajos esfuerzos alternantes la vida a la fatiga del material recubierto es mayor que la del sustrato sin recubrir, ya que el evento de nucleación de la grieta en el recubrimiento se retarda impidiendo que el líquido corrosivo pueda actuar sobre el sustrato, mientras que al emplear esfuerzos alternantes más elevados, aunque el recubrimiento todavía es capaz de soportar carga, éste se agrieta a un menor número de ciclos y con ello se reduce el aumento en la vida a fatiga.

Por lo tanto, dicho incremento respecto al metal base se asocia fundamentalmente a la capacidad del recubrimiento para soportar carga, resistir el avance de grietas por fatiga y funcionar como una barrera efectiva que impida el libre paso del líquido corrosivo hacia el sustrato debido a su baja porosidad aparente, resistencia mecánica mayor y esfuerzos residuales de naturaleza compresiva.

Otro aspecto relevante que pudiera señalarse, es aquel relacionado con los ensayos de fatiga-corrosión efectuados sobre las probetas recubiertas en condición de “depositadas” las cuales presentaron una rugosidad superficial aparente de  $\sim 9 \mu\text{m}$  para la DR1 y  $\sim 11 \mu\text{m}$  para la DR3. Dichos ensayos mostraron que el desempeño a la fatiga-corrosión en estas condiciones son similares a aquellas correspondientes al de las probetas recubiertas pulidas cuya rugosidad superficial aparente fue de apenas  $\sim 0,11 \mu\text{m}$ .

De esta manera, sí el evento que controlara la falla por fatiga-corrosión fuera la nucleación de grietas en la superficie externa del recubrimiento producto de las irregularidades existentes como consecuencia de la rugosidad, a mayor rugosidad superficial se produciría una mayor concentración

de esfuerzos, por lo que la nucleación de las grietas ocurriría en menor tiempo, reduciendo así la vida a la fatiga-corrosión de las muestras “depositadas”.

Los resultados de la presente investigación que indican que la rugosidad superficial no tiene ingerencia en la vida a la fatiga-corrosión permiten concluir que la nucleación de las grietas estaría asociada principalmente a la presencia de defectos superficiales con un radio de curvatura mucho menor que el generado por las grandes diferencias entre las rugosidades aparentes reportadas en los recubrimientos. De esta manera, dado que el efecto corrosivo es más acentuado para un elevado número de ciclos a falla (menor esfuerzo alternante) pudiera especularse que dichos defectos con menor radio de curvatura estarían asociados a la formación de picaduras de corrosión inducidas por la acción de la solución salina, la cual atacaría en puntos muy localizados la superficie del recubrimiento, controlando en ambas condiciones superficiales el evento de nucleación de las grietas.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

La presente investigación ha permitido evaluar el efecto de la distancia de rociado sobre el comportamiento mecánico de los recubrimientos de Colmonoy 88, depositados sobre un acero SAE 1045 empleando la técnica de proyección térmica oxígeno-combustible de alta velocidad (HVOF), estableciéndose las siguientes correlaciones entre la distancia de rociado, características microestructurales y propiedades mecánicas del depósito:

1. La calidad de los recubrimientos termorociados en términos de su rugosidad superficial, cantidad de partículas sin fundir, presencia de poros y grietas entre las lamelas se ve afectada de manera adversa con el incremento en la distancia de rociado de los polvos de Colmonoy 88.

La rugosidad superficial aparente de los recubrimientos en la condición de “depositada”, en orden creciente con la distancia de rociado, fue de aproximadamente 8, 10 y 11  $\mu\text{m}$ , lo cual representó un aumento en dicho indicador de 22 y 36% para la DR2 y DR3 respectivamente, en comparación con la DR1. Asimismo, el estudio microestructural en la ST y la SUP permitió cuantificar la fracción volumétrica de partículas sin fundir, siendo ésta en promedio de aproximadamente 0,06; 0,09 y 0,16 para las DR1, DR2 y DR3 respectivamente. Además, se encontró que la porosidad aparente de los recubrimientos fue menor a 0,5% en todas las condiciones pero con una ligera tendencia a aumentar y ubicarse hacia los límites de las lamelas de las partículas sin fundir con la distancia de rociado.

Por lo tanto, un incremento en la distancia de rociado desde 380 hasta 470 mm promovió una disminución de la energía térmica con la que llegan las partículas en vuelo al sustrato, trayendo como consecuencia que su capacidad para deformarse plásticamente al impactar sobre la superficie del sustrato, así como sobre las capas sucesivas del mismo depósito, disminuya significativamente.

2. El estudio microestructural también permitió identificar una microestructura de lamelas con una orientación preferencial paralela a la intercara sustrato-recubrimiento en la ST, mientras que en la SUP se aprecia una microestructura cuasi-equiaxial. Por lo tanto, debido al proceso mismo de deposición se presentó una microestructura visiblemente anisotrópica.
3. La microestructura de los recubrimientos proyectados térmicamente juega un rol muy importante en la determinación de la dureza instrumentada y del módulo de elasticidad aparente, las cuales son difíciles de predecir en forma precisa debido a su heterogeneidad y que dependen

de la magnitud de la carga de indentación aplicada, la dirección en la que se realiza el ensayo de indentación y la distancia de rociado.

La dureza instrumentada y el módulo de elasticidad aparente muestran un marcado ISE, el cual fue atribuido al número de lamelas contenido bajo el volumen deformado por el indentador, a la heterogeneidad de la microestructura local y el mecanismo de deformación plástica a través del deslizamiento de las lamelas en función de la carga aplicada. Por lo tanto, las magnitudes adecuadas de estas propiedades deberían ser calculadas independientemente del valor de la carga aplicada.

Asimismo, ambas propiedades exhiben un comportamiento anisotrópico, encontrándose valores de mayor magnitud en la sección transversal respecto a aquellos determinados en la superficie. De esta manera, la variación en la dureza instrumentada fue explicada en términos de las diferentes interacciones mecánicas presentes entre el indentador, el recubrimiento y la presencia de interfases entendidas como límites de lamelas. En el caso del módulo de elasticidad aparente, la variación fundamentalmente fue asociada con el menor microagrietamiento interlamelar sufrido por los recubrimientos a través del espesor (ST) el cual se traduce en una mayor rigidez del sistema.

En cuanto a la distancia de rociado, se encontró que en la medida en que se incrementa este parámetro menor es el valor de ambas propiedades, tanto en la sección transversal como en la superficie de los depósitos, con la excepción de aquellos valores de dureza obtenidos en la superficie donde la tendencia se invierte de manera inesperada, aunque tal observación no es concluyente debido a la gran desviación estándar de los resultados. Los valores de dureza encontrados variaron en la sección transversal entre 6 y 7 GPa y en la superficie entre 5 y 5,5 GPa, mientras que para el módulo de elasticidad aparente los valores estuvieron comprendidos entre 157-195 GPa y 121-161 GPa, para la sección transversal y la superficie, respectivamente. Por lo tanto, se sugiere que el módulo de elasticidad aparente calculado a partir de la rigidez del sistema, mediante el método de Oliver y Pharr (1992, 2004), constituye una propiedad con mayor sensibilidad a pequeños cambios en la microestructura de estos recubrimientos. La mayor rigidez encontrada en los recubrimientos a menor distancia de rociado fue atribuida fundamentalmente al contacto más estrecho que se establece entre las lamelas, lo cual a su vez estaría asociado a la menor cantidad de partículas sin fundir y a la menor cantidad de microagrietamiento encontrado bajo estas condiciones.

4. La relación de profundidad de huella residual a profundidad de penetración a carga máxima  $h_f/h_{max}$  fue de  $\sim 0,80$ , para todas las condiciones estudiadas. Asimismo, se encontró que las huellas residuales no sufrieron el fenómeno de apilamiento, por lo que de acuerdo a los estudios de

Bolshakov y Pharr (1998) pudiera sugerirse que los depósitos tendrían que presentar cierta capacidad de endurecimiento por deformación.

5. La dureza instrumentada calculada a través del método propuesto por Joslin y Oliver (1990) puede considerarse como la dureza intrínseca de los recubrimientos, tal y como fue corroborado mediante la expresión de Thomas *et al.* (1987). Los valores obtenidos a través de este método son independientes de la ocurrencia de fenómenos de apilamiento o hundimiento.
6. El método de Zeng y Chiu (2001) no es capaz de predecir en forma adecuada los valores del módulo de elasticidad aparente en el acero, ni la ocurrencia de hundimiento en los recubrimientos. Sin embargo, de manera sorprendente predice con un buen grado de ajuste la resistencia a la fluencia de estos materiales al compararlos con aquellos valores estimados al realizar los ensayos de indentación esférica en conjunto con el uso de las ecuaciones de mecánica de contacto. Los recubrimientos presentaron una resistencia a la fluencia de aproximadamente 2 GPa.
7. Se logró establecer una correspondencia entre los valores de resistencia a la fluencia determinados por el método de Zeng y Chiu (2001) y los valores de dureza instrumentada obtenidos según el método de Joslin y Oliver (1990), para los recubrimientos termorrociados, esta tendencia fue similar a la propuesta por Tabor (1951) del tipo  $\sigma^{ZC} = H_{IT}/c$  donde el factor  $c$  toma el valor de  $2,76 \pm 0,09$ .
8. Los esfuerzos residuales determinados en la superficie de los recubrimientos en la fase de Ni, a través de la técnica de difracción de rayos X, fueron de naturaleza compresiva y su magnitud de  $\sim 1$  GPa para todas las condiciones, lo cual pudiera ser atribuido a los esfuerzos de impacto que prevalecen frente a los esfuerzos de temple y los esfuerzos térmicos.
9. Los conjuntos sustrato-recubrimiento sometidos a los ensayos de tracción uniaxial mostraron la capacidad de acompañar al sustrato en el proceso de deformación, permanecer libre de grietas aparentes y mostrar una buena adherencia al sustrato hasta alcanzar un valor aproximadamente igual a la resistencia a la fluencia del conjunto (918 MPa). En la medida en que se prosiguió con el ensayo, el recubrimiento comenzó a agrietarse transversalmente respecto al eje principal de aplicación de la carga y eventualmente se generaron algunas grietas longitudinales que produjeron la delaminación del depósito. La resistencia mecánica de los sistemas recubiertos son similares al del sustrato sin recubrir.

10. Las distancias de rociado en el intervalo de 380 a 470 mm aparentemente no tienen influencia alguna sobre la resistencia a la fatiga-corrosión de los conjuntos substrato-recubrimiento. Sin embargo, la presencia de los diferentes recubrimientos de Colmonoy 88 con un espesor promedio de  $\sim 150 \mu\text{m}$  generan un aumento significativo en la vida a fatiga-corrosión que varía entre 90 y 440% en el intervalo de máximos esfuerzos alternantes comprendidos entre 250-420 MPa en comparación con las muestras del material base. Asimismo, estos sistemas también presentaron un mejor desempeño ante la fatiga-corrosión en comparación con un acero recubierto con un depósito industrial de cromo duro.
11. El estudio fractográfico llevado a cabo por MEB en conjunto con el análisis de las diferentes curvas de Wöhler demostraron que el proceso de fatiga-corrosión fue gobernado por la nucleación de las grietas de fatiga en la superficie externa del recubrimiento. Particularmente, al menor esfuerzo alternante aplicado (250 MPa) se concluyó que la grieta de fatiga se originaba principalmente en defectos superficiales con un radio de curvatura muy pequeño asociado principalmente con la formación de picaduras de corrosión inducidas por la acción del líquido corrosivo.
12. Por último, el mejor comportamiento a la fatiga-corrosión de los sistemas recubiertos con Colmonoy 88 respecto al metal base sin recubrir fue asociado fundamentalmente a las características que presentó el recubrimiento para comportarse como un elemento que soporta parte de la carga aplicada, resistir el avance de las grietas por fatiga y funcionar como una barrera efectiva en impedir el libre paso de la solución corrosiva hacia el substrato debido a su baja porosidad aparente, resistencia mecánica mayor y elevados esfuerzos residuales de naturaleza compresiva.

## CAPÍTULO VII

### RECOMENDACIONES

1. Realizar ensayos de fatiga-corrosión y fatiga al aire en sistemas similares al empleado en esta investigación en la condición superficial de “depositadas” y pulidas sobre un amplio intervalo de esfuerzos alternantes con la finalidad de establecer en forma más clara la influencia del acabado superficial y de la solución corrosiva en la secuencia de agrietamiento de las muestras recubiertas.
2. Determinar el perfil de esfuerzos residuales de los recubrimientos termorrociados a través del espesor, mediante técnicas de remoción de capas, remoción de material por agujereado o difracción de rayos X en conjunto con pulido electrolítico a fin de contar con mayor cantidad de elementos que permitan correlacionar éstos con el desempeño a fatiga de las probetas recubiertas.
3. Llevar a cabo ensayos de corrosión electroquímica sobre las muestras recubiertas con la finalidad de obtener mayor información en cuanto a la constitución de los diferentes depósitos en términos de la presencia de grietas y porosidad interconectada las cuales se esperan afecten la calidad de los recubrimientos.
4. Evaluar el comportamiento de carga-descarga de indentación de otros materiales con propiedades mecánicas conocidas con la finalidad de comprender de que manera están relacionadas las propiedades mecánicas de los materiales con los parámetros  $\theta$  y  $h_0$  determinados a partir de la metodología propuesta por Zeng y Chiu (2001). En particular, es importante comprender si efectivamente existe una dependencia entre  $\theta$  y  $\sigma_y / \sigma_u$  y entre  $\theta$  y  $h_0 / h_{max}$ .

## CAPÍTULO VIII

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed R. Contact fatigue failure modes of HVOF coatings. *Wear*, Vol. 253, No. 3-4, 2002, pp. 473-487.
- Ahmed R., Hadfield M., Tobe S. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2000, pp. 399.
- Ahn J.-H., Kwon D. *Journal of Materials Research*, Vol. 16, 2001, pp. 3170.
- Akebono H., Komotori J., Shimizu M. Effect of coating microstructure on the fatigue properties of steel thermally sprayed with Ni-based self-fluxing alloy, *International Journal of Fatigue*. Vol. 30, 2008, pp. 814-821.
- Al-Anazi M., Hashmi M.S.J., Yilbas B.S. High-velocity oxy-fuel thermally sprayed CoNiCrAlY coatings on Ti-6Al-4V alloy: high cycle fatigue properties of coating. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, Vol. 221, No. 4, 2007, pp. 647-654.
- Alcalá J., Gaudette F., Suresh S., Sampath S. Instrumented spherical micro-indentation of plasma-sprayed coatings. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 316, 2001, pp. 1-10.
- Alcalá J., Giannakopoulos A.E., Suresh S., Continuous measurements of load-penetration curves with spherical microindenters and the estimation of mechanical properties. *Journal of Materials Research*, Vol. 13, No. 5, 1998, pp. 1390-1400.
- Al-Fadhli H.Y., Stokes J., Hashmi M.S.J., Yilbas B.S. HVOF coating of welded surfaces: Fatigue and corrosion behaviour of stainless steel coated with Inconel-625 alloy. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 2006, pp. 4904-4908.
- Antunes J.M., Menezes L.F., Fernandes J.V., *Int. J. Solids Struct.* Vol. 43, Nos. 3-4, 2006, pp. 784.
- Ashby M.F. y Jones D.R.H. *Engineering Materials 1. An Introduction to their Properties and Applications*. Butterworth-Heinemann, Second Edition, 2002, pag. 34.
- ASTM E 2109-01. Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. *Annual Book of ASTM Standards*, 2001.
- ASTM A 370-02. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.
- ASTM E 606-04. Standard Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing. *Annual Book of ASTM Standards*, 2004.

- Atkins A.G., Tabor D. Plastic indentation in metals with cones. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 13, 1965, pp. 149-164.
- Baik J.-S., Kim Y.-J. Effect of nozzle shape on the performance of high velocity oxygen-fuel thermal spray system. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 22-23, 2008, pp. 5457-5462.
- Bansal P., Shipway P. H., Leen S. B. Residual stresses in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed coatings-Modelling the effect of particle velocity and temperature during the spraying process. *Acta Materialia*, Vol. 55, 2007, pp. 5089-5101.
- Bartuli C., Valente T., Cipri F., Bemporad E., Tului M. Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No. 2, 2005, pp. 187-195.
- Basquin O.H. *Proc. ASTM*, vol. 10 Part II, 1910, pag. 625.
- Bernecki T. F., eds., ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1993, pp. 607-612.
- Bilodeau G. G. Regular pyramid punch problem. *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 59, No. 9, 1992, pp. 519-523.
- Bolelli G., V. Cannillo, L. Lusvardi, T. Manfredini. Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings. *Wear*, Vol. 261, 2006, pp. 1298-1315.
- Bolshakov A. y Pharr G.M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research*, Vol. 13, No. 4, 1998, pp. 1049-1058.
- Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part II. finite element simulations. *Journal of Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 1996, pp. 760-768.
- Boudi A.A., Hashmi M.S.J., Yilbas B.S. Fatigue testing of Inconel-625 coatings on carbon and stainless steel after one and three weeks of exposure to aqueous electrolytic solution. *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 60, No. 1, 2008, pp. 24-30.
- Briscoe B. J., Sebastian K. S., Adams M. J. The effect of indenter geometry on the elastic response to indentation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1994, Vol. 27, pp. 1156-1162.
- Brooman E.W. Wear Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Chromium Coatings: Nickel-Based Candidates. *Metal Finishing*, September 2004, pp. 75-82.
- Buffoli A., Pesetti M., in: C. C. Berndt, S. Sampath (Eds.), Proc. 8th Nat. Thermal Spray Conf.: Thermal Spray Science and Technology, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp. 671.

- Carvalho A.L.M., Voorwald H.J.C. Influence of shot peening and hard chromium electroplating on the fatigue strength of 7050-T7451 aluminum alloy. *International Journal of Fatigue*, Vol. 29, 2007, pp. 1282-1291.
- Chang C. H., Moore R. L., Numerical simulation of gas and particle flow in a high-velocity oxygen-fuel (HVOF) torch. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 4, No. 4, 1995, pp. 358-366.
- Cheng C.-M., Cheng Y.-T. On the initial unloading slope in indentation of elastic-plastic solids by an indenter with an axisymmetric smooth profile. *Applied Physics Letters*, Vol. 71, No. 18, 1997, pp.2623-2625.
- Cheng Y.-T., Cheng C.-M. Scaling relationships in conical indentation of elastic-perfectly plastic solids. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 36, No. 8, 1999, pp. 1231-1243.
- Cheng Y.-T., Cheng C.-M. Scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work hardening. *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 3, 1998, pp. 1284-1291. (a)
- Cheng Y.-T., Cheng C.-M. Analysis of indentation loading curves obtained using conical indenters. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 77, No. 1, 1998, pp. 39-47. (b)
- Cheng Y.-T., Cheng C.-M. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation. *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 5, 1998, pp. 614-616. (c)
- Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S., Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2007, pp. 509-521.
- Clyne T. W., Gill S. C. Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 5, No. 4, 1996, pp. 401-418.
- Clyne T. W. Residual stresses in thick and thin surface coatings. In: *Encyclopaedia of Materials Science and Technology*. Elsevier 2001.
- CTDS. Colmonoy technical data sheet. *Wall Colmonoy Corporation*. Wear-resistant products and services, 2008. [www.wallcolmonoy.com](http://www.wallcolmonoy.com).
- Dent A.H., Horlock A.J., McCartney D.G., Harris S.J., Surf. Coat. Technol. 139 (2001) 244.
- Dent A.H., Horlock A.J., McCartney D.G., Harris S.J., Mater. Sci. Eng. A283 (2000) 242.
- Dobler K., Kreye H., Schwetzke R. Oxidation of stainless steel in the high velocity oxy-fuel process. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 9, No. 3, 2000, pp. 407-413.
- Doerner M. F., W. D. Nix. *Journal of Materials Research*, Vol. 1, 1986, pp. 601.
- Dolatabadi A., Mostaghimi J., Pershin V. Effect of a cylindrical shroud on particle conditions in high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 137, 2003, pp. 214-224.

- Factor M., Roman I. Microhardness as a Simple Means of Estimating Relative Wear Resistance of Carbide Thermal Spray Coatings: Part 1. Characterization of Cemented Carbide Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 468-481.
- Fauchais P., Vardelle A., Dussoubs B. Quo vadis thermal spraying?. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 10, No. 1, 2001, pp. 44-66.
- Field J.S., Swain, M.V. A simple predictive model for spherical indentation. *Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 2, 1993, pp. 297-306.
- Field J.S., Swain, M.V. Determining the mechanical properties of small volumes of material from submicrometer spherical indentations. *Journal of Materials Research*, Vol. 10, No. 1, 1995, pp. 101-112.
- Fischer-Cripps A., Nanoindentation, Springer-Verlag, New York, 2002
- Forcey K.S. e Iordanova I. Texture and residual stresses in thermally sprayed coatings *Surface and Coatings Technology*, Vol. 91, 1997, pp. 174-182.
- Franco A.R. Jr., Pintaúde G., Sinatora A., Pinedo C.E., Tschitschin A.P. The Use of a Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness. *Materials Research*, Vol. 7, No. 3, 2004, pp. 483-491.
- Fukumoto M., Ohgitani I., Shiiba M., Yasui T. Effect of substrate surface change by heating on transition in flattening behaviour of thermal sprayed particles. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 10-12 May 2004, Osaka, Japan. ASM International 2004.
- Fukushima T., Yamada H., Kawakita J. y Kuroda S. Correlation between the in-flight conditions of HVOF sprayed alloy particles and the coating structure. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2002, pp 912-917.
- Gadow R., M. J. Riegert-Escribano and M. Buchmann. Residual Stress Analysis in Thermally Sprayed Layer Composites, Using the Hole Milling and Drilling Method. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No. 1, 2005, pp. 100-108.
- Giannakopoulos A. E. Larsson P.-L. Analysis of pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics. *Mechanics of Materials*, Vol. 25, No. 1, 1997, pp. 1-35.
- Giannakopoulos A. E., Larsson, P. -L. and Vestergaard, R., Analysis of Vickers indentation. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 31, No. 19, 1994, pp. 2679-2708.
- Giannakopoulos, A. E. and Suresh, S., Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. *Scripta Materialia*, Vol. 40, No. 10, 1999, pp. 1191-1198.
- Gil L. y Staia M.H. Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings. *Thin Solid Films*, Vol. 420-421, 2002, pp. 446-454.

- Godoy C., Souza E., Lima M., Batista J. Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment. *Thin Solid Films*, Vol. 420-421 (2002) 438-445.
- Göken M., Kempf M. y Nix W.D., *Acta Mater.* Vol. 49, 2001, pp. 903.
- Gong J., Miao H., Zhao Z. y Guan Z., *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 303, 2001, pp. 179.
- Gong J., Miao H., Peng Z. y Qi L., *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 354, 2003, pp. 140.
- Greving D.J., Shadley J.R., Rybicki E.R. Effects of coating thickness and residual stresses on the bond strength of ASTM C633-79 thermal spray coating test specimens. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 3, No. 4, 1994, pp. 371-378. (a)
- Greving D.J., Rybicki E.R., Shadley J.R. Through-thickness residual stress evaluations for several industrial thermal spray coatings using a modified layer-removal method. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 3, No. 4, 1994, pp. 379-388. (b)
- Gu S., Eastwick C.N., Simmons K.A., McCartney D.G. Computational fluid dynamic modeling of gas flow characteristics in a high-velocity oxy-fuel thermal spray system. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 10, No. 3, 2001, pp. 461-469.
- Guessasma S., Montavon G., Coddet C. On the effects of processing parameters on pore network architecture and characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%wt. TiO<sub>2</sub>: experimental quantification and prediction by artificial intelligence. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 10-12 May 2004, Osaka, Japan. ASM International 2004.
- Guo S., Kagawa Y. Young's moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. *Scripta Materialia*, Vol. 50, 2004, pp. 1401-1406.
- Hackett C.M. y Settles G.S. Turbulent Mixing of the HVOF Thermal Spray and Coating Oxidation. In: C. C. Berndt & S. Sampath (eds). *Thermal Spray Industrial Applications*. Boston, USA, 1994, ASM International, Ohio, USA, 1994, pp. 307-312.
- Hamatani H., Ichiyama Y. y Kobayashi J. Mechanical and thermal properties of HVOF sprayed Ni based alloys with carbide. *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 3, 2002, pp. 319-326.
- Hanson T. C., C. M. Hackett y G. S. Settles. Independent control of HVOF particle velocity and temperature. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 11, No. 1, 2002, pp. 75-85.
- Hauk V. Structural and residual stress analysis by nondestructive methods. *Elsevier Science*, 1997, pp. 17- 491.
- Hay J.L. y Pharr G.M. "Instrumented Indentation Testing", *Mechanical Testing and Evaluation*, ASM Handbook, 2000, Vol. 8, pag. 231.

- HCAAT. Hard Chrome Alternatives Team. Validation of HVOF Thermal Spray Coatings as Replacements for Hard Chrome Plating On Hydraulic/Pneumatic Actuators. August 2, 2004.
- Herman H. y Sampath S. Thermal sprayed coatings. In: K. H. Stern, editor. Metallurgical and ceramic protective coatings. TWI Press, 1996.
- Herman H., Sampath S., McCune R., *Bull M.R.S.* Vol. 25, No. 7, 2000, pp. 17-25.
- Hernandez L., Berrios J. A., Villalobos C., Pertuz A., Puchi-Cabrera E.S. Fatigue properties of a 4340 steel coated with a Colmonoy 88 deposit applied by high-velocity oxygen fuel. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, 2000, pp. 68-77.
- Hertz H. *J. reine angew. Math*: a full English translation appears in Miscellaneous Papers (1896), London, (1881). 92, 156.
- Higuera-Hidalgo V., Belzunce-Varela J., Carriles-Menéndez A., Poveda-Martínez S. Experimental study. Effects of Thermal Spray Procedure and Thermal Fatigue on Microstructure and Properties of NiCrAlMoFe Coating. *Surface Engineering*, Vol. 17, No. 6, 2001, pp. 512-517.
- Ibrahim A. y Berndt C.C. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 456, 2007, pp. 114-119.
- Ibrahim A. y Berndt C.C. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2000, pp. 1297–1301.
- Ibrahim A., Lima R.S., Berndt C.C., Marple B.R.. Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania (TiO<sub>2</sub>) thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, pp. 7589-7596.
- Irving R., Knight R., Smith R.W. The HVOF process The Hottest Topic in the thermal spray industry. *Welding Journal*, Vol. 72, No. 7, 1993, pp. 25-30.
- Johnson K.L. Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- Johnson K.L. The correlation of indentation experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 18, 1970, pp. 115-126.
- Joslin D.L., Oliver W.C. *Journal of Materials Research*. Vol. 5, 1990, pp. 123-126.
- Katanoda A., Kuroda S., Kawakita J., Fukunuma H., Matsuo K.. A Study of Gas and Particle Flow Characteristics in HVOF Thermal Spraying Process. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 10-12 May 2004, Osaka, Japan. ASM International 2004.
- Kawakita J. y Kuroda S.. Restricted oxidation of HVOF sprayed deposits by composition control of combustion gas. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 10-12 May 2004, Osaka, Japan. ASM International 2004.

- Kesler O., Matejicek J., Sampath S., Suresh S., Gnaeupel-Herold T., Brand P.C. y Prask H.J.. Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 257, 1998, pp. 215-224. (a)
- Kesler O., Finot M., Suresh S. y Sampath S.. Determination of processing-induced stresses and properties of layered and graded coatings: Experimental method and results for plasma-sprayed Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, Vol. 45, 1997, pp. 3123-3134. (b)
- Khaled T. A look at hard chrome replacement. Report # ANM-112N-01-02. Lakewood, CA, January 2002, pp. 1-24.
- Kim H.J. y Kweon Y.G.. Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests. *Thin Solid Films*, Vol. 342, 1999, pp. 201-206.
- Kimmari E., Kommel L. Application of the continuous indentation test method for the characterization of mechanical properties of B<sub>4</sub>C/Al composites. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, Vol. 12, No. 4, 2006, pp. 399-407.
- King R.B. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 23, No. 12, 1987, pp. 1657-1664.
- Knight R., Smith R.W. In: *Thermal Spray Coatings: Research, Design, and Applications*, C. C. Berndt y T. F. Bernecki, eds., ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1993, pp. 607-612.
- Knight R., Smith R. W., Xiao Z., T. T. Hoffman, "Particle velocity measurements in HVOF and APS systems" in: C. C. Berndt, S. Sampath (Eds.), *Thermal Spray Industrial Applications, Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference*, ASM International, Ohio, USA, 1994, pp. 331-336.
- Knotek O. Thermal spraying and detonation gun processes in: *Handbook of Hard Coating Deposition Technologies, Properties and Applications*. Edited by Rointan F. Bunshah, University of California, Los Angeles, California. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. 2000, pp. 77-107.
- Kong G., Zhang D., Brown P.D., McCartney D.G., Harris S.J., *Materials Science and Technology*, Vol. 19, 2003, pp. 1003.
- Korpiola K. High temperature oxidation of metal, alloy and cermet powders in HVOF spraying process. Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy (2004).
- Korpiola K., Hirnoven J.P., Laas L. y Rossi F. The influence of nozzle design on HVOF exit gas velocity and coating microstructure. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6, No. 4, 1997, pp. 469-474.

- Kowalsky K.W., Marantz D.R., Smith M.F., Oberkamp W.L., in: T. F. Bernecki (Ed.) *Thermal Spray Research and Applications*, ASM International, Ohio, USA, 1991, pp. 587-592.
- Krell A. y Schädlich S., *Mater. Sci. Eng. A307* (2001) 172.
- Krepeski R.P., *Thermal spray coating applications in the chemical process industries*, MTI Publication No 42, NACE International, USA, 1993.
- Kroupa F. y Plesek J. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 328, 2002, pp.1.
- Kulkarni A., Gutleber J., Sampath S., Goland A., Lindquist W.B., Herman H., Allen A.J., Dowd B. Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high-velocity oxygen-fuel combustion spraying. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 369, 2004, pp. 124-137.
- Kuroda S. In: *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, C. Coddet, ed., ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH., 1998, pp. 539-550.
- Kuroda S., Fukushima T., Kitahara S. In: *Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology*, C.C. Berndt, ed., ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1992, pp. 903-909.
- Kuroda S., Inoue T., Kishi A., Yokoyama K., Yumoto H., Gotoh Y. Evaluation of adhesive strength of HVOF sprayed metallic alloy coatings by a modified tensile test. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 10-12 May 2004, Osaka, Japan, ASM International 2004. pp. 138-142.
- Kuroda S., Tashiro Y., Yumoto H., Taira S., Fukanuma H., Tobe S. Peening action and residual stresses in high-velocity oxygen fuel thermal spraying of 316L stainless steel. *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, No. 2, 2001, pp. 367-374.
- Kuroda S., Fukushima T. y Kitahara S.. *Thin Solid Films*, Vol. 164, 1988, pp. 157.
- La Barbera-Sosa J.G., Santana Y.Y., Staia M.H., Chicot D., Lesage J., Caro J., Mesmacque G., Puchi-Cabrera E.S.. Microstructural and mechanical characterization of Ni-base thermal spray coatings deposited by HVOF. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, pp. 4552-4559.
- Larsson P.-L., Giannakopoulos A.E., Soderlund E., Rowcliffe D.J., Vestergaard R. Analysis of Berkovich indentation. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 33, No. 2, 1996, pp. 221-248.
- Lau M.L. y Lavernia E.J. *Thermal spray processing of Nanocrystalline materials in: Nanostructured Materials, Processing, Properties and Potential Applications*. Edited by Carl C. Koch, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina. Noyes Publications, Norwich, New York, USA (2002) 51-72.

- Leigh S.H. y Berndt C.C. Modelling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids. *Acta Materialia*, Vol. 47, No. 5, 1999, pp. 1575-1586.
- Leigh S.H., Lin C.-K. y Berndt C.C. Elastic Response of Thermal Spray Deposits under Indentation Tests. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 8, 1997, pp. 2093-2099.
- Li J. y Ding C. Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr coatings using Knoop indentation testing. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 135, 2001, pp. 229-237.
- Li M. y Christofides P.D. Computational study of particle in-flight behavior in the HVOF thermal spray process. *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, 2006, pp. 6540-6552.
- Li X. y Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, Vol. 48, 2002, pp. 11-36.
- Li Y., Khor K.A. Mechanical properties of the plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrSiO<sub>4</sub> coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 150, 2002, pp. 143-150.
- Lima C.R.C, Camargo F., Lima C.R.P. Metallographic evaluation and process correlation of thermally sprayed coatings. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 10-12 May 2004, Osaka, Japan, ASM International 2004. pag. 448.
- Lima R.S., Kucuk A., Berndt C.C.. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 135, 2001, pp. 166-172.
- Lima R.S. y Marple B.R. Near-isotropic air plasma sprayed titania. *Acta Materialia*, Vol. 52, 2004, pp. 1163-1170.
- Lima R.S., Kruger S.E., Lamouche G., Marple B.R. Elastic Modulus Measurements via Laser-Ultrasonic and Knoop Indentation Techniques in Thermally Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No. 1, 2005, pp. 52-60.
- Lin C.K., Leigh S.H., Berndt C.C., in: A. Ohmori (Ed.), *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, pag. 903.
- Marin de Camargo J.A., Herman Jacobus Cornelis, Voorwald Maria Odila Hilário Cioffi, Midori Yoshikawa Pitanga Costa. Coating residual stress on fatigue performance of 7050-T7451 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, pp. 9448-9455.
- Marple B.R. y Lima R.S. Process Temperature/Velocity-Hardness-Wear Relationships for High-Velocity Oxyfuel Sprayed Nanostructured and Conventional Cermet Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No. 1, 2005, pp. 67-76.
- Matejicek J. y Sampath S. In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings, Part 1: apparatus and analysis. *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, pp. 863-872.

- Matejcek J., Sampath S., Brand P.C., Prask H.J. Quenching, thermal and residual stress in plasma sprayed deposits: NiCrAlY and YSZ coatings. *Acta Materialia*, Vol. 47, 1999, pp. 607-617.
- Matejcek J., S. Sampath, P. C. Brand y H. J. Prask. In: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C. C. Berndt, ed. ASM INTERNATIONAL, Materials Park, OH, 1997, pp. 861-866.
- Matejcek J., Sampath S., y Dubsky J.. X-ray residual stress measurement in metallic and ceramic plasma sprayed coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 7, 1998, pp. 489-496.
- Matejcek J. y Sampath S. Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. *Acta Materialia*, Vol. 49, 2001, pp. 1993-1999.
- McGrann R.T.R., Greving D. J., Shadley J. R., Rybicki E. F., Kruecke T. L., Bodger B. E. The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminium. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 108-109, 1998, pp. 59-64. (a)
- McGrann R.T.R., Greving D.J., Shadley J. R., Rybicki E. F., Bodger B. E., Somerville D. A. The effect of residual stress in HVOF tungsten carbide coatings on the fatigue life in bending of thermal spray coated aluminum. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 7, No. 4, 1998, pp. 546-552. (b)
- McGrann R.T.R., D. J. Greving, E. F. Rybicki, J. R. Shadley, D. A. Sommerville and B. E. Bodger. Fatigue Life in Bending and Coating Residual Stress in Tungsten Carbide Thermal Spray Coatings on Aluminum and Steel Substrates, *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C. C. Berndt, Ed., Sept. 15-18, 1997, pp. 737-742.
- Menčík J., Munz D., Quandt E., Weppelmann E.R., Swain M.V. *Journal of Materials Research*, Vol. 12, No. 9, 1997, pag. 2475.
- Mohammadi Z., Ziaei-Moayyed A.A., Sheikh-Mehdi Mesgar A. Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science*, Vol. 253, 2007, pp. 4960-4965.
- Nakamura T., Qian G., Berndt C.C. Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 3, 2000, pp. 578-584.
- Nascimento M.P., Souza R.C., Pigatin W.L., Voorwald H.J.C. Effects of surfaces treatments on the fatigue strength of AISI 4340 aeronautical steel. *International Journal of Fatigue*, Vol. 23, 2001, pp. 607-618. (a)
- Nascimento M. P., Souza R.C., Miguel I.M., Pigatin W.L., Voorwald H.J.C. Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 138, 2001, pp. 113-124. (b)

- Nieminen R., Vuoristo P., Niemi K., Mantyle T., Barbezat G. Rolling contact fatigue failure mechanisms in plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings. *Wear*, Vol. 212, No. 1, 1997, pp. 66-77.
- Ochoa E. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Central de Venezuela, 2002.
- Ogawa T., Tokaji K., Ejimat T., Kobayashi Y., Harada Y. *Proceeding of the 15th International Thermal Spray Conference*, 25–29 Nice, France (1998), pp. 635–640.
- Oh J., Komotori J., Song J. Fatigue strength and fracture mechanism of different post-fused thermal spray-coated steels with a Co-based self-fluxing alloy coating. *International Journal of Fatigue*, Vol. 30, 2008, pp. 1441-1447.
- Oliveira F., Hernandez L., Berrios J. A., Villalobos C., Pertuz A., Puchi-Cabrera E. S. Corrosion–fatigue properties of a 4340 steel coated with Colmonoy 88 alloy, applied by HVOF thermal spray. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, No. 2, 2001, pp. 128-135.
- Oliver W.C. y Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 6, 1992, pp. 1564-1583.
- Oliver W.C. y Pharr G.M., Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 1, 2004, pp. 3-20.
- Padilla K., Velázquez A., Berrios J.A. and Puchi-Cabrera E.S., Fatigue behavior of a 4140 steel coated with a NiMoAl deposit applied by HVOF thermal spray. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 150, 2002, No. 2, pp. 151-162.
- Parker D.W. y Kutner G.L. HVOF-Spray Technology-Poised for Growth. *Journal of Advanced Materials and Processes*, Vol. 139, No. 4, 1991, pag. 68.
- Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, England, 1995.
- Pei Y.T., Song G.M., Sloof W.G., De Hosson J.Th.M. A methodology to determine anisotropy effects in non-cubic coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, pp. 6911-6916.
- Pejryd L., Wigren J., Greving D.J., Shadley J.R., Rybicki E.F. Residual Stress as a Factor in the Selection of Tungsten Carbide Coatings for a Jet Engine Application. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 4, 1995, pp. 268-274.

- Pharr G.M., Oliver W.C., Brotzen F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 3, 1992, pp. 613-617.
- Pina J., Dias A., Lebrun J.L. Mechanical stiffness of thermally sprayed coatings and elastic constants for stress evaluation by X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 267, 1999, pp. 130-144.
- Pina J., Dias A., François M., Lebrun J.L. Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 96, No. 2-3, 1997, pp.148-162.
- Pina J., Dias A., Lebrun J.L. Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 347, 2003, pp. 21-31.
- Planche M., Liao H., Coddet C. Comparison of in-flight particle characteristics and coatings properties while spraying NiCrBSi powder with different spraying processes. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 10-12 May 2004, Osaka, Japan. ASM International, 2004, pp. 235-239.
- Prevey P.S. X-ray diffraction residual stress techniques. *Materials Characterization*, ASM Handbook. Vol. 9, 1998, pp. 780-791.
- Puchi-Cabrera E.S., Staia M.H., Lesage J., Chicot D., La Barbera-Sosa J.G., Ochoa-Pérez E.A. Fatigue performance of a SAE 1045 steel coated with a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, pp. 2038-2045.  
(a)
- Puchi-Cabrera E.S., Maccio R., Staia M.H. Fatigue behaviour of 7075-T6 aluminium alloy coated with WC-12Co alloy deposited by plasma spray. *Surface Engineering*, Vol. 22, No. 4, 2006, pp. 253-262. (b)
- Puchi-Cabrera E.S., Berrios J.A., Da-Silva J., Nunez J. Fatigue behavior of a 4140 steel coated with a Colmonoy 88 alloy applied by HVOF. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 172, No. 2-3, 2003, pp. 128-138.
- Qian L., Li M., Zhou Z., Yang H. y Shi X., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 195, 2005, pag. 264.
- Reusch A., Voggenreiter H., Huber H., Mayr W. Mobile Messung von Partikeleigenschaften beim Thermischen Spritzen durch Laser-Doppler-Anemometrie. *Metall*. Vol. 49, No. 1, 1995, pp. 38-44.

- Rhys-Jones T. N. y Cunningham T. P. The influence of surface coatings on the fatigue behaviour of aero engine materials. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 42, No. 1, 1990, pp. 13-19.
- Rodríguez M. Trabajo Especial de Maestría, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 2002, pag. 85.
- Ruggiero P. y Froning M. A Winning Alternative to Hard Chrome in Deep Bore Applications. *Advanced Materials & Processes*, August 2006. pag. 60.
- Saha R. y Nix W.D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, Vol. 50, 2002, pp. 23-38.
- Sampath S., Jiang X., Matejcek J., Leger A.C., Vardelle A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 272, No. 1, 1999, pp. 181-188.
- Sampath S., Jiang X. Y., Matejcek J., Prchlik L., Kulkarni A., Vaidya A. Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coating: an integrated study for Ni-5 wt.%Al bond coats. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 364, 2004, pp. 216-231.
- Sangwal K., Kothari A. y Arora S.K., *Surf. Sci.* 600 (2006) 1475.
- Santana Y.Y., La Barbera-Sosa J.G., Staia M.H., Lesage J., Puchi-Cabrera E.S., Chicot D., Bemporad E. Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2006, pp. 2092–2098.
- Santana Y.Y., Renault P.O., Sebastiani M., La Barbera J.G., Lesage J., Bemporad E., Le Bourhis E., Puchi-Cabrera E.S., Staia M.H. Characterization and residual stresses of WC–Co thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, pp. 4560–4565.
- Sartwell B.D., Legg K., y Bretz P.E. *Proc. Aerospace Plating and Metal Finishing Forum*, Cincinnati, OH, USA, March 2000, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 2000, pp. 131-139.
- Sartwell B.D., Natishan P.M., Singer I.L., Legg K.O., Schell J.D., Sauer J.P. Replacement of chromium electroplating using HVOF thermal spray coating, in: *Proc. Of the 1998 Aerospace/ Airline Plating and Metal Finishing Forum*, San Antonio, TX, 24-26 March 1998, pp. 97-106.
- Sartwell B., Legg K. y Sauer J. U.S. Hard Chrome Alternatives Team (HCAT) and Canadian Hard Chrome Alternatives Team (CHCAT). Validation of WC/Co and WC/CoCr HVOF Thermal

Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating On Aircraft Landing Gear.  
November 21, 2002.

Shigley J.E., Mischke C.R., y Budynas R.G.. Mechanical Engineering Design, 7th edition.  
McGraw-Hill, 2004

Sidhu T.S., Prakash S. y Agrawal R.D. Studies on the properties of high-velocity oxy-fuel thermal spray coatings for higher temperature applications. *Materials Science*, Vol. 41, No. 6, 2005, pp. 805-823. (a)

Sidhu T.S., Prakash S. y Agrawal R.D. Studies of the metallurgical and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed stellite-6 coatings on Ni- and Fe-based superalloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, pp. 273-281. (b)

Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. Characterisations of HVOF sprayed NiCrBSi coatings on Ni- and Fe-based superalloys and evaluation of cyclic oxidation behaviour of some Ni-based superalloys in molten salt environment, *Thin Solid Films*, Vol. 515, 2006, pp. 95-105.

Smith R.W. y Knight R. *Journal of Metals*, Vol. 47, 1995, pp. 32-39.

Smith R.W., "Equipment and Theory - A Lesson from Thermal Spray Technology -Course 51",  
*Lesson/Test 2*, ASM International, Materials Park, OH-USA, 1992.

Sneddon I. N., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, Vol. 3, No. 1, 1965, pp. 47-57.

Struers. www.struers.com, © 2008 Struers A/S. All rights reserved.

Sobolev V.V., Guilemany J.M., Calero J.A. Prediction of powder particle behavior during high-velocity oxyfuel spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 4, No. 3, 1995, pp. 287-296.

Sobolev V.V., Guilemany J.M., Martin A.J. Influence of Mechanical and Thermal Behaviour of Stainless Steel Powder Particles During High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spraying on Properties of Coatings, in: *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference*, (C. Coddet, ed.), ASM International, Nice, France, 1998, pp. 503-510.

Sobolev V., Guilemany J., Miguel J., Calero J. Influence of in-flight dissolution process on composite powder particle (WC-Ni) behavior during high velocity oxy-fuel Spraying. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 81, 1996, pp. 136-145.

Stillwell N. A., Tabor D. *Proceedings of the Physical Society*. London, Vol. 78, 1961, pag. 169.

Stokes J. y Looney L. Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177-178, 2004, pp. 18-23.

SWUNITED. www.swunited.com/pro\_thermal.htm, 2008.

- Tabor D., *M.I.T. Summer Conference on Mechanical Wear*. Discussion, 1950, pp. 325-328.
- Tabor D. *The Hardness of Metals*. Clarendon Press-Oxford, Great Britain, 1951.
- Tabor D., *Proceedings of the Royal Society*. A Vol. 192, 1948, pag. 247.
- Takeuchi S., Ito M. y Takeda K. *Surface and Coatings Technology*, Vols. 43–44, 1990, pp. 426.
- Taljat B., Zacharia T., Kosel F. New analytical procedure to determine stress-strain curve from spherical indentation data. *International Journal of Solids Structures*, Vol. 35, No. 33, 1998, pp. 4411-4426.
- Tawfik H.H. y Zimmerman F.. Mathematical modeling of the gas and powder flow in HVOF systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 6, No. 3, 1997, pp. 345-352.
- Thomas A. *Surface Engineering*, Vol. 3, 1987, p. 117.
- Thorpe M.L. y Richter H.J. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition*, Florida, USA, 1992, pag. 137.
- Timoshenko S. *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, New York, 1934.
- Tipton A. A., in: C. C. Berndt, S. Sampath (Eds.), *Proc. 8<sup>th</sup> Nat. Thermal Spray Conf.: Thermal Spray Science and Technology*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp. 463.
- Totemeier T.C. y King J.E. Isothermal fatigue of an aluminide-coated single-crystal superalloy: Part I. *Metallurgical Materials Transaction A*: Vol. 27, No. 2, 1996, pp. 353-362.
- Totemeier T.C., Wright R.N. y Swank W.D. Microstructure and stresses in HVOF sprayed iron aluminide coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, Vol. 11, pp. 400-408.
- Totemeier T.C., Wright R.N. y Swank W.D. Residual Stresses in High-Velocity Oxy-Fuel Metallic Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, No. 6, 2004, pp. 1807-1814.
- Totemeier T.C., Wright R.N. y Swank W.D. Mechanical and physical properties of high-velocity oxy-fuel-sprayed iron aluminide coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34, No. 10, 2003, pp. 2223-2231. (a)
- Totemeier T.C., Wright R.N. y Swank W.D. FeAl and Mo–Si–B intermetallic coatings prepared by thermal spraying. *Intermetallics*, Vol. 12, 2003, pp. 1335-1344. (b)
- Tsui T.Y., Oliver W.C. y Pharr G.M. Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminium alloy. *Journal of Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 1996, pp. 752-759.
- Uzun O., Kölemen U., Çelebi S. y Güçlü N. Modulus and hardness evaluation of polycrystalline superconductors by dynamic microindentation technique. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, 2005, pp. 969-977.
- Valente T., *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 14.

- Van den Berge F.M.J. *Thermal spray processes: An Overview*. *Advanced Materials & Processes*, Vol. 154, 1998, pp. 31-34.
- Vardelle M., Vardelle A., Leger A.C, Fauchais P. Dynamics of splat formation and solidification in thermal spraying process. *Thermal Spray Industrial Applications*, ed. C. C. Berndt and S. Sampath. ASM International, 1994, pp. 555-562.
- Venkatesh T.A., Van-Vliet K.J., Giannakopoulos A.E., Suresh S. Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation: guidelines for property extraction. *Scripta Materialia*, Vol. 42, 2000, pp. 833-839.
- Voorwald H.J.C. Souza R.C., Pigatin W.L., Cioffi M.O.H. Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 190, 2005, pp. 155-164.
- Wallace J.S. y Ilavsky J. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 7, No. 4, pp. 521.
- Wenzelburger M., Escribano M., Gadow R. Modeling of thermally sprayed coatings on light metal substrates: – layer growth and residual stress formation. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 180-181, 2004, pp. 429-435.
- Withers P.J., Bhadeshia H.K.D.H. Residual stress. Part 1-Measurement techniques. *Materials Sciences and Technology*, Vol. 17, No. 4, 2001, pp. 355-365.
- Xu Z.-H. y Rowcliffe D., *Philosophical Magazine A*, Vol. 82, 2002, pag. 1893.
- Yang X. y Eidelman S. Numerical Analysis of a high-velocity oxygen-fuel thermal spray system. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 5, No. 2, 1996, pp. 175-184.
- Zeng K. y Chiu C.-H. An analysis of load-penetration curves from instrumented indentation. *Acta Materialia*. Vol. 49, 2001, pp. 3539-3551.
- Zhang D., Harris S.J., McCartney D.G. Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 344, 2003, pp. 45-56.
- Zhao L., Maurer M., Fischer F., Dicks R., Lugscheider E. Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr. *Wear*, Vol. 257, No. 1–2, 2004, pp. 41-46.