



DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HVOF BASE WC-CoCr PARA APLICACIONES AERONÁUTICAS

TESIS DOCTORAL EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

MIQUEL PUNSET FUSTE

BARCELONA, 2018

CENTRO DE DISEÑO DE ALEACIONES LIGERAS
Y TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONA TECH



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Desarrollo y optimización de recubrimientos HVOF base WC-CoCr para aplicaciones aeronáuticas

Miquel Punset Fuste

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Universitat Politècnica de Catalunya
(Centro de Diseño de Aleaciones Ligeras y Tratamientos de Superficie)

TESIS DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS
HVOF BASE WC-CoCr PARA APLICACIONES
AERONÁUTICAS**

Doctorando
MIQUEL PUNSET FUSTE

Director
Dr. JOSEP A. PICAS BARRACHINA

Universidad Politècnica de Catalunya (UPC)

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (CMEM)

Barcelona, 2018



Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic:

Nom i cognoms

Programa de doctorat

Unitat estructural responsable del programa

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

NO APTE APROVAT NOTABLE EXCEL·LENT

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

SÍ NO

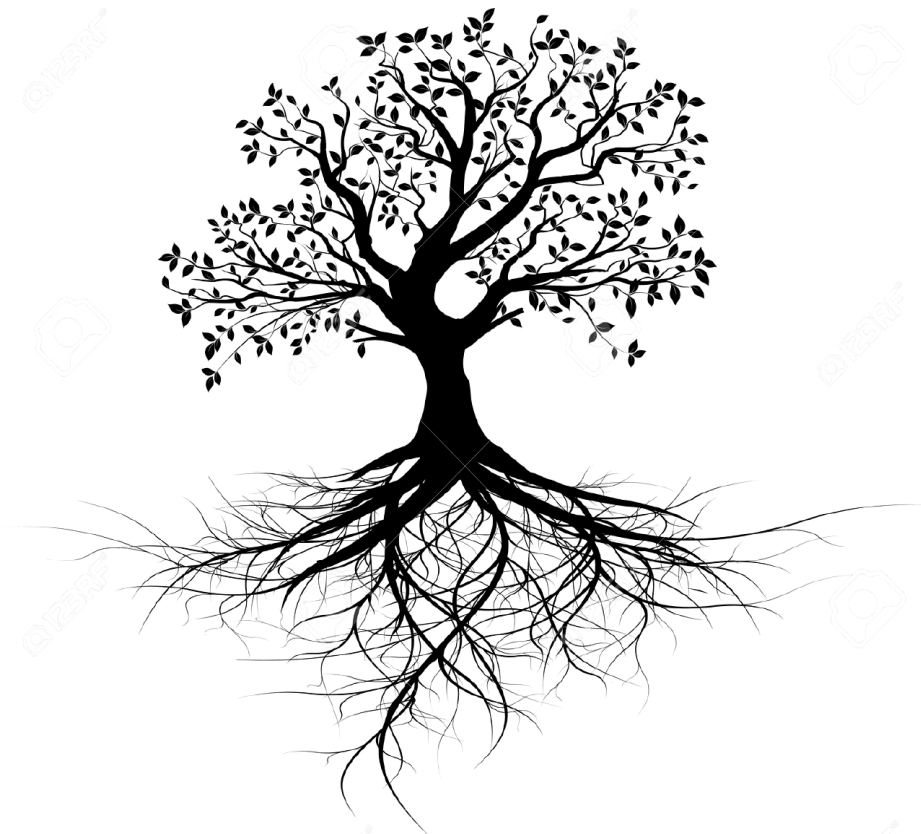
(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat		Secretari/ària de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat	

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

DEDICATORIA

A las tres mujeres más importantes de mi vida:
a mi madre Juana
a mi pareja Rosa
a mi hija Lucía

Vosotras sois las raíces, el tronco y el fruto del árbol de mi vida.



Asimismo, me gustaría hacer extensiva esta dedicatoria a mi familia por su infinita paciencia, por su apoyo continuo y su fe incondicional en mí a lo largo de toda la tesis.....que ha comportado el sacrificio de tantas y tantas vivencias, comidas, fines de semana y múltiples reuniones familiares.....que espero poder compensar en el futuro.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar y con especial énfasis, me gustaría destacar a mi director de tesis el Dr. Josep Anton Picas Barrachina, al que siempre estaré inmensamente agradecido por su inestimable ayuda, apoyo, dedicación, paciencia y perseverancia mostradas durante el transcurso de toda la tesis, sin los que no hubiese sido posible culminar esta última gran etapa de un larguísimo camino. Nuestra vinculación mentor/aprendiz se remonta a casi dos décadas atrás, cuando inicié mis estudios de ingeniería mecánica en la EPSEVG y, desde entonces ha sido el eterno director de todos mis proyectos de investigación, empezando por el proyecto final de carrera de Ingeniería Técnica Mecánica en la EPSEVG, continuando con el proyecto final de carrera de Ingeniería de Materiales en la ETSEIB y, terminando hoy con la tesis doctoral en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (CMEM) de la UPC.

En segundo lugar, quiero transmitir mi agradecimiento al grupo de investigación CDAL “Centro de Diseño de Aleaciones Ligeras y Tratamientos de Superficie” de la UPC, así como al resto de compañeros que forman y/o formaron parte del centro durante mi pertenencia al grupo. Agradecer especialmente al Dr. Ramón Nogue Serrat y al Dr. Antonio Forn Alonso por creer en mí y darme la oportunidad y honor de formar parte del grupo de investigación CDAL, en el que descubrí y me inicié en el campo de la investigación y en el que me formé como persona, como técnico y como investigador durante una década.

Agradecer a la empresa GUTMAR S.A, las facilidades para el acceso y utilización de la planta piloto de proyección térmica HVOF. El equipo HVOF, propiedad de la UPC, estuvo instalado en GUTMAR durante la realización de la tesis doctoral. Agradecer especialmente al Sr. Joan Martorell (Director general) al Sr. Jesús Navarro Herencia (Director técnico) y al Sr. Vijay Kumbar (Técnico especialista).

Agradecer a mis compañeros Marc Fernández y Mónica Ortiz por su gran ayuda y enorme asesoramiento en el campo del análisis estadístico de resultados.

Agradecer a la Dra. Elisa Rupérez su inestimable ayuda en el apartado de corrosión y su participación activa en la redacción de artículos científicos producto de la tesis.

Agradecer al Dr. José María Manero por su ayuda en el apartado de análisis microestructural y de desgaste mediante microscopía SEM.

Agradecer a la empresa SULZER METCO, que suministró y gestionó el montaje de la planta piloto HVOF propiedad de la UPC, así como a la empresa WOKA, que suministró el polvo de aporte utilizado para la generación de los recubrimientos.

A la empresa Cromo Duro Botifoll por proporcionar las muestras de acero recubiertas con recubrimientos EHC, que hicieron posible su caracterización y comparación respecto a los recubrimientos HVOF objeto de esta tesis doctoral.

Agradecer a la empresa MPA Abrasivos y en especial a la Sra. Beatriz Gea por el asesoramiento en granallado y selección de abrasivos y equipos de deflexión Almen.

Agradecer al Dr. Xavier Alcober y al Dr. Josep Bases de la Universitat de Barcelona por su inestimable asesoramiento en el campo de la difracción de rayos X.

Agradecer a los directores del grupo de investigación BBT "Biomateriales, Biomecánica e Ingeniería de Tejidos de la UPC al cual pertenezco actualmente, (Dr. Frances Xavier Gil Mur, Dr. José María Manero Planella y Dra. Maria Pau Ginebra Molins) por confiar en mí y darme la posibilidad y el honor de formar parte del grupo de investigación BBT (Biomateriales, Biomecánica e Ingeniería de Tejidos de la UPC), así como por su incansable apoyo y motivación en pro de la finalización de la tesis. Hacer extensivo este agradecimiento al resto de componentes del grupo de investigación BBT, que siempre me han apoyado, alentado y animado a acabar la tesis.

Agradecer al Sr. Rafael Bermúdez, director del taller mecánico de la ETSEIB-UPC, por el asesoramiento en el diseño y la fabricación de los diferentes utillajes utilizados en la tesis.

RESUMEN

La ingeniería de materiales siempre ha tenido un rol importante en la industria en la mejora de las propiedades mecánicas y tribológicas de los materiales. Mediante el empleo de recubrimientos o tratamientos superficiales es posible reducir los costes de mantenimiento y prolongar la vida útil de los componentes industriales. En las últimas dos décadas se ha producido un incremento progresivo de los requerimientos que se exigen a dichos componentes en diversos sectores estratégicos, como el aeronáutico, aeroespacial y automovilístico, que junto con la continua evolución de unas directivas medioambientales cada vez más restrictivas, ha impulsado a la industria de la ingeniería de superficies a realizar grandes esfuerzos orientados a la búsqueda de alternativas funcionales y medioambientalmente limpias a procesos más contaminantes como el cromo duro electrolítico (EHC). Entre las múltiples líneas de investigación orientadas a la sustitución del EHC destaca el empleo de recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica y, más concretamente, mediante el proceso de proyección térmica HVOF “High Velocity Oxygen Fuel process”.

La presente tesis doctoral tiene como principal objetivo el desarrollo y optimización de recubrimientos de proyección térmica HVOF, base WC-CoCr, como alternativa a los recubrimientos EHC. Estos recubrimientos se han obtenido mediante dos pistolas HVOF: una que emplea un gas como combustible (hidrógeno), pistola DJH-2600 (Sulzer Metco), y otra de combustible líquido (queroseno), pistola WokaJet-400 (Sulzer Metco). Esta última dotada de dos configuraciones internas de combustión: STD “Standard” y ST “Small-Target”. Además, un objetivo secundario es que los recubrimientos HVOF desarrollados cumplan las restrictivas normativas aplicadas al sector aeronáutico. En pro de la obtención de estos objetivos, se han efectuado toda una serie de ensayos experimentales orientados a la determinación de diferentes propiedades de los recubrimientos WC-CoCr preparados bajo diferentes condiciones.

Así pues, este trabajo queda dividido en dos grandes bloques. En el primer bloque se ha analizado el comportamiento termocinético de las diferentes pistolas HVOF empleadas. En particular, se ha determinado el efecto de cada variable de proyección

sobre la velocidad y la temperatura de las partículas proyectadas. En el segundo bloque se ha determinado el efecto de las variables del proceso (temperatura y velocidad) sobre las propiedades de los recubrimientos: microestructura, rugosidad, espesor, porosidad interna, nivel de deflexión Almen, dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, analizando las interrelaciones existentes entre dichas propiedades.

En esta tesis se ha demostrado el papel crucial de la temperatura y la velocidad de las partículas proyectadas en la formación de la microestructura de los recubrimientos, así como en sus propiedades. Los resultados demuestran que la pistola basada en queroseno aporta una mayor velocidad y menor temperatura a las partículas en comparación a la pistola basada en hidrógeno. Para ambos combustibles, la porosidad y la rugosidad disminuyen al aumentar la temperatura y la velocidad de las partículas. Además, en los recubrimientos obtenidos a partir de la pistola Wokajet-400 se observa una tendencia a disminuir la velocidad de desgaste junto a un aumento de la dureza. Sin embargo, en los recubrimientos obtenidos a partir de la pistola DJH-2600, la resistencia al desgaste se relaciona con la mayor degradación térmica de los carburos ocasionada por la mayor temperatura alcanzada por el polvo proyectado.

Las principales conclusiones de este trabajo muestran que los recubrimientos obtenidos mediante proyección térmica HVOF poseen mejores propiedades tribológicas y mecánicas que el cromo duro electrolítico y confirma que los recubrimientos WC-CoCr obtenidos pueden considerarse como alternativas reales a nivel industrial a los recubrimientos EHC.

ABSTRACT

Material engineering has always played a defining role in industry by improving materials and tribological properties, increasing life-time use and thus ultimately reducing material costs. Over the last two decades, material engineering studies have focused on material design and composition due to the introduction of more restrictive laws in several strategic sectors such as automotive, aeronautical or aerospace industry. Moreover, the increasing environmental and worker safety regulations (ISO-14000 and 2000-53-CE) on contaminant treatments, e.g. for electrolytic hard chrome (EHC), force companies to develop “clean” alternatives. Thus thermal spray technologies, especially high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying, are now mostly used for that purpose.

The present PhD thesis focused on the development and optimization of thermal projection HVOF coatings onto WC-CoCr matrix as an alternative to conventional EHC coatings. To do so, two different gun-fuel combinations were optimized; the DJH-2600 gun (Sulzer Metco) using gas (hydrogen) as fuel, and the Wokajet-400 system (Sulzer Metco) using liquid (kerosene), the latter having two different configuration guns: STD “Standard” and ST “Small Target”. An additional objective of this investigation was to be able to fulfill the tight requirements enforced by the aeronautical sector.

A wide range of experimental assays has been performed to achieve an in-depth characterization of the WC-CoCr coating properties produced under different conditions. First, the thermal and kinetic properties of the HVOF guns have been studied. In particular, the effect of each process onto the speed and temperature of the sprayed particles was determined. Second, the effect of the speed and temperature onto various key properties of the coatings, such as the microstructure, roughness, thickness, porosity, Almen deflection, hardness, wear and corrosion resistance, were evaluated and ranked. Notably all tested HVOF thermal spray coatings presented superior tribological and mechanical performance over conventional EHC coatings.

This comprehensive characterization shows for the first time the influence of various key parameters, such as the type of fuel, configuration and stoichiometry of the

combustion, thermal-kinetic conditions of the sprayed particles, on the quality of HVOF coatings.

It was demonstrated that in-flight particle temperature and velocity play an important role in the formation of the coating microstructure and have an effect on the coating quality, such as porosity, hardness and wear resistance. The results showed that the kerosene-fuel gun resulted in a greater velocity and a lower temperature of the particles than the hydrogen-fuel one. For both fuels, the amount of porosity and surface roughness tended to decrease with increasing the particle temperature and velocity. Moreover, in the coatings sprayed with the Wokajet-400 gun was observed a tendency to a wear rate reduction with the hardness increase. However, in the coatings sprayed with the DJ-2600 gun, the wear resistance is related to the carbide degradation and particle temperature.

Key conclusions from this work highlight that all the HVOF thermal spray coatings tested presented superior tribological and mechanical performance to hard chrome and confirm that HVOF-sprayed WC-CoCr coatings are a reliable alternative to electrolytic hard chrome plating in the industry to coat mechanical components.

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

A continuación se enumeran las principales publicaciones científicas y participaciones en congresos fruto del desarrollo de la tesis doctoral:

Publicaciones:

- J.A. Picas, A. Forn, E. Martín, M. Punset. HVOF thermal sprayed coatings for wear protection in marine applications. *Instrumentation viewpoint*, núm. 6, pàgs. 94-95, 2007. Tipo A, (ISSN: 1697-2562).
- J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, et al. Properties of WC.CoCr based coatings deposited by different HVOF thermal spray processes. *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 6, 2009, S948-S953, (ISSN: 1612-8850).
- J.A. Picas, Y. Xiong, M. Punset et al. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques. *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater*, Vol. 27, 2009, pp. 344-349, (ISSN: 0263-4368).
- J.A. Picas, M. Punset, M. Baile, E. Martín, A. Forn. Tribological evaluation of HVOF thermal-spray coatings as a hard chrome replacement. *Surface and interface analysis*, vol. 43, núm. 10, pàgs. 1346-1353, 2010, (ISSN: 0142-2421).
- E. Chikarakara, S. Aqida, D. Brabazon, S. Naher, J.A. Picas, M. Punset, A. Forn. Surface modification of HVOF thermal sprayed WC-CoCr coatings by laser treatment. *International journal of material forming*, vol. 3, núm. 1, pàgs. 801-804, 2010, (ISSN: 1960-6206).
- J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, et al. Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-Co-Cr coatings. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, 2011, p. 364-368, ISSN: 0257-8972).
- J.A. Picas, E. Ruperez, M. Punset, Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 225, 2013, pp. 47-57, (ISSN: 0257-8972).

Participaciones en congresos:

- A. Forn, J. Martorell, M. Punset, J. Navarro. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for aeronautical applications. *Workshop on Surface Treatments and Coatings for Mechanical and Aeronautical Applications*. Actas del congreso. Sevilla, 2007.

- M. Punset, J.A. Picas, E. Ruperez, A. Forn. Influencia de los parámetros de proyección HVOF sobre las propiedades de los recubrimientos CW-CoCr. XI Congreso de Tratamientos Térmicos y de Superficies (TRATERMAT). Valencia, 2008.
- J.A. Picas, Y. Xiong, M. Punset, L. Ajdelsztajn, A. Forn, J.M. Shoening. Microstructure and wear resistance of CW-Co by three consolidation processing techniques. 9th International Conference of the Science of the Hard Materials (ICSHM9). Jamaica, 2008.
- J.A. Picas, X Xiong, M. Punset, M.T. Baile, J.M. Schoening, A. Forn. Nuevos procesos de fabricación de materiales y recubrimientos resistentes al desgaste. X Congreso Nacional de Materiales. Donosti (España), 2008.
- J. A. Picas, M. Punset, M. T. Baile, E. Martín, A. Forn. Properties of WC-CoCr based coatings deposited by different HVOF thermal spray processes. 11th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen, Germany. 15-19 September 2008.
- J.A. Picas, M. Punset, S Menargues, M Campillo, M T baile and A Forn. The influence of heat treatment on tribological and mechanical properties of HVOF sprayed CrC-NiCr coatings. 12th International Conference on Material Forming (ESAFORM). University of Twente, (Holanda), 2009.
- E. Chikarakara, S. Aqida, D. Brabazon, S. Naher, J.A. Picas, M. Punset and A. Forn, Surface Modification of HVOF Thermal Sprayed WC-CoCr Coatings by Laser Treatment, The 13th International ESAFORM Conference on Material Forming, University of Brescia, Italy, April 7-9, 2010.
- J. A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, E. Martín and A. Forn. Effect of Oxygen/Fuel Ratio on the In-Flight Particle Parameters and Properties of WC-CoCr coatings. 12th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmish-Partenkirchen. Germany. 13-17 September, 2010.
- E. Chikarakara, M. Punset, J.A. Picas, D. Brabazon and S. Naher, Characterisation of Laser Modified WC-CoCr Coatings, The 14th International ESAFORM conference on material Forming, Queens University, Northern Ireland, April 27-29, 2011, AIP Conference Proceedings, Volume 1353, pp. 1087-1092, 2011.
- J.A. Picas, M. Punset, S. Menargues, M. Campillo, M. T. Baile and A. Forn. High Temperature Oxidation Behavior of HVOF-sprayed Coatings for Use in Thixoextrusion Processes. 14TH ESAFORM'10 European Scientific Association for material FORMing. Belfast, (Northern Ireland, UK). 27-29 April (2011).
- J.A. Picas, M. Punset, S. Menargues, E. Martin, M.T. Baile. Bi-layer HVOF coating system for high-temperature applications. 6th International Meeting on Thermal Spray (6RIPT), Limoges, (Francia), 2013.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. Introducción.	1
1.1 Introducción.	1
1.2 Objetivos de la tesis.	8
2. Estado del arte	9
2.1 Introducción a la proyección térmica (“Thermal spraying”, TS)	10
2.1.1 Clasificación de los procesos de proyección térmica.	11
2.1.1.1 Procesos de proyección térmica basados en métodos de combustión.	14
2.1.1.1.1 Low Velocity Flame Spraying (LVFS).	14
2.1.1.1.2 Proyección HVOF.	17
2.1.1.1.3 Proyección por detonación (D-Gun Spraying).	18
2.1.1.2 Procesos de proyección térmica basados en métodos eléctricos.	20
2.1.1.2.1 Wire-Arc-Spraying WAS.	20
2.1.1.2.2 Shrouded-Wire-Arc-Spraying (SWAC).	22
2.1.1.2.3 Controlled-Atmosphere Wire-Arc-Spraying (CAWAS).	23
2.1.1.3 Procesos de proyección térmica basados en métodos de plasma.	23
2.1.1.3.1 DC-Arc-Plasma-Spraying.	23
2.1.1.3.2 Air Plasma Spraying (APS).	26
2.1.1.3.3 Vacuum Plasma Spraying (VPS).	26
2.1.1.3.4 Controlled-Atmosphere Plasma Spraying (CAPS).	27
2.1.1.4 Procesos de proyección térmica basados en métodos cinéticos CGS.	28
2.1.2 Proyección térmica HVOF.	30
2.1.2.1 Características generales del proceso.	30
2.1.2.2 Evolución histórica de la tecnología HVOF.	32
2.1.2.3 Principios de diseño de las pistolas HVOF.	37
2.1.2.4 Parámetros principales del proceso HVOF.	45
2.1.2.4.1 Características físico-químicas del polvo de proyección.	45
2.1.2.4.2 Sistema de alimentación del polvo de aporte.	47
2.1.2.4.3 Estado superficial del sustrato.	48
2.1.2.4.4 Distancia de proyección D_p .	49
2.1.2.4.5 Gases de proyección.	50
2.1.2.4.6 Desplazamiento relativo pistola/sustrato.	52

2.1.2.4.7 Ángulo de proyección.	53
3. Equipo experimental	55
3.1 Planta piloto HVOF.	56
3.1.1 Equipo de proyección.	56
3.1.2 Panel de control.	57
3.1.3 Cuadro de control del proceso.	58
3.1.4 Cabina de proyección.	58
3.1.5 Robot manipulador.	59
3.1.6 Sistema de alimentación de polvo.	60
3.1.7 Sistemas de refrigeración.	60
3.1.7.1 Unidad de refrigeración del sistema de proyección “Chiller”.	60
3.1.7.2 Sistemas de refrigeración del sustrato.	61
3.1.7.2.1 Refrigeración forzada mediante CO ₂ gas.	62
3.1.8 Sistema de ventilación y extracción.	63
3.1.9 Pistolas de proyección.	63
3.1.9.1 Pistola WokaJet 400 STD	64
3.1.9.2 Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target).	66
3.1.9.3 Pistola DJH 2600.	67
3.2 Procedimiento de proyección.	70
3.2.1 Preparación de las muestras.	70
3.2.2 Parámetros de proyección.	72
3.2.2.1 Ángulo de proyección.	72
3.2.2.2 Desplazamiento relativo pistola/sustrato.	72
3.2.2.3 Alimentación de polvo.	73
3.2.2.4 Refrigeración.	73
3.2.2.5 Distancia de proyección (Dp).	73
3.2.3 Caudales de combustión.	74
3.2.3.1 Recetas de proyección para la pistola DJM 2600.	75
3.2.3.2 Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 STD.	78
3.2.3.3 Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 ST.	82
4. Materiales y métodos.	85
4.1 Procedimiento experimental.	86
4.1.1 Procedimiento de obtención de los recubrimientos.	87
4.1.2 Proceso de caracterización de recubrimientos.	88
4.2 Materiales.	89
4.2.1 Polvo de proyección.	89
4.2.1.1 Composición del polvo.	90
4.2.1.2 Granulometría del polvo.	90

4.2.1.3	Análisis microestructural.....	92
4.2.2	Substrato de proyección.....	94
4.2.2.1	Material del substrato.....	94
4.2.2.2	Tipo y geometría de las probetas.....	94
4.2.2.3	Preparación superficial.	95
4.3	Métodos experimentales de caracterización.....	96
4.3.1	Espesor de capa.....	96
4.3.2	Caracterización microestructural.....	97
4.3.2.1	Preparación de probetas metalográficas.	98
4.3.2.1.1	Extracción de muestras.	98
4.3.2.1.2	Encastado de probetas metalográficas.....	99
4.3.2.1.3	Desbaste metalográfico.	99
4.3.2.1.4	Pulido metalográfico.....	100
4.3.2.2	Análisis microestructural.....	101
4.3.2.2.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	101
4.3.2.2.2	Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X.....	102
4.3.2.3	Análisis metalográfico cuantitativo.	102
4.3.2.3.1	Determinación de la porosidad de capa.....	103
4.3.3	Identificación de fases mediante Difracción de rayos X (DRX).	104
4.3.4	Caracterización mecánica.....	105
4.3.4.1	Ensayos de dureza.	105
4.3.4.2	Ensayos de adherencia.....	107
4.3.4.2.1	Ensayo de adherencia por flexión 3P.....	107
4.3.4.2.2	Ensayo de adherencia por tracción.....	109
4.3.5	Caracterización tribológica.....	110
4.3.5.1	Rugosidad superficial.	111
4.3.5.2	Resistencia al desgaste.	114
4.3.6	Evaluación de las tensiones residuales.....	117
4.3.6.1	Concepto de tensiones residuales y métodos de determinación.....	117
4.3.6.2	Estado de tensiones de los recubrimientos HVOF.....	119
4.3.6.3	Granallado de pretensión (Shot Peening).....	122
4.3.6.4	Evaluación de las tensiones residuales mediante ensayos Almen.	124
4.3.7	Evaluación de la resistencia a la corrosión.	129
4.3.7.1	Preparación de muestras.....	129
4.3.7.2	Procedimientos electroquímicos.	130
4.3.7.2.1	Medio y condiciones de ensayo.....	130
4.3.7.2.2	Curvas de polarización.	131
4.3.8	Caracterización termocinética.....	133
4.3.9	Análisis estadístico.	136

5. Análisis de resultados de la caracterización termocinética	141
5.1 Introducción.....	142
5.2 Pistola WokaJet 400 (STD).....	142
5.2.1.Introducción a la combustión de la pistola WokaJet 400 (STD).....	143
5.2.1.1 Combustión del queroseno.	144
5.2.1.2 Evaluación de la densidad del queroseno utilizado.....	146
5.2.1.3 Consideraciones iniciales para los cálculos de combustión.....	147
5.2.2 Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 (STD).....	150
5.2.2.1 Efecto de caudal de combustible líquido sobre Vp y Tp.	151
5.2.2.2 Efecto del caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	152
5.2.2.3 Efecto del FTC sobre Vp y Tp.	154
5.2.2.4 Efecto del Ce sobre Vp y Tp bajo FTC constante.....	155
5.2.2.5 Efecto de la distancia de proyección sobre Vp y Tp.....	156
5.2.2.6 Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet STD.....	159
5.3 Pistola WokaJet 400 (Small-Target).....	159
5.3.1 Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target).....	161
5.3.1.1 Efecto de caudal de combustible sobre Vp y Tp.	161
5.3.1.2 Efecto del caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	163
5.3.1.3 Efecto del FTC sobre Vp y Tp.	165
5.3.1.4 Efecto de los gases y Ce sobre Vp y Tp, para un FTC constante.....	166
5.3.1.5 Efecto de la Dp sobre Vp y Tp.	167
5.3.1.6 Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet ST.	169
5.4 Pistola DJH 2600 DJM.....	170
5.4.1 Consideraciones termocinéticas de la pistola DJH-2600-DJM.	170
5.4.2 Evaluación termocinética de la Pistola DJH 2600DJM.....	172
5.4.2.1 Efecto del caudal de H ₂ sobre Vp y Tp.	172
5.4.2.2 Efecto del caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	173
5.4.2.3 Efecto del caudal de aire sobre Vp y Tp.....	174
5.4.2.4 Efecto del FTC bajo Ce y caudal de aire constantes.....	175
5.4.2.5 Efecto del Ce bajo FTC y caudal de aire constantes.....	176
5.4.2.6 Efecto de Dp sobre Vp y Tp.	177
5.4.2.7 Análisis estadístico termocinético de la pistola DJH-2600.	179
5.4.3 Análisis comparativo de resultados termocinéticos.....	180
6. Análisis de resultados de la caracterización experimental	183
6.1 Introducción.....	184
6.2 Resultados experimentales	185
6.2.1 Resultados experimentales de la pistola WokaJet-STD.	185
6.2.1.1 Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-STD.....	185
6.2.1.2 Caracterización experimental suplementaria de la pistola Woka-STD.	191

6.2.2 Resultados experimentales de la pistola WokaJet-ST.....	193
6.2.2.1 Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-ST	194
6.2.2.2 Caracterización experimental suplementaria.	201
6.2.3 Resultados experimentales de la pistola DJH-2600.....	203
6.2.3.1 Caracterización experimental principal de la pistola DJH-2600.	203
6.2.3.2 Caracterización experimental suplementaria de la pistola DJH-2600.....	210
6.3 Análisis de resultados	213
6.3.1 Estudio microestructural.	213
6.3.1.1 Estudio microestructural del polvo de aporte.	213
6.3.1.2 Estudio microestructural de los recubrimientos.....	214
6.3.2 Análisis de Resultados de la pistola WokaJet-STD.	224
6.3.2.1 Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-STD.....	224
6.3.2.2 Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-STD.	227
6.3.2.3 Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-STD.....	230
6.3.2.4 Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-STD	233
6.3.2.5 Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-STD.....	237
6.3.2.6 Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-STD.....	240
6.3.2.7 Análisis de resultados de Desgaste de la pistola Woka-STD	243
6.3.2.8 Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-STD.....	251
6.3.3 Análisis de Resultados de la pistola WokaJet-ST.....	255
6.3.3.1 Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-ST.	255
6.3.3.2 Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-ST.	258
6.3.3.3 Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-ST.	261
6.3.3.4 Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-ST.....	264
6.3.3.5 Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-ST.	268
6.3.3.6 Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-ST.	271
6.3.3.7 Análisis de resultados de desgaste de la pistola Woka-ST.	274
6.3.3.8 Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-ST.	281
6.3.4 Análisis de Resultados de la pistola DJH-2600.....	284
6.3.4.1 Análisis de resultados de rugosidad de la pistola DJH.....	284
6.3.4.2 Análisis de resultados de espesor de la pistola DJH.	287
6.3.4.3 Análisis de resultados de porosidad de la pistola DJH.....	291
6.3.4.4 Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola DJH.	294
6.3.4.5 Análisis de resultados de dureza de la pistola DJH.....	298
6.3.4.6 Análisis de resultados de corrosión de la pistola DJH.	301
6.3.4.7 Análisis de resultados de desgaste de la pistola DJH.	304
6.3.4.8 Análisis estadístico de resultados de la pistola DJH-2600.	317
6.3.5 Análisis comparativo de resultados en función de la pistola HVOF.	320
6.3.5.1 Análisis comparativo de resultados de rugosidad.	320
6.3.5.2 Análisis comparativo de resultados de espesor.	324

6.3.5.3	Análisis comparativo de resultados de porosidad.....	327
6.3.5.4	Análisis comparativo de resultados de deflexión Almen.	331
6.3.5.5	Análisis comparativo de resultados de Dureza.	335
6.3.5.6	Análisis comparativo de resultados de corrosión.	338
6.3.5.7	Análisis comparativo de resultados de velocidad de desgaste.	355
6.3.5.8	Análisis estadístico de resultados en función de la pistola HVOF.....	362
6.3.6	Resumen de los principales resultados.	367
6.3.6.1	Rugosidad.....	367
6.3.6.2	Espesor.	369
6.3.6.3	Porosidad.....	371
6.3.6.4	Deflexión Almen.....	373
6.3.6.5	Dureza.	375
6.3.6.6	Corrosión.	378
6.3.6.7	Velocidad de desgaste.	382
7.	Conclusiones.	383
8.	Bibliografía.....	389

$C_{12}H_{26}$	Queroseno
Ce	Coefficiente estequiométrico de combustión
CoCr	Material matriz base Co y Cr
CTE	Coefficiente de dilatación térmica
DE	Eficiencia de depósito
DJH-2600	Pistola de proyección térmica marca Diamond Jet Hybrid modelo 2600
Dp	Distancia de proyección
Ds	Distancia de salto
DRX	Difracción de rayos X
e	Espesor de recubrimiento
Ecorr	Potencial de corrosión
EHC	Recubrimiento de cromo duro electrolítico
FTC	Flujo total de combustión
H ₂	Hidrógeno gas
HVOF	High Velocity Oxy Fuel Spraying
Icorr	Intensidad de corrosión
I _{wc}	Índice de retención de carburo
O ₂	Oxígeno gas
P	Porosidad de capa en %
P _{cc}	Presión de la cámara de combustión de la pistola de proyección
Ra	Rugosidad superficial media
SEM	Microscopia electrónica de Barrido
ST	Configuración de combustión "Small target"
STD	Configuración de combustión "Standard"
Tp	Temperatura de calentamiento de partícula
TS	Proyección térmica "Thermal Spraying"
V _H	Componente horizontal de la velocidad de traslación de la pistola de proyección.
Vp	Velocidad de proyección de partícula
V _V	Componente vertical de la velocidad de traslación de la pistola de proyección.
w	Ángulo de proyección y/o de incidencia del material proyectado
WC	Fase de refuerzo cerámica de Carburo de wolframio
Woka-ST	Pistola de proyección WokaJet modelo 400 con configuración Sall-Target
Woka-STD	Pistola de proyección WokaJet modelo 400 con configuración Standard
μ	Coefficiente de fricción

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos de la tesis.....	8

1.1 Introducción.

Los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica HVOF “High-Velocity Oxy-Fuel” se están utilizando para mejorar la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción entre componentes en el sector aeronáutico y en automoción, siendo una alternativa, desde un punto de vista medioambiental y funcional, a los recubrimientos tradicionales de cromo duro electrolítico empleados actualmente en múltiples aplicaciones. La gran funcionalidad de los recubrimientos HVOF unida a la creciente presión medioambiental ejercida en las últimas décadas en las tecnologías de cromado electrolítico, ha impulsado al sector industrial a la búsqueda incesante de alternativas tecnológicas a estos recubrimientos, potenciando aún más la utilización de los recubrimientos HVOF [PFM06, BCL06, MMR09].

El nivel máximo de exposición permitido al cromo hexavalente (Cr^{6+}) varía según la legislación vigente en cada país, siendo de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en USA y Dinamarca, $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en Suecia, hasta alcanzar valores de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en muchos otros países como Japón, Reino unido, Alemania o Francia, entre otros. En cuanto a la unión europea, el parlamento europeo publicó con fecha del 21/10/2000 la directiva “2000/53/CE” [Dir00], que prohíbe explícitamente el uso del Pb, Cd, Hg y Cr, en los vehículos construidos a partir del 01/07/2003, con una limitación en el uso específico del Cr de origen electrolítico a solo 2 gr por vehículo. Posteriormente, el parlamento europeo publicó con fecha del 18/05/2016 la directiva “2016/664/CE” [Dir16], que modifica el anexo II de la normativa “2000/53/CE”. Asimismo, el parlamento europeo publicó con fecha del 27/01/2003 la directiva “2002/95/CE” [Dir02], en la cual se restringe el uso de ciertas substancias peligrosas en equipos eléctricos y electrónicos, entre los que también se encuentra el Cr. Fruto del incremento en regulación en residuos, el

parlamento europeo publicó con fecha del 29/04/2004 la directiva “2004/37/CE” [Dir04], cuya finalidad es la de proteger a los trabajadores de los riesgos para su salud y su seguridad derivados de la exposición a agentes carcinógenos o mutágenos en el lugar de trabajo. Con posterioridad, el parlamento europeo publicó con fecha del 19/05/2008 la directiva “2008/98/CE” [Dir08], referente a la seguridad y tratamiento de residuos.

De entre las diferentes alternativas tecnológicas e industriales a los recubrimientos de cromo duro electrolítico tradicional (EHC) destacan las siguientes: tratamientos térmicos, anodizados, recubrimientos producidos mediante depósito física (PVD) o química (CVD) en fase vapor, recubrimientos electrolíticos no contaminantes [EBR98, HAB08, IGW98, WGX06, WSH09, ZZh08] y recubrimientos producidos mediante proyección térmica (TS) y más concretamente los pertenecientes a la técnica de proyección térmica de alta velocidad HVOF, [STM01, KRo02, FRC04, SGF04, PFM06, FLi07].

Dado que los recubrimientos HVOF ofrecen propiedades superiores a las del EHC a un coste competitivo y, con un procesamiento medioambientalmente limpio, se han planteado como una seria alternativa para la sustitución del cromo duro electrolítico dentro de sectores industriales como el automovilístico, aeronáutico y aeroespacial [SFM04, FLi07].

Los materiales compuestos de matriz metálica o “Cermets” (MMC) “Metal matrix composites”, constituidos por una matriz dúctil de naturaleza metálica y una fase de refuerzo dispersa en forma de partículas de naturaleza cerámica, han sido objeto de múltiples investigaciones científicas en las últimas décadas, donde se han mostrado como una verdadera alternativa a otros materiales [Mar07, Rup07]. En este sentido, los recubrimientos cermet compuestos cerámica-metal “MMC-coatings”, han ido incrementando su importancia, utilización y campo de aplicabilidad en los últimos años, con el fin de obtener superficies resistentes al desgaste y a la corrosión, a un coste razonable sobre múltiples tipos de componentes ingenieriles.

Los recubrimientos tipo cermet de gran espesor se obtienen principalmente mediante procesos de proyección térmica en un gran espectro de campos de aplicación, incluyendo el sector aeronáutico, automoción, aeroespacial, equipos de generación de energía, industria química y petroquímica, industria papelera, turbinas para el sector naval o incluso el áreas del sector biomédico como el protésico, entre otros [FHB14,

SBD06, SGN04, TST05]. El principal motivo para la elección de este tipo de recubrimientos cermet se fundamenta principalmente en las características de la fase cerámica, puesto que suelen tratarse de materiales de elevada dureza, alta resistencia térmica, elevada estabilidad química y gran resistencia a la corrosión, que ofrecen muchas ventajas frente a los materiales metálicos y poliméricos, especialmente en aplicaciones que requieran de buena resistencia térmica, al desgaste y frente a la corrosión.

De entre la gran variedad de recubrimientos obtenidos mediante la extensa familia de procesos de proyección térmica (TS) destacan, para aplicaciones tribológicas, aquellos basados en los sistemas WC-Co y WC-Co-Cr, con una microestructura constituida básicamente por una dispersión uniforme de carburos de duros y finos de wolframio (WC) embebidos en el interior de una matriz metálica de cobalto, con o sin adiciones de cromo. La proyección térmica de este tipo de recubrimientos es una práctica común en el sector industrial, que inicialmente se realizó mediante el proceso APS (“Atmosferic Plasma Spraying”) y actualmente mediante la técnica HVOF, siendo esta última la más apropiada para la obtención de este tipo de recubrimientos [LNC00, PFM06].

La proyección térmica de alta velocidad (HVOF) surge como una evolución del proceso de proyección por plasma (APS) para la obtención de recubrimientos con mayor adherencia al sustrato, mínimos niveles de porosidad y reducidas cantidades de productos de reacción, como por ejemplo óxidos [Bus01]. Todo ello es el resultado de un proceso caracterizado por una elevada velocidad de impacto y una temperatura de las partículas proyectadas relativamente baja, si la comparamos con su predecesora APS. Sin embargo, dentro de los procesos HVOF existe una gran variedad de condiciones comercialmente disponibles dependiendo del diseño de la pistola y del tipo de combustible empleado, que determinan la microestructura y las propiedades finales de los recubrimientos obtenidos [HUS10]. Los sistemas que usan combustibles gaseosos tales como el hidrógeno, suelen trabajar a temperaturas comparativamente mayores y a menores velocidades de partícula, que los sistemas que utilizan combustibles líquidos tales como el queroseno [SSM03].

Con el paso del tiempo, a medida que la tecnología HVOF se ha ido acomodando en los diferentes sectores industriales han ido apareciendo nuevos diseños, tecnologías y configuraciones de pistola, que han sido clasificadas a nivel general en tres

generaciones. Las dos primeras generaciones se caracterizan por operar a potencias máximas alrededor de 80 kW, produciendo velocidades de los gases de combustión del orden de 1800 m.s⁻¹ a 2000 m.s⁻¹ y valores de Pcc de 3 bar a 5 bar, permitiendo tasas de proyección del orden de 2 Kg·h⁻¹ a 3 Kg·h⁻¹. La tercera generación se caracteriza por trabajar con potencias comprendidas entre los 100 kW y los 200 kW, generando valores de Pcc de 8 bar a 12 bar y tasas de proyección incluso superiores a 10 Kg·h⁻¹, siendo las configuraciones de tercera generación aquellas capaces de producir recubrimientos cermet de mejores características [BLE03, SGN04].

El proceso HVOF fue desarrollado en el año 1958 por la empresa “*Union Carbide*”, actualmente denominada como “*Praxair Surface Technology Inc.*”, pero no fue comercializado hasta finales de la década de los años 70 y principios de los 80 [TST05, Woo09]. A principios de 1982 la empresa “*Browning Engineering Co*” da lugar a la aparición del primer sistema de primera generación HVOF comercializado denominado Jet Kote® [SGN04]. Como respuesta a las limitaciones operativas del diseño HVOF de primera generación, junto al incremento continuo de los requerimientos exigidos a los recubrimientos a nivel industrial y tecnológico, a finales de la década de los 80 aparece la primera evolución o segunda generación de pistolas HVOF. En el año 1989 aparecen simultáneamente dos nuevos sistemas de proyección HVOF de segunda generación, denominados comercialmente como sistemas “*Top Gun*®” y “*Diamond Jet*®”. No es hasta principios de la década de los años 90 cuando irrumpe en el mercado la tercera generación de sistemas HVOF, con la aparición en el año 1992 del sistema JP5000® desarrollado por la empresa PRAXAIR. Esta nueva evolución de los sistemas HVOF presenta un gran conjunto de novedades en cuanto a diseño operacional, de entre las cuales destacan: un nuevo diseño del inyector, la recuperación del uso del cañón o “*barell*”, un sistema radial de alimentación del polvo de aporte, así como la posibilidad de usar combustibles líquidos, entre otras. En 1994 aparece en el mercado la pistola DJH-2600 “*Diamond Jet Hybride*” de tercera generación, como una evolución del ya comentado sistema Diamod Jet®, permitiendo la utilización de diversos combustibles gaseosos con un mismo diseño operacional.

Ambos sistemas de tercera generación HVOF (DJH-2600 y JP5000) operan a Pcc superiores a 10 bar, con potencias térmicas entre 100 kW y 200 kW, respectivamente. Sus características de diseño permiten alcanzar niveles de velocidad de proyección de partícula (Vp) del orden de 650 m·s⁻¹, para materiales de elevada densidad como los cermets base WC-Co, con tasas de alimentación entre los 8 kg·h⁻¹ y 18 kg·h⁻¹.

A partir de la irrupción industrial y comercial de los dos primeros sistemas HVOF de tercera generación, que presentan un gran potencial y funcionalidad pero de concepto operacional muy distinto, la industria de la proyección térmica ha promovido el constante desarrollo de la tecnología HVOF, enfocándolo a tres aspectos operativos: optimizar la combustión, minimizar el consumo de combustible, y aumentar la velocidad de proyección de las partículas proyectadas. Este impulso al desarrollo de la tecnología HVOF, retroalimentado simultáneamente por el aumento de los requerimientos exigidos en componentes industriales, tanto a nivel funcional como ambiental, se ha traducido en la continua y progresiva aparición de nuevos sistemas de proyección.

La evolución tecnológica ha llevado hacia un aumento progresivo del régimen de Pcc, que ha permitido obtener incrementos sustanciales de eficiencia de depósito (DE) y velocidad de partícula (V_p), [KLa08]. Al mismo tiempo, otras evoluciones tecnológicas se han centrado en la optimización de la localización del punto de inyección del polvo de aporte, desplazándolo más allá del extremo divergente del inyector, dando como resultado menores niveles de T_p e impactos de partícula en estado sólido. Otras vías de evolución tecnológica se han centrado en la refrigeración de los gases de combustión, tanto en el interior de la cámara de combustión como en el interior del cañón. Para poder alcanzar valores de propulsión de gases y velocidades de partícula (V_p) superiores a 1 mach, el diseño de la pistola debe incluir un inyector convergente/divergente, razón por la cual la práctica totalidad de las actuales pistolas HVOF de última generación utilizan dicha geometría de inyector a excepción de aplicaciones muy concretas, [Rus07]. Actualmente existen gran variedad de sistemas de proyección HVOF comercialmente disponibles, con distintos diseños de pistola, configuraciones de combustión diversas y características de proceso diferentes, aunque todas ellas comparten un mismo principio operacional, de entre las cuales destacan las siguientes pistolas: Jet Kote II, Top Gun, CDS, K2 de GTV, Diamond Jet (DJ) y Diamond Jet Híbrida (DJH), Wokajet 400 y WokaStar 600 de OERLIKON METCO, JP-5000 y JP8000 de PRAXAIR-TAFA, Met-Jet-II de METALLISATION LTD, CJS e ID-HP de THERMICO, entre las más destacadas.

En el proceso HVOF se generan velocidades supersónicas de la llama del orden de los $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, que reducen el tiempo de residencia y, consecuentemente, el tiempo de interacción entre el polvo proyectado y la llama de combustión. Asimismo, los procesos HVOF generan temperaturas de llama comprendidas generalmente entre los

2.500 °C y los 3.500 °C, que son relativamente bajas respecto a los procesos APS con temperaturas comprendidas entre 10.000 °C y 20.000 °C, lo que limita tanto el crecimiento de grano de la fase matriz como la descomposición térmica de la fase cerámica. Al mismo tiempo, la elevada energía cinética adquirida por las partículas proyectadas, con velocidades generalmente comprendidas entre 600 m·s⁻¹ y 900 m·s⁻¹, asegura una buena cohesión de los recubrimientos, permitiendo la obtención de recubrimientos base carburo con una mínima porosidad y descarburación [BRB07, SGu98, TKo00].

La optimización de los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica para una aplicación específica, como en este caso los recubrimientos HVOF base WC-CoCr para aplicaciones aeronáuticas, está fundamentada principalmente en las propiedades finales y el comportamiento en servicio de dichos recubrimientos. De igual manera, las propiedades de los recubrimientos varían en función de su microestructura, que a su vez dependen de las condiciones de proyección utilizadas para producirlos. En este sentido, la uniformidad geométrica y de tamaño de partícula del polvo de aporte a proyectar son seguramente las características que más facilitan la optimización de los recubrimientos proyectados, una vez escogida la composición y el método de producción [BRB07].

En la última década se han realizado gran cantidad de estudios científicos e industriales orientados hacia la mejora y evolución de los sistemas de proyección térmica HVOF, centrándose la mayoría de ellos en el estudio del efecto de los diferentes parámetros operacionales (pistola, combustible, tipo y tamaño del material de aporte, presión de combustión, relación de combustión y distancia de proyección), analizando en primer lugar el efecto sobre las partículas proyectadas (velocidad, temperatura, grado de fusión y contenido de óxidos), para finalmente evaluar las propiedades resultantes y el comportamiento en servicio de los recubrimientos obtenidos (microestructura, porosidad, dureza, tensiones residuales, así como la resistencia a la fatiga, al desgaste y a la corrosión).

Esta tesis doctoral, a diferencia de la mayoría de los trabajos referenciados, analiza de forma global todos los parámetros descritos, observando y evaluando las interdependencias parámetro-efecto-propiedad-comportamiento existentes.

Con la finalidad de determinar la interdependencia entre la microestructura resultante presentada por los recubrimientos, el proceso de proyección utilizado y las

propiedades obtenidas, el plan de trabajo incide en tres aspectos fundamentales: el análisis termocinético del proceso de proyección, la caracterización microestructural y la evaluación de propiedades de los recubrimientos. La caracterización microestructural del material de aporte utilizado y de los recubrimientos obtenidos se ha llevado a cabo mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x. Se determinarán las propiedades mecánicas mediante ensayos de dureza y determinación de la deflexión ALMEN, de las propiedades tribológicas mediante ensayos de desgaste Pin-on-disc y de resistencia a la corrosión mediante ensayos potencio dinámicos.

Los objetivos a alcanzar en este proyecto son de gran interés científico, puesto que permitirán establecer la relación entre los diferentes parámetros del proceso de proyección térmica HVOF sobre las condiciones termocinéticas experimentadas por el material proyectado en forma de polvo, así como de ambos aspectos sobre la microestructura y propiedades finales de los recubrimientos generados.

Asimismo, la realización de esta tesis es de indudable interés desde el punto de vista tecnológico e industrial, dado el incremento progresivo de las exigencias a que se ven sometidos los componentes de ingeniería en diferentes sectores industriales, debiéndose alargar la vida útil de los mismos, sin perder de vista la relevancia que se asigna a la mejora de la seguridad y fiabilidad. Este proyecto es de indudable interés para la industria mecánica (componentes de válvulas, ejes de bombas, cilindros de laminación), industria aeronáutica (trenes de aterrizaje, pistones neumáticos, actuadores hidráulicos, rotores, etc.) y para la industria automovilística (segmentos de pistón, cilindros neumáticos e hidráulicos, etc.), entre otros.

Paralelamente, la remarcable problemática medioambiental asociada a la fabricación de componentes industriales impulsa a la búsqueda constante y al desarrollo continuo de nuevos procesos tecnológicos más respetuosos con el medioambiente. En este sentido, un segundo objetivo de esta tesis se focaliza en presentar la técnica HVOF, para la obtención de los recubrimientos, como una alternativa medioambientalmente limpia a los procesos electrolíticos convencionales, empleados actualmente en algunas aplicaciones industriales, lo que supone beneficios tanto para el medioambiente como para la salud [LGC96, PFM06, SBr99, SSM03, VSP05, WBi01].

1.2 Objetivos de la tesis.

El objetivo fundamental de esta tesis tiene como fin evaluar la relación entre los diferentes parámetros del proceso de proyección térmica HVOF, las condiciones termocinéticas experimentadas por el material de aporte proyectado, y su efecto sobre la microestructura y propiedades de los recubrimientos generados. La consecución de este objetivo se ha basado en el estudio, análisis, comprensión y optimización del proceso de proyección térmica HVOF, orientándolo a la producción de recubrimientos base WC-10Co-4C con propiedades óptimas para su aplicación en el sector aeronáutico y aeroespacial, como alternativa a los recubrimientos electrolíticos de cromo duro electrolítico convencional (EHC).

Una vez identificado y planteado el objetivo principal de esta tesis doctoral, a continuación, se presentan de forma desglosada y secuencial los objetivos parciales de este proyecto, basados en los siguientes aspectos:

- Evaluar el efecto del tipo de pistola de proyección HVOF (DJ2600 con combustible gas o WokaJet-400 con combustible líquido) o configuración interna de combustión de la pistola (Woka: Standard o Small target) sobre el comportamiento termocinético del polvo proyectado.
- Optimizar las condiciones de proyección térmica HVOF del polvo de aporte base WC-10-Co4Cr microestructurado, utilizando diversas pistolas de proyección y configuraciones de combustión diferentes.
- Evaluar la influencia de los parámetros principales de proyección HVOF sobre la microestructura, porosidad y adherencia de los recubrimientos HVOF.
- Estudiar la influencia de los parámetros de proyección en el comportamiento mecánico, tribológico y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr.
- Evaluar y analizar la posible interdependencia entre las propiedades analizadas en los recubrimientos.
- Establecer los mecanismos de generación de defectos y su relación tanto con el proceso como con la tecnología de proyección HVOF, a fin y efecto de minimizar su presencia en el interior de los recubrimientos.
- Analizar la viabilidad de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr, depositados mediante proyección térmica HVOF, como alternativa funcional y medioambiental limpia a los recubrimientos de cromo duro electrolítico tradicional (EHC).

Capítulo 2

ESTADO DEL ARTE

2.1	Introducción a la proyección térmica (“Thermal spraying”, TS)	10
2.1.1	Clasificación de los procesos de proyección térmica	11
2.1.1.1	Procesos de proyección térmica basados en métodos de combustión	14
2.1.1.1.1	<i>Low Velocity Flame Spraying (LVFS)</i>	14
2.1.1.1.2	<i>Proyección HVOF</i>	17
2.1.1.1.3	<i>Proyección por detonación (D-Gun Spraying)</i>	18
2.1.1.2	Procesos de proyección térmica basados en métodos eléctricos	20
2.1.1.2.1	<i>Wire-Arc-Spraying WAS</i>	20
2.1.1.2.2	<i>Shrouded-Wire-Arc-Spraying (SWAC)</i>	22
2.1.1.2.3	<i>Controlled-Atmosphere Wire-Arc-Spraying (CAWAS)</i>	23
2.1.1.3	Procesos de proyección térmica basados en métodos de plasma	23
2.1.1.3.1	<i>DC-Arc-Plasma-Spraying</i>	23
2.1.1.3.2	<i>Air Plasma Spraying (APS)</i>	26
2.1.1.3.3	<i>Vacuum Plasma Spraying (VPS)</i>	26
2.1.1.3.4	<i>Controlled-Atmosphere Plasma Spraying (CAPS)</i>	27
2.1.1.4	Procesos de proyección térmica basados en métodos cinéticos CGS	28
2.1.2	Proyección térmica HVOF	30
2.1.2.1	Características generales del proceso	30
2.1.2.2	Evolución histórica de la tecnología HVOF	32
2.1.2.3	Principios de diseño de las pistolas HVOF	37
2.1.2.4	Parámetros principales del proceso HVOF	45
2.1.2.4.1	<i>Características físico-químicas del polvo de proyección</i>	45
2.1.2.4.2	<i>Sistema de alimentación del polvo de aporte</i>	47
2.1.2.4.3	<i>Estado superficial del sustrato</i>	48
2.1.2.4.4	<i>Distancia de proyección D_p</i>	49
2.1.2.4.5	<i>Gases de proyección</i>	50
2.1.2.4.6	<i>Desplazamiento relativo pistola/sustrato</i>	52
2.1.2.4.7	<i>Ángulo de proyección</i>	53

2.1 Introducción a la proyección térmica (“Thermal spraying”, TS)

La aparición del proceso de proyección térmica data de principios del siglo XX, cuando el investigador de origen Suizo M.U. Schoop empezó a pensar en la posibilidad de que la proyección de finas partículas metálicas atomizadas pudiera ser utilizada para la generación de recubrimientos. A raíz de estos primeros estudios aparece en 1910 el primer sistema de proyección térmica, basado en métodos de combustión. Dos años más tarde, en 1912 aparece el primer sistema de proyección por alambre, que fue utilizado para obtener recubrimientos de zinc sobre sustratos metálicos. A nivel industrial, la proyección térmica nació como método de tratamiento superficial a principios del siglo XX, cuando los investigadores Schoop y Guenther inventaron el proceso de metalización en el año 1909 [Paw08, SAb13, TST05], fecha que se toma como origen de la proyección térmica, [Cal97].

Los primeros sistemas de proyección térmica fueron desarrollados en Francia y Alemania. El primer sistema de proyección térmica por detonación aparece en la URSS, desarrollado por el grupo de investigación del Dr. Poorman y del Dr. G.V. Samsonov y el primer sistema de proyección térmica por plasma data del 1957 en USA, desarrollado por la empresa “Thermal Dynamics corp”.

La técnica de proyección térmica de alta velocidad “High Velocity Oxy-Fuel” (HVOF) se desarrolló a finales de la década de los 70 y principios de los 80, apareciendo en primer lugar en USA como resultado del trabajo realizado por las instituciones: “Thayer School of Engineering” y “Browning Engineering Co”. La primera pistola de proyección HVOF fue comercializada con el nombre de Jet Kote HVOF cuyas patentes tecnológicas fueron adquiridas por la empresa “Thermadyne Stellite”.

A nivel general, todos los procesos de proyección térmica tienen como principal objetivo la transferencia suficiente de energía cinética y térmica para generar recubrimientos compactos mediante la aportación de finas gotas de material fundido, atomizado y posteriormente propulsado sobre la superficie de un sustrato. El comportamiento del material a proyectar y las propiedades del recubrimiento resultante dependen, en gran medida, del método con el que se transfiere energía al material proyectado.

La componente térmica del proceso de proyección térmica produce el calentamiento y permite la deformación posterior del material proyectado según el modelo de fluencia plástica para sólidos. La combinación de plasticidad, fluidez y velocidad han de ser lo suficientemente óptimas como para convertir las partículas proyectadas en finas lenticulas, “lamelas” o “splats”, capaces de adaptarse a la topografía superficial del sustrato.

La componente cinética del proceso de proyección térmica provoca la aceleración y propulsión del material de aporte contra la superficie del sustrato, presentando una doble finalidad. Por un lado, la de suplir y/o actuar como fuerza mecánica para la deformación de las partículas durante el impacto con la superficie del sustrato, y por otro, la de transformar el resto de energía cinética acumulada en el momento del impacto en energía térmica, incrementando la temperatura de forma localizada en los puntos de unión sustrato-recubrimiento y recubrimiento-recubrimiento, que a su vez facilita la unión en todos los aspectos (adherencia, cohesión, densidad, etc.).

Casi cualquier material es susceptible de ser proyectado por alguno de los múltiples procesos de proyección térmica, incluyendo: metales, cerámicos, plásticos y cermets. El material de aporte del recubrimiento es introducido en el interior de la pistola, la cual calienta el material hasta un estado plástico o bien de fusión, acelerándolo entonces y proyectándolo mediante un haz de combustión gaseoso a alta presión hacia la superficie del sustrato a recubrir. Las partículas proyectadas impactan en la superficie del sustrato, se deforman plásticamente aplastándose y formando las lamelas (“splats”), las cuales se adaptan y se adhieren a las irregularidades de la superficie así como entre ellas. A medida que las partículas fundidas van impactando sobre la superficie se van enfriando y solidificando formando una estructura de capas.

2.1.1 Clasificación de los procesos de proyección térmica.

Los procesos de proyección térmica engloban toda la familia de técnicas basadas en el calentamiento de un material de aporte hasta un cierto estado, generalmente fundido o semi fundido, y su posterior aceleración y proyección final contra la superficie de un sustrato dando lugar a la formación de recubrimientos multicapas por el apilamiento sucesivo de finas partículas aplastadas “lenticulas”, resultando en la típica microestructura lenticular característica de estos recubrimientos. A nivel bibliográfico, existen múltiples y diferentes criterios de clasificación de los procesos de proyección térmica, que están basados principalmente en cuatro aspectos

fundamentales; la fuente energética utilizada, la naturaleza de la atmósfera de proyección, el tipo de material de aporte proyectado y el nivel de energía cinética alcanzado.

Las fuentes energéticas más utilizadas incluyen llamas de combustión, arco eléctrico, plasma gaseoso y gases de combustión, entre otras. El aire atmosférico es la atmósfera habitualmente utilizada, aunque también se utilizan atmósferas inertes, atmósferas envolventes e incluso el vacío. Cada proceso necesita de una geometría de configuración del material de aporte acorde con sus principios operacionales, siendo el hilo, alambre, cable y polvo, los más destacados. En cuanto a los niveles de energía cinética generados por el proceso de proyección, dos son los niveles y/o escalas de división aceptadas, que se corresponden con los niveles de baja velocidad (LV) y alta velocidad (HV).

A nivel científico e industrial, el criterio más aceptado de clasificación de procesos de proyección térmica es el basado en el tipo de fuente energética, que permite diferenciar tres grandes familias de técnicas de proyección térmica, tal y como se indica en las normativas DIN-32520 [DIN06], DIN-EN-657 [DIN05] y ISO14917 [ISO17]: la proyección por métodos de combustión, mediante plasma y por arco eléctrico, [Cal97, HHC01, Paw08, SBD06, TST05]. No obstante, en la última década han aparecido nuevas familias de procesos como los métodos de proyección en frío (CGS) o “Cold Spraying” (Fig.2.1 y Tabla 2.1).

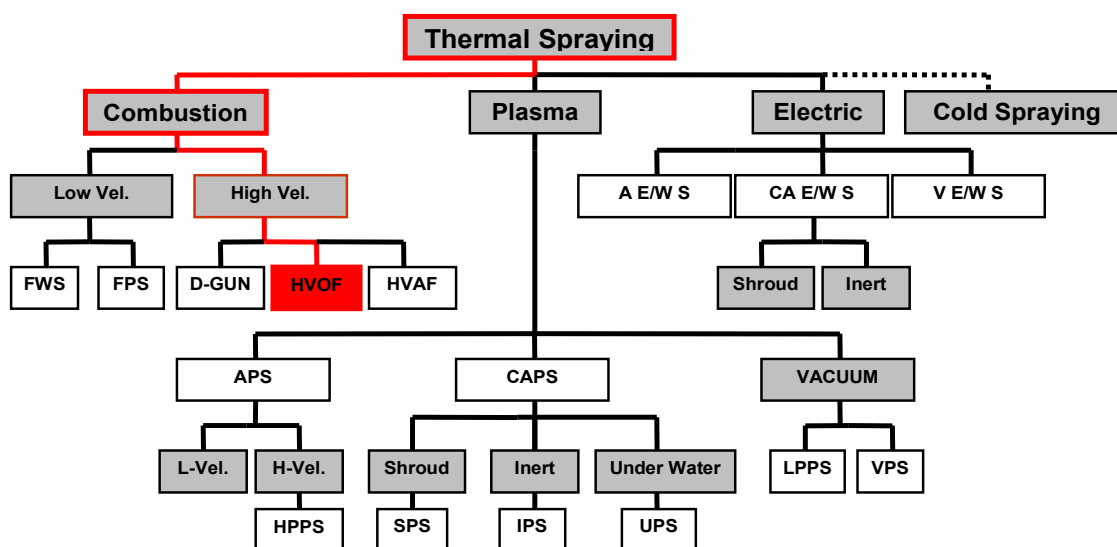


Fig.2.1: Árbol de procesos de proyección térmica.

Tabla 2.1: Designaciones de las principales técnicas de proyección térmica.

Siglas	Nombre del proceso
FWS	Flame Wire Spraying
FPS	Flame Powder Spraying
D-GUN	Detonation Gun Flame Spraying
HVOF	Hight Velocity Oxy Fuel
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying
HPPS	Higth Pressure Plasma Spraying
APS	Atmospheric Plasma Spraying
CAPS	Controlled Atmospheric Plasma Spraying
AE/WS	Atmospheric Electric/Wire Arc Spraying
CAE/WS	Controlled Atmospheric Electric/Wire Arc Spraying
VPS	Vacuum Plasma Spraying
SPS	Shroud Plasma Spraying
IPS	Inert Plasma Spraying
UPS	Under Woter Plasma Spraying

En la Fig.2.2 pueden observarse los rangos energéticos de las principales familias de procesos de proyección térmica, junto con los rangos de energía más convenientes según la naturaleza del material de aporte utilizado. La línea discontinua indica los niveles mínimos de energía para la adherencia del recubrimiento.

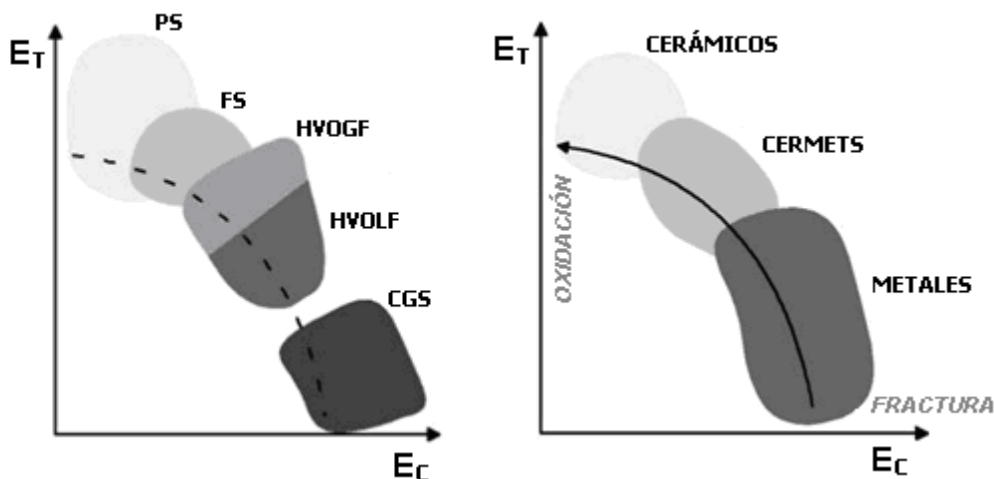


Fig.2.2: Efecto de las componentes térmica y cinética de los procesos de proyección térmica sobre la formación de los recubrimientos: a) Procesos de proyección, b) Materiales de aporte [Kla08].

En la Fig.2. 3 aparecen resumidos los regímenes de temperatura y velocidad de los gases de combustión de los principales procesos de proyección térmica.

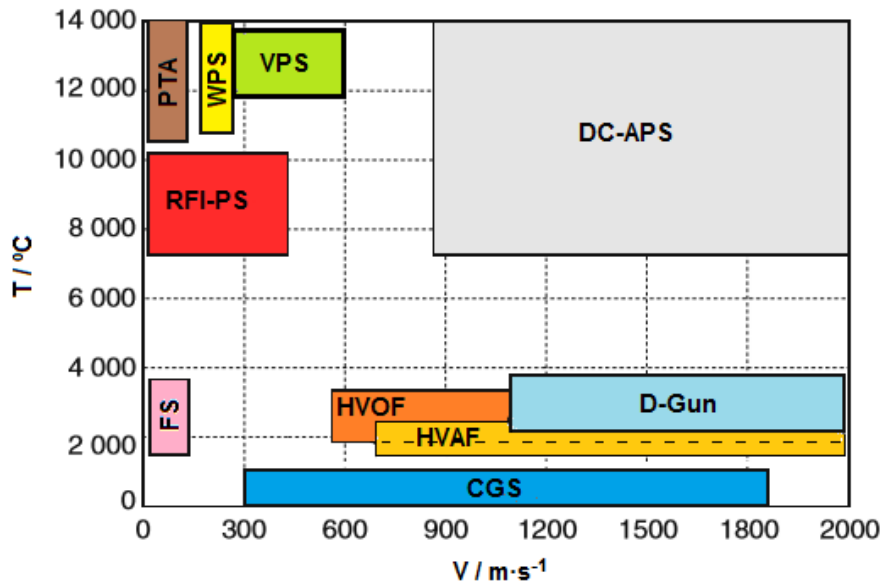


Fig.2. 3: Rangos termocinéticos de los principales procesos de proyección térmica, [FBH14, SBD06, TST05].

2.1.1.1 Procesos de proyección térmica basados en métodos de combustión.

2.1.1.1.1 Low Velocity Flame Spraying (LVFS).

El sistema de proyección térmica por combustión, también llamado proceso de combustión a la llama o “Low Velocity Flame Spraying” (LVFS), utiliza la energía procedente de una llama de combustión para fundir, propulsar y finalmente proyectar finas gotas de material fundido sobre la superficie del sustrato a recubrir [HHC01, TST05]. Los procesos LVFS son los procesos de proyección térmica de mayor sencillez y de uso más extendido, debido tanto a su sencillez operacional y coste, como al elevado espectro de materiales de aporte posibles. La pistola de estos procesos opera mediante la introducción de material de aporte en forma de cable/alambre o bien polvo en el interior de la cámara de combustión [FHB14, TST05]. El material de aporte entra entonces en contacto con la llama de combustión, producida por la reacción de un combustible generalmente gaseoso, con el oxígeno.

Los procesos LVFS que utilizan material de aporte en forma de cable o alambre reciben el nombre de procesos FWS o “Flame Wire Spraying” (Fig.2.4), mientras que los procesos que utilizan material de aporte en forma de polvo reciben el nombre de procesos FPS (Fig.2.5). Esta llama generalmente es de naturaleza oxiacetilénica debido a las elevadas temperaturas que genera, pero también pueden usarse otros combustibles gaseosos como: propano, hidrógeno o gas natural, entre otros.

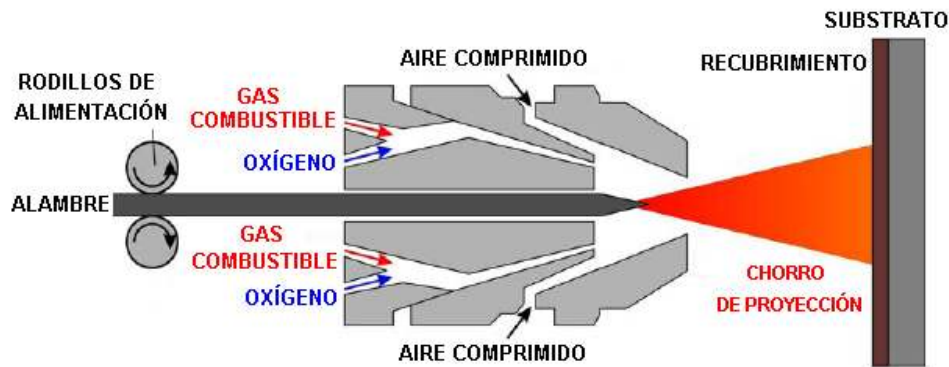


Fig.2.4: Esquema operacional de un sistema de proyección FWS [Din05].

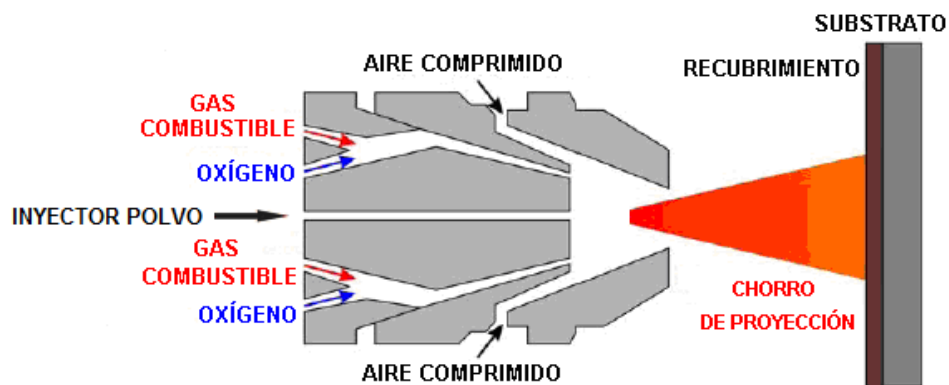


Fig.2.5: Esquema operacional de un sistema de proyección FPS [Din05].

En estos procesos, la llama de combustión funde el polvo o bien el extremo del cable/alambre, propulsando posteriormente las partículas fundidas contra la superficie del sustrato a recubrir, a través de su transporte en el interior del chorro de gases de combustión. En comparación con otros procesos de proyección, las pistolas de proyección a la llama son relativamente baratas, ligeras y compactas, ofreciendo ventajas económicas. No obstante, los valores de V_p y T_p alcanzados por los procesos LVFS son claramente inferiores a otros procesos, generando recubrimientos de mayor porosidad, menor densidad y menor adherencia.

El método FPS es el método más simple de proyección a la llama; el O_2 aspira el polvo de aporte del interior de un receptáculo adosado a la pistola de proyección inyectándolo en el interior de una llama "oxi-fuel". Algunas pistolas utilizan gases inertes presurizados para transportar los polvos de aporte desde los alimentadores externos hasta el interior de la llama de combustión. En esta clase de pistolas, el uso de aire o bien el gas inerte presurizado incrementa la V_p , aumentando consecuentemente la densidad y la adherencia de la capa depositada, además de

refrigerar el sustrato recubierto [TST05]. La técnica FPS puede utilizar cualquier tipo de material en forma de polvo capaz de fundirse a las temperaturas alcanzadas por la llama, comprendidas aproximadamente entre los 4000 °C y los 5000 °C.

Cuando se utilizan materiales de aporte en forma de cable o alambre se hace necesaria la utilización de sistemas de engranaje motorizados con el fin de empujar el material a través de la pistola hasta la llama de combustión. El gas comprimido, generalmente aire, fluye alrededor de la llama, atomizando el material que se va fundiendo en el extremo del cable o del alambre y, propulsando el material fundido o parcialmente fundido de aporte hacia el sustrato a recubrir. La técnica FWS puede emplear cualquier tipo de material que pueda ser conformado en forma de cable, generalmente metales, pero incluyendo algunas cerámicas y polímeros.

Entre los principales parámetros de proyección de los procesos LVFS [Paw08], destacan:

- Gases de combustión: tipo, caudal, C_e y naturaleza de la llama.
- Temperatura de llama de 3000 °C a 3350 °C
- Velocidad de la llama de 80 m·s⁻¹ a 100 m·s⁻¹.
- Material de aporte:
 - Polvo:
 - Propiedades químicas: composición, fases cristalinas distribución de elementos y fases.
 - Propiedades físicas: densidad, punto de fusión, calor latente de fusión y presión de vapor.
 - Características morfológicas: geometría, tamaño y distribución de tamaños.
 - Tasas de alimentación: entre 80 g·min⁻¹ y 100 g·min⁻¹.
 - Alambre o hilo:
 - Composición.
 - Diámetro o sección
 - Tasa de alimentación: de 40 g·min⁻¹ a 650 g·min⁻¹.
- Inyección de polvo:
 - Dirección de inyección: radial o axial.
 - Alimentadores de polvo: gravitacional o rotacional.
 - Caudal de gas de arrastre: entre 3 nlpm y 10 nlpm.
- Distancia de proyección: entre 100 mm y 300 mm.
- Atmósfera de proyección: aire, gas inerte o vacío.

2.1.1.1.2 Proyección HVOF.

El proceso de proyección térmica por combustión a alta velocidad, "High Velocity Oxy Fuel" (HVOF), aparece como la evolución del proceso convencional FPS, tras observar que el incremento de la V_p producía recubrimientos con mayor densidad, cohesión y adherencia al sustrato. La técnica de proyección HVOF es un proceso de proyección térmica que utiliza una reacción de combustión continua como fuente energética, produciendo un chorro de proyección de alta velocidad, bajo condiciones de proyección atmosféricas y utilizando materiales de aporte en forma de polvo. Con el fin de aumentar la V_p los caudales de gases de combustión se incrementaron progresivamente hasta alcanzar las denominadas como "altas velocidades" de los gases de combustión, con valores de V_p que pasaron de los $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a los $450 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ durante la década de los 80. Esta primera evolución de las pistolas de proyección HVOF, caracterizada por una configuración de combustión compuesta por un inyector y un cañón ambos convergentes, generaba velocidades máximas de los gases de combustión en el interior de la pistola del orden de la velocidad del sonido (1 mach). Actualmente, las pistolas HVOF de última generación permiten la generación de velocidades de partícula superiores a los $800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, logradas principalmente mediante el uso de configuraciones de combustión combinadas, compuestas por un inyector convergente-divergente "Laval-nozzle" [FB14] y un cañón divergente (Fig.2.6).

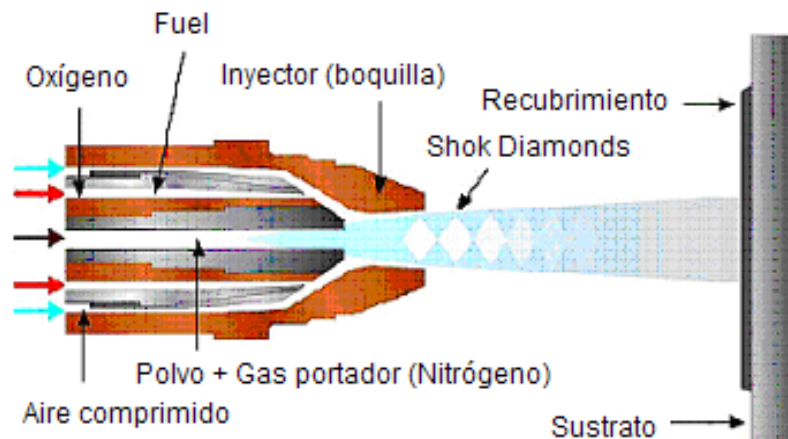


Fig.2.6: Esquema operacional de un equipo de proyección HVOF (Sulzer Metco®), [SBD06].

Comparativamente, las técnicas HVOF requieren de un caudal másico de gases de combustión 6 veces superior al usado en las técnicas convencionales de proyección a la llama, densidades de energía de 3 a 5 veces superiores, así como velocidades de proyección hasta 10 veces superiores y temperaturas de calentamiento del polvo proyectado, de 3 a 5 veces inferiores. Por otro lado, se alcanzan velocidades de

proyección muy elevadas, que consecuentemente comportan tiempos de residencia dentro de la llama inferiores, provocando tanto la minimización de los fenómenos de oxidación como mayores niveles de energía cinética en el momento del impacto de las partículas proyectadas, provocando una gran reducción de la porosidad de los recubrimientos [GDM06].

Entre los diversos recubrimientos producidos mediante procesos HVOF, cabe destacar los recubrimientos base “cermet” de gran resistencia al desgaste, constituidos por una matriz metálica y un refuerzo cerámico, siendo los sistemas más habituales los basados en partículas de WC y Cr₃C₂. Los niveles relativamente bajos de temperatura de proyección, junto con unos reducidos tiempos de residencia de las partículas en el interior del chorro de propulsión, permiten evitar la fusión de las partículas cerámicas además de reducir drásticamente la formación de carburos mixtos de gran fragilidad.

Esta técnica se explicará más ampliamente en el apartado 2.1.2, por ser el proceso de proyección térmica utilizado en esta tesis.

2.1.1.1.3 Proyección por detonación (D-Gun Spraying).

El sistema de proyección térmica por detonación “Detonation Gun Spraying” (DGS) utiliza la energía procedente de las explosiones provocadas de mezclas gaseosas oxifuel [FHB14], con la finalidad de fundir, posteriormente propulsar y finalmente proyectar el polvo de aporte sobre un sustrato (Fig.2.7). Al igual que en los procesos de combustión HVOF, en la primera etapa del proceso se produce la inyección de los gases combustible y comburente en el interior de la cámara de combustión, tras la cual se introducen tanto el polvo de aporte como del flujo de nitrógeno para evitar el retroceso de la llama. Una vez producida la ignición, a través de la acción de una chispa originada por una bujía, la mezcla gaseosa explota y son las ondas expansivas de la explosión las encargadas de acelerar y proyectar las partículas de polvo contra la superficie del sustrato. Para evitar el retroceso de la explosión, se utilizan purgas de gas inerte N₂ entre etapas de explosión a modo de limpieza [HHC01], es decir, la técnica DGS está basada en un proceso de combustión discontinuo que se caracteriza por una sucesión cíclica y secuencial de tres etapas, cuya frecuencia de ignición suele oscilar entre 4 Hz y 15 Hz para los procesos más básicos hasta alcanzar valores próximos a los 100 Hz en los sistemas de última generación, que operan bajo condiciones de control dinámico de flujo de inyección de gases o “High Frequency Pulse detonation” (HFPD) [Paw05].

Los procesos de proyección por detonación se caracterizan por la utilización de temperaturas elevadas, que pueden ser del orden de los 4000 °C, y elevadas velocidades de proyección de partícula (V_p), cercanas a los 900 m·s⁻¹. La utilización de valores elevados de V_p reduce el tiempo de interacción entre los gases de combustión y las partículas proyectadas, limitando significativamente su oxidación. Los procesos D-Gun o DGS generan recubrimientos de gran densidad y dureza, con niveles muy bajos de porosidad, junto a niveles elevados de adherencia y cohesión.

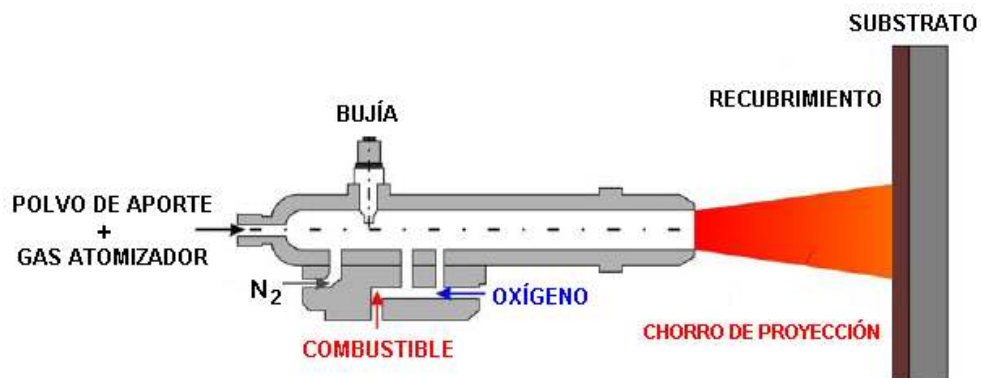


Fig.2.7: Esquema operacional de un equipo de proyección DGS [Wan00].

Los procesos DGS presentan ventajas económicas respecto a los procesos HVOF atribuidas a su menor consumo de gases, aunque también presentan ciertos inconvenientes operacionales como los asociados a mayores niveles de sonoridad superiores a los 140 dB. El elevado peso de las pistolas DGS respecto a las pistolas HVOF, dificulta su manipulación y obliga a simplificar las trayectorias de proyección y la geometría de los componentes recubiertos.

Entre los principales parámetros de proyección de los procesos DGS, destacan:

- Onda de detonación:
 - Composición de los gases de trabajo: mezcla de oxígeno (O_2) con gas combustible como el acetileno (C_2H_2), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}).
 - Geometría del cañón "barrel":
 - Diámetro: generalmente entre 21 mm y 25 mm.
 - Longitud: generalmente entre 450 mm y 1.350 mm.
 - Frecuencia de explosión: entre 1 Hz y 15 Hz.
- Polvo de aporte:
 - Diámetro de partícula: entre 5 μm y 60 μm .
 - Tipo de polvo: generalmente Composites.

- Inyección de polvo:
 - Tasa de alimentación: entre $16 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ y $40 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.
 - Composición del gas portador: generalmente aire o N_2 .
- Distancia de proyección: 100 mm aproximadamente.
- Atmósfera de proyección: típicamente aire.

2.1.1.2 Procesos de proyección térmica basados en métodos eléctricos.

2.1.1.2.1 *Wire-Arc-Spraying (WAS).*

En los procesos de proyección térmica por arco, el material de aporte en forma de hilo o alambre es fundido en su extremo mediante la acción de un arco eléctrico, para posteriormente ser propulsado contra la superficie a recubrir mediante la acción de un gas atomizador, generalmente aire comprimido [Paw08, TST05].

En esta técnica, los propios alambres del material a proyectar actúan como electrodos, que permiten la generación de un arco voltaico como resultado de la aplicación de una diferencia de potencial a través de los propios alambres (Fig.2.8). A medida que los electrodos consumibles se van gastando van avanzando automáticamente hasta la posición óptima de trabajo.

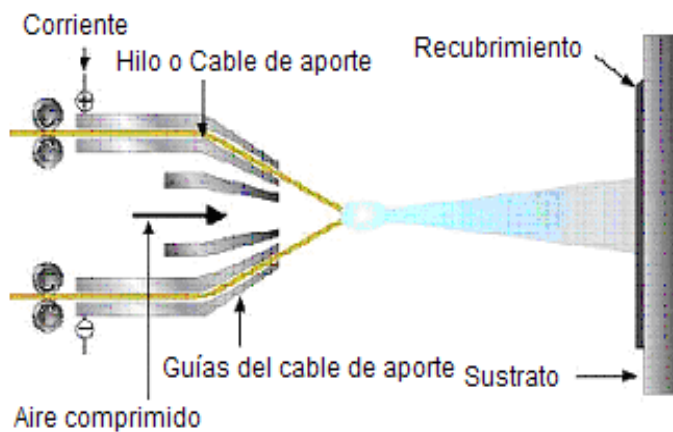


Fig.2.8: Esquema de una cámara de proyección por arco.

El abanico de materiales susceptibles de ser proyectados con procesos WAS se ve reducido como consecuencia de la necesidad intrínseca de utilizar materiales eléctricamente conductores y conformados en forma de hilo, cable o alambre [TST05]. En este sentido, la posterior aparición de alambres con núcleo recubierto “enfundados” permitió una significativa extensión del espectro de materiales utilizables [WWS00].

A pesar de la existencia de pistolas de proyección por arco mono-cable, a nivel industrial solo se utilizan pistolas de doble cable con ambos componentes del arco en forma de electrodos consumibles de material de aporte, con una diferencia de potencial entre los dos electrodos comprendida entre 15 V y los 50 V. El sobrecalentamiento y la oxidación del material de aporte fundido en los extremos de los electrodos determinan la viscosidad y la energía superficial del material fundido, que junto al diseño del inyector y el tipo y caudal del gas atomizador, determinan el tamaño y distribución de tamaños de partícula del material proyectado. El contenido de óxidos presente en los recubrimientos puede reducirse mediante el aumento del caudal de gas atomizador, que disminuye el tiempo de exposición con la atmósfera oxidante, así como con la utilización helio, nitrógeno o argón, como gas atomizador. No obstante, incluso con el uso de gases atomizadores de naturaleza inerte, el inevitable atrapamiento de gases atmosféricos en el interior del chorro de proyección da lugar a niveles considerables de oxidación.

La utilización de elevados flujos de gas atomizador provoca la formación de gotas de metal fundido de reducido tamaño y capacidad térmica, lo que permite la obtención de recubrimientos de gran densidad. Independientemente del flujo de gas atomizador, las partículas generadas por este proceso suelen presentar una distribución de tamaños de partícula más irregulares y de mayor diámetro medio, si se comparan con los procesos de proyección con material de aporte en forma de polvo. Los procesos WAS generan las mayores tasas de deposición, lo que las hace altamente interesantes desde el punto de vista económico, siempre y cuando puedan alcanzarse las especificaciones de calidad exigidas para una aplicación dada. Los procesos WAS también permiten la utilización de equipos manuales autoportantes que posibilitan el recubrimiento in-situ de componentes industriales. Los procesos WAS presentan un gran número de ventajas respecto al resto de procesos de proyección térmica, entre las cuales destacan: gran facilidad de uso, fácil aprendizaje, fácil transporte y mantenimiento, elevada tasa de deposición, elevado espesor, además de bajos costes operacionales y de consumo. De las aplicaciones más extendidas de los procesos WAS destacan los recubrimientos de Zn y Al resistentes a la corrosión para grandes superficies y estructuras de acero, así como recubrimientos de recarga para reparar componentes desgastados y/o dañados.

Entre los principales parámetros de proyección por arco eléctrico [Paw08], destacan:

- Arco eléctrico:

- Potencia eléctrica: de 5 kW a 10 kW.
- Temperatura de arco: hasta 6100 K con una corriente de 280 A.
- Voltaje: generalmente entre 20 V y 40 V.
- Alambre:
 - Material: eléctricamente conductor o bien alambres encapuchados de materiales conductores.
 - Diámetro: generalmente entre 1,6 mm y 5 mm.
 - Velocidad de partícula: hasta $150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, aproximadamente.
- Distancia de proyección: entre 60 mm y 170 mm.
- Tasas de deposición; generalmente entre $50 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ y $1000 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, aunque se alcanzan valores superiores a los $3000 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Atmósfera de proyección: generalmente aire, aunque puede utilizarse con atmósferas inertes, reactivas o bien vacío.
- Gas atomizador: generalmente aire o nitrógeno (N_2).
- Caudal de gas atomizador: generalmente entre 20 nlpm y 1300 nlpm.

2.1.1.2.2 Shrouded-Wire-Arc-Spraying (SWAC).

Los principios operacionales de la técnica SWAC son exactamente los mismos que los utilizados en las técnicas WAS, donde el material de aporte en forma de hilo se funde en su extremo mediante la acción de un arco eléctrico de gran potencia. El material fundido del extremo del alambre es propulsado contra el sustrato mediante la acción de un gas atomizador, generalmente compuesto por aire comprimido, ver Fig.2.9.

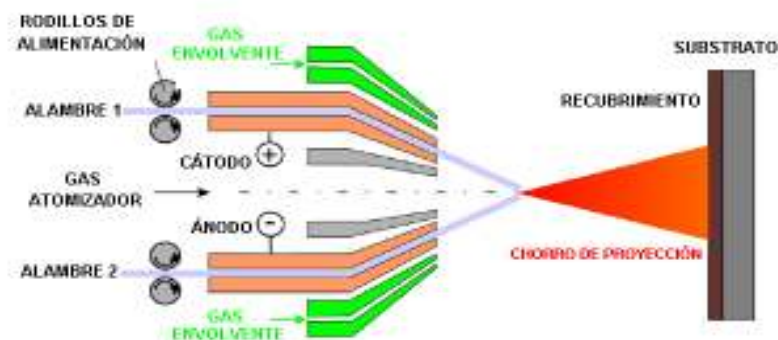


Fig.2.9: Diagrama esquemático de un sistema de proyección SWAS [Din05].

La diferencia fundamental de la técnica SWAS respecto a los procesos de proyección por arco convencionales radica en la utilización de un segundo gas inerte en el proceso, que aplicado axialmente y de forma envolvente al haz de proyección cumple una doble función: por una parte desplazar el oxígeno presente en la atmósfera

reduciendo la oxidación y, por otra parte reducir la divergencia del haz de proyección y en consecuencia reducir la sobreproyección en componentes pequeños.

2.1.1.2.3 *Controlled-Atmosphere Wire-Arc-Spraying (CAWAS).*

Los principios operacionales de la técnica CAWAS son exactamente los mismos que los utilizados en la técnica de proyección por arco tradicional, a excepción de la utilización de una cámara hermética y/o reactor de proyección (Fig.2.10). La utilización de esta cámara hermética permite el control exhaustivo de la atmósfera de deposición, reduciendo drásticamente la oxidación del material proyectado y de los recubrimientos. La utilización de cámaras de proyección con atmósfera controlable es lo que posibilita la producción de recubrimientos de alta calidad a base de metales de gran afinidad con el oxígeno, como en el caso del titanio, así como la producción de recubrimientos metálicos muy conductores debido a la práctica inexistencia de contenidos de óxido.

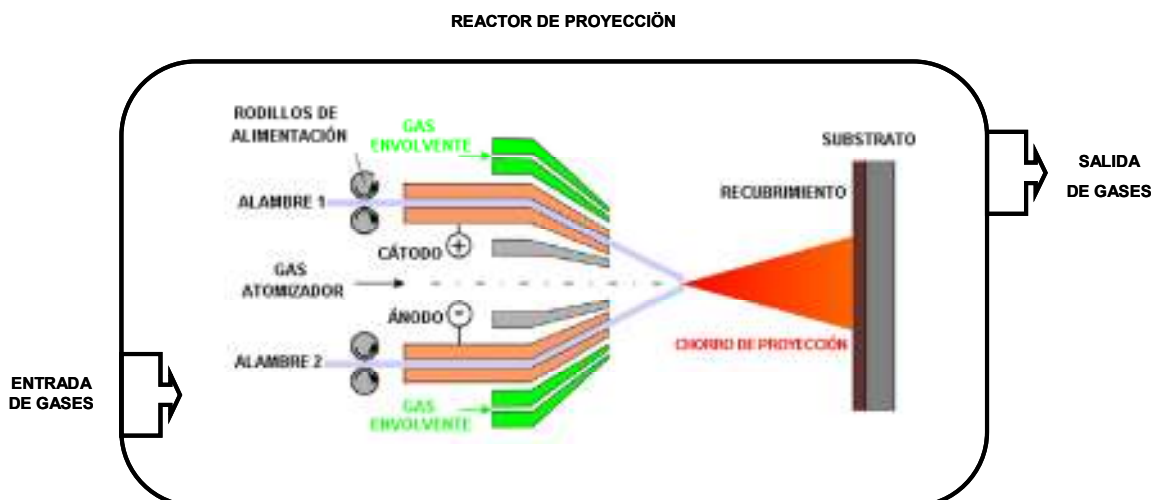


Fig.2.10: Diagrama esquemático de un sistema de proyección CAWAS.

2.1.1.3 Procesos de proyección térmica basados en métodos de plasma.

2.1.1.3.1 *DC-Arc-Plasma-Spraying.*

Esta técnica de proyección puede ser utilizada con una gran gama de materiales de aporte incluyendo cerámicos [TST05]. La utilización de esta técnica disminuye el riesgo de degradación tanto del recubrimiento como del sustrato, en comparación con otros procesos a elevadas temperaturas. En la Fig.2.11 se muestra un esquema general de una pistola de proyección por plasma en la cual puede apreciarse dos electrodos, un cátodo cónico de wolframio situado en el interior de un ánodo cilíndrico de cobre, ambos están refrigerados por agua. La pistola empieza a funcionar cuando se produce un impulso de corriente que da lugar a la formación de un arco voltaico

entre los dos electrodos, que es mantenido por una corriente estacionaria de elevada intensidad y de un cierto potencial. Este arco eléctrico actúa sobre un gas plasmógeno (Argón, Helio, Hidrógeno, etc.), que fluye alrededor del cátodo y a través del ánodo que está diseñado en forma de inyector. El calentamiento por resistencia del arco provoca que el gas se disocie y se ionice dando lugar a la formación de un plasma térmico.

El plasma, una vez creado, abandona el inyector del ánodo en forma de llama neutra, sin aportar ningún tipo de corriente eléctrica a diferencia de los procesos por plasma de arco transferido, en los cuales el arco se extiende hasta la propia superficie del sustrato. La utilización de gases refrigerantes no conductores alrededor de la boquilla del ánodo, refrigerado a su vez por agua, constriñe y localiza el plasma de arco elevando tanto su temperatura como la velocidad de proyección. El material de aporte en forma de polvo es introducido en interior del haz plasma mediante una boquilla de alimentación externa, colocada en las proximidades del inyector de salida del ánodo.

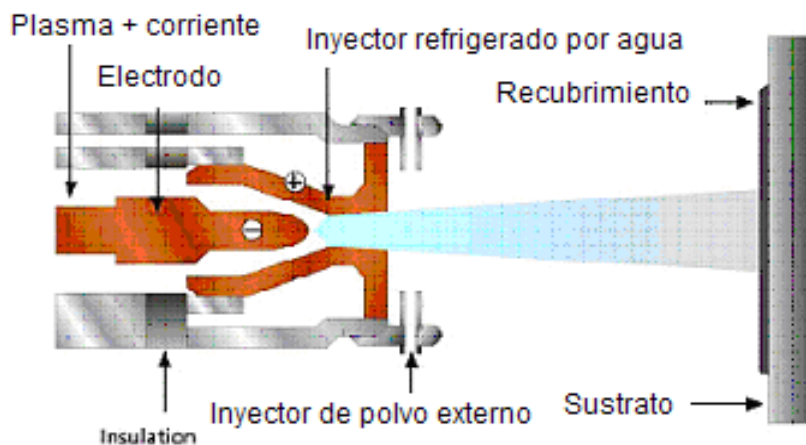


Fig.2.11: Esquema de funcionamiento de una pistola de proyección por plasma, [SBD06].

Los procesos de proyección por plasma de arco de corriente continua (C-AS) utilizan un chorro "jet" de gas inerte de elevada temperatura, resultante del calentamiento de los gases inertes por la acción de un arco eléctrico confinado. El chorro de gas inerte calentado se expande, arrastrando las partículas del aporte, calentándolas y proyectándolas contra el sustrato. El elevado grado de fusión y las relativamente elevadas V_p proporcionan una elevada densidad, adherencia y cohesión del recubrimiento. El uso de atmósferas controladas en la proyección por plasma reduce el contenido de inclusiones de óxidos en los recubrimientos y mejora su densidad. Además, el mantenimiento de la temperatura del sustrato a bajos niveles evita daños, cambios y variaciones metalúrgicas, así como distorsiones dimensionales del sustrato.

Los procesos PS utilizan microondas, radiofrecuencias electromagnéticas, el acoplamiento de campos inductivos, así como arcos eléctricos, como fuentes de energía para los plasmas térmicos. El polvo de aporte es introducido en el interior del plasma de elevadísima temperatura, donde es calentado rápidamente y acelerado a grandes velocidades. Técnicas como la proyección por plasma a baja presión “LPPS” o la proyección por plasma al vacío “VPS” han dado lugar a la producción de recubrimientos de gran pureza libres de presencia de inclusiones de óxido, con densidades extremadamente elevadas y mejoras significativas de adherencia y cohesión. La proyección por plasma presenta frente a otras técnicas de recubrimiento ciertas ventajas e inconvenientes.

Entre los beneficios se pueden destacar los siguientes:

- Permite la proyección de materiales de alto punto de fusión.
- Minimiza la oxidación debido al carácter inerte de la fuente de calor.
- Genera recubrimientos de elevada cohesión, adherencia y densidad de capa.
- Presenta una elevada eficiencia de calentamiento de las partículas.

En cuanto a los inconvenientes se pueden definir los siguientes:

- Tendencia a generar recubrimientos porosos, excepto en la técnica VPS.
- Posibles variaciones en cuanto a consistencia y composición del recubrimiento sobre sustratos de gran superficie.
- Presencia de porosidad debida a la fusión incompleta de partículas, así como a la presencia de ciertos productos de oxidación.
- Posibilidad de fusión y destrucción de carburos, que no sucede por HVOF.

Principales parámetros de proceso de los métodos de proyección por plasma:

- Composición de los gases de trabajo: generalmente argón (Ar) o mezclas de argón con uno o varios gases como H₂, He y N₂.
- Arco eléctrico:
 - Distancia entre ánodo y cátodo.
 - Tipo de gas secundario: H₂ generalmente.
 - Potencia eléctrica: de 80 kW a 200 kW.
 - Geometría de los electrodos: perfil y diámetro.
 - Método de estabilización del plasma.
- Polvo: a nivel general los mismos parámetros que en los métodos de proyección a la llama pero con las siguientes peculiaridades:

- Tipo de polvo: generalmente cerámicos.
- Tamaño de partícula: de 20 μm a 90 μm de diámetro equivalente.
- Inyección de polvo:
 - Dirección de inyección: radial o bien axial.
 - Ángulo de inyección: generalmente 90°, aunque también a 60° respecto al jet de plasma.
 - Puntos de inyección; generalmente uno, pero pueden ser dos o tres.
 - Alimentadores de polvo: generalmente de tipo rotacional.
 - Caudal de gas de arrastre: entre 3 nlpm y 10 nlpm.
 - Tasa de alimentación; generalmente entre 50 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ y 100 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. Alcanza los 200 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ para procesos HPPS e incluso 1650 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ para procesos WSP.
- Distancia de proyección: entre 60 mm y 130 mm.
- Velocidad relativa pistola sustrato: entre 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y 2000 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Atmósfera de proyección: aire.

Las técnicas de proyección por plasma con radiofrecuencia (RF-PS) y con arco inducido han sido utilizadas para producir capas densas de la mayoría de los materiales utilizando partículas de tamaño grueso. Las partículas son arrastradas y aceleradas por el flujo del haz de proyección, que aceleran más lentamente a medida que se acercan a la salida, resultando en un incremento de los tiempos de residencia de las partículas y en un calentamiento volumétrico mucho más uniforme.

2.1.1.3.2 Air Plasma Spraying (APS).

Los procesos APS utilizan un plasma bajo condiciones atmosféricas ambientales. El efecto protector del plasma inerte y los reducidos tiempos de residencia de las partículas en su interior, reducen las posibilidades de reacción entre el polvo y el aire atmosférico. No obstante, los polvos de aporte de metales reactivos y de aleaciones metálicas pueden oxidarse superficialmente en mayor o menor grado [HHC01]. Las elevadas velocidades de solidificación y enfriamiento dan lugar a la formación de estructuras de capa de grano fino, lo que genera mayores resistencias al desgaste respecto a recubrimientos proyectados por métodos convencionales de combustión.

2.1.1.3.3 Vacuum Plasma Spraying (VPS).

La proyección por plasma al vacío se utiliza en aquellas aplicaciones en las cuales se requieren recubrimientos con ciertas exigencias en cuanto a densidad, pureza,

ausencia de óxidos y adherencia, siendo indispensable la proyección bajo condiciones de vacío. Como resultado se obtienen recubrimientos con densidades más elevadas, de mejor adherencia, cohesión y estructura respecto a técnicas atmosféricas [Paw08, TST05].

De entre los parámetros principales de proceso de la técnica VPS [Paw08], destacan:

- Plasma de arco:
 - Composición de los gases de trabajo: mezclas de argón (Ar) con hidrógeno (H₂), helio (He) o bien nitrógeno (N₂), con caudales comprendidos entre 90 nlpm y 200 nlpm.
 - Potencia eléctrica: superior a los procesos APS y próximo a los 80 kW.
 - Geometría del ánodo/inyector: convergente-divergente.
- Polvo de aporte:
 - Características generales de procesos FPS como el HVOF.
 - Diámetro de partícula: generalmente ente 5 µm y 20 µm.
- Distancia de proyección: generalmente entre 250 mm y 400 mm.
- Atmósfera de proyección: condiciones de alto vacío.

2.1.1.3.4 *Controlled-Atmosphere Plasma Spraying (CAPS).*

La proyección por plasma bajo condiciones de atmósfera controlada (CAPS) utiliza una lanza de proyección plasma similar a la utilizada en los procesos atmosféricos APS, aunque el proceso se desarrolla en el interior de una cámara hermética, capaz de soportar presiones elevadas superiores a 0,4 MPa, que posibilita la utilización de atmósferas controladas [HHC01, TST05]. La utilización de atmósferas controladas permite la reducción de la porosidad y de la oxidación del material proyectado.

De entre los parámetros principales de proceso CAPS [Paw08], destacan:

- Plasma de arco:
 - Composición de los gases de trabajo: mezclas de argón (Ar) con hidrógeno (H₂), helio (He) o bien nitrógeno (N₂), con caudales comprendidos entre 90 nlpm y 200 nlpm.
 - Potencia eléctrica: superior a los procesos APS y próximo a los 80 kW.
 - Geometría del ánodo/inyector: convergente-divergente generalmente.
- Polvo de aporte:
 - Características generales de procesos FPS como el HVOF.
 - Diámetro de partícula: generalmente ente 5 µm y 20 µm.

- Tipo de material: generalmente materiales de fácil oxidación o tóxicos, protegiendo al material de la oxidación o al personal operario de los gases desprendidos, respectivamente.
- Dp: generalmente entre 100 mm y 250 mm dependiendo de la presión utilizada.
- Atmósfera de proyección: generalmente argón (Ar), helio (He) o bien nitrógeno (N₂), a los cuales se añaden los gases de trabajo.

2.1.1.4 Procesos de proyección térmica basados en métodos cinéticos CGS.

La proyección térmica en frío fue desarrollada a finales de los años 80 en Rusia [Paw08] y es una tecnología de última generación que puede depositar rápidamente gran cantidad de materiales, incluso materiales compuestos, a temperaturas próximas a la ambiental, sin que se produzcan calentamientos sustanciales ni del material proyectado ni del sustrato recubierto. El polvo de aporte es inyectado en el interior de un jet supersónico de gas comprimido [FBH14, Paw08], acelerándose e impactando posteriormente sobre la superficie del sustrato a recubrir, con una energía suficiente elevada como para producir deformaciones plásticas y la unión con el material superficial y sub superficial del sustrato, con un anclaje puramente mecánico. Los gases utilizados, generalmente N₂ o He, se comprimen hasta alcanzar presiones superiores a los 3 MPa y se calientan hasta temperaturas cercanas a los 900 K, para posteriormente ser introducidos a través de un inyector tipo convergente/divergente. La expansión del jet gaseoso a la salida del inyector "laval" permite alcanzar velocidades supersónicas, alcanzando velocidades entre 2 Mach y 4 Mach [TST05]. El polvo de aporte es introducido directamente en la entrada o zona convergente del inyector a través de un canal de alimentación, para ser acelerado a elevadas velocidades y a temperaturas muy por debajo de su punto de fusión. En la Fig.2.12 se observa un esquema del proceso Cold-Spraying y en la Fig.2.13 se presenta la pistola Gun KINETHICS 8000® encargada de llevar a cabo este tipo de proyección.

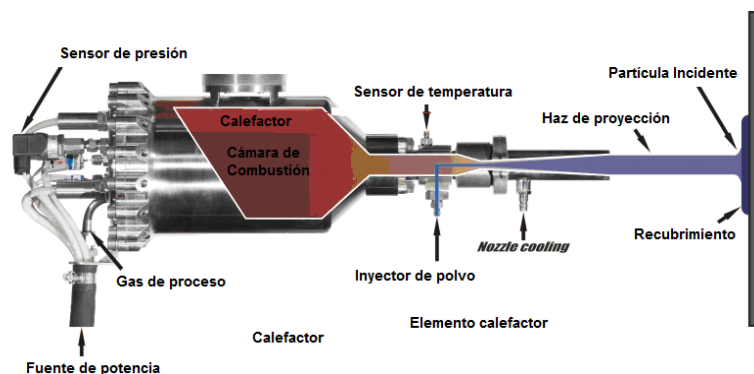


Fig.2.12: Esquema general de un proceso Cold-Spraying.

Con tasas de deposición similares a la mayoría de procesos tradicionales de proyección térmica y comprendidas entre un 20% y un 80% [TST05], el proceso Cold Spraying ofrece algunas ventajas potenciales para ciertas aplicaciones, que incluyen: la reducción y casi eliminación tanto de los fenómenos de oxidación como de cambio de fases durante la proyección, la obtención de densidades de capa muy próximas a las densidades teóricas de los materiales proyectados, la obtención de recubrimientos con conductividades eléctricas y térmicas inusualmente elevadas, así como niveles elevados de tensiones residuales compresivas en los recubrimientos proyectados que aumentan su resistencia a fatiga.

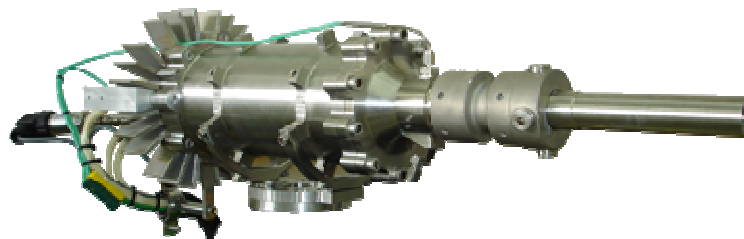


Fig. 2. 13: Cold spraying Gun KINETHICS 8000®.

De entre los parámetros principales del proceso CGS [Paw08], destacan:

- Gases de trabajo:
 - Composición química: aire, nitrógeno (N_2), helio (He) y sus mezclas.
 - Caudal de los gases: de $18 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ a $20 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$.
 - Presión y temperatura de los gases: de 1,4 MPa a 2,5 MPa de presión de alimentación y temperaturas de salida de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Inyector: Convergente-divergente "Laval".
- Polvo:
 - Criterios de selección: solo polvos con materiales deformables plásticamente.
 - Tamaño de partícula: generalmente de $1 \text{ }\mu\text{m}$ a $50 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro.
 - Velocidad y temperatura de partícula: para partículas de cobre, temperaturas de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y velocidades entre $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $1200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
 - Inyección de polvo: generalmente axial.
- Substrato: generalmente metales y cerámicas, sin ser necesario el aumento de la rugosidad superficial para un buen anclaje.
- Distancia de proyección: 10 mm a 50 mm.

2.1.2 Proyección térmica HVOF.

La proyección HVOF es la técnica de proyección térmica utilizada en esta tesis doctoral para la fabricación de los recubrimientos objeto de estudio, razón por la que a continuación se describen más detalladamente tanto sus bases operacionales como todos aquellos aspectos de importancia relevante para la optimización y el desarrollo experimental del trabajo. La información contenida en este apartado contiene y desarrolla la ya descrita en el apartado 2.1.1.1.2 de esta tesis.

2.1.2.1 Características generales del proceso.

En el proceso HVOF, dentro de una cámara de combustión de reducidas dimensiones, se produce una mezcla entre oxígeno y un combustible, este último bien en forma gaseosa como el hidrógeno o bien en forma de combustible líquido como el queroseno [SSM03]. Los gases de combustión generan elevadas presiones y temperaturas dentro de la cámara de combustión, para posteriormente ser expandidos a través de una boquilla convergente/divergente alcanzando velocidades supersónicas de hasta 4 o 5 veces superiores a la del sonido, en función del tipo de pistola. Simultáneamente se introduce el material a proyectar en forma de polvo a través de uno o más inyectores, bien dentro de la cámara de combustión o justo en la salida de la misma. La introducción del polvo de aporte se realiza de forma axial o radial a la pistola, como resultado de la acción de un gas portador generalmente inerte como el argón o el nitrógeno. En función de la temperatura de la llama y de la temperatura de fusión del material de aporte, las partículas se funden total o parcialmente dentro de la cámara de combustión o en su recorrido dentro de la llama.

En términos generales, tres son los procesos físico-químicos principales involucrados en la proyección HVOF: la conversión de la energía química en energía térmica a través de la combustión del combustible, seguido de la conversión de la energía térmica en energía cinética en los gases de combustión y, finalmente, la transferencia de momento y calor de los gases de combustión a las partículas proyectadas [LSC03].

El proceso HVOF utiliza combustibles líquidos o gaseosos que permiten alcanzar velocidades y temperaturas de los gases de combustión muy elevados ($V_{\max} \approx 2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_{\max} \approx 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) permitiendo la obtención de recubrimientos extremadamente densos incluso de materiales compuestos [BGT00]. La temperatura de la llama varía en función del tipo de combustible, el valor de C_e y la presión del gas. La velocidad supersónica de la llama de aproximadamente $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ reduce el tiempo de interacción entre el polvo y la llama, que junto con la temperatura

relativamente baja de la misma ($\approx 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$), en comparación con las técnicas de proyección térmica por plasma ($15000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20000\text{ }^{\circ}\text{C}$), limitan el crecimiento de grano el material y su descomposición térmica. Al mismo tiempo, la elevada energía cinética adquirida por las partículas de polvo, generalmente comprendida entre $600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $900\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, permite la obtención de recubrimientos base carburo con gran cohesión, junto a mínima porosidad y descarburación [GDM06].

Con el paso de los años, a medida que la tecnología HVOF se ha ido acomodando en los diferentes sectores industriales han ido apareciendo nuevos diseños y configuraciones de pistolas HVOF, siendo genéricamente clasificadas en tres generaciones distintas. Las dos primeras generaciones se caracterizan por operar a potencias máximas alrededor de 80 kW , produciendo velocidades de los gases de combustión del orden de $1800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $2000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y valores de Pcc de 3 bar a 5 bar , permitiendo tasas de proyección del orden de $2\text{ Kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a $3\text{ Kg}\cdot\text{h}^{-1}$. La tercera generación se caracteriza por trabajar con potencias comprendidas entre los 100 kW y los 200 kW , generando valores de Pcc de 8 bar a 12 bar y tasas de proyección de $10\text{ Kg}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo las configuraciones pertenecientes a esta última generación aquellas capaces de producir recubrimientos tipo Cermets [BLe03, SGN04].

Desde un punto de vista tecnológico, el nivel de calentamiento del polvo debe de estar asociado al tipo y/o naturaleza del polvo y a su función específica, siendo aquellos sistemas HVOF que generen mayores niveles de calentamiento los idóneos para la proyección de materiales de elevado punto de fusión como los cermets base WC-CoCr. En algunos sistemas de tercera generación se pueden conseguir niveles de calentamiento inferiores mediante la inyección axial del polvo en la zona de expansión del inyector, una vez sobrepasada la zona de máximo calentamiento de la pistola.

Los gases que intervienen en la combustión pueden ser de naturaleza muy diversa, condicionando el poder energético de la reacción y por tanto el diseño específico de la pistola. Desde acetileno, queroseno, propano, pasando por el hidrógeno y el metil-etilen-propadieno (MAPP), mezclados con oxígeno, que proporcionan temperaturas de combustión diferentes [QFD03]. La ignición de la mezcla de combustión se inicia mediante la acción de dos métodos principales, mediante una pequeña llama generada normalmente por la combustión de oxígeno e hidrógeno, por la acción de una chispa producida de forma natural o por una bujía. El flujo de los gases de combustión se controla mediante la acción de caudalímetros, mientras que la

velocidad de alimentación del polvo de aporte se realiza de forma combinada; en primer lugar, mediante el uso de dosificadores electromecánicos, para posteriormente ser incorporado en el interior de la pistola mediante caudales de aspiración de gas inerte. La distancia entre la pistola de proyección y el sustrato a recubrir (D_p) suele ser variable. Los elevados valores de velocidad de proyección (V_p) permiten la obtención de buenos recubrimientos trabajando con D_p mayores que para cualquier otra técnica de proyección térmica.

Como consecuencia de las condiciones del proceso HVOF, puede considerarse este método como un excelente proceso de obtención de recubrimientos para aquellos materiales sensibles a transformaciones de fase o cambios microestructurales ya que combina una temperatura de la llama relativamente baja con un reducido tiempo de exposición a la llama [GDM06, VKM98, WLS04].

2.1.2.2 Evolución histórica de la tecnología HVOF.

Desde su desarrollo a principios de los años 20, la tecnología de proyección térmica ha sido uno de los procesos industriales orientados al tratamiento de superficies que ha experimentado mayor evolución tanto a nivel científico como industrial, convirtiéndose en uno de los medios económicamente eficaces para la protección de sustratos con recubrimientos resistentes al desgaste, corrosión y erosión.

El proceso HVOF fue desarrollado en el año 1958 por la empresa “*Union Carbide*”, actualmente denominada como “*Praxair Surface Technology Inc.*”, pero no fue comercializado hasta finales de la década de los años 1970 y principios de la década de los 1980 [TST05, Woo09]. La década de los 80 dieron testimonio del desarrollo industrial de la denominada tecnología de proyección “*High-velocity oxygen-fuel*” (HVOF), que tuvo un gran impacto en el sector de la proyección térmica.

En comparación con los demás procesos de proyección térmica y, específicamente con la familia de procesos de proyección por plasma, la proyección térmica HVOF es una poderosa herramienta para la fabricación de recubrimientos de materiales metálicos, cermets y composites [SLC04]. En comparación con la proyección plasma, la técnica HVOF destaca por la elevada velocidad de los gases de combustión y de las partículas proyectadas, junto con el uso de temperaturas relativamente bajas tanto de los gases como de las partículas.

La proyección térmica HVOF fue desarrollada por la empresa “*Browning Engineering Co*” a principios de la década de los 1980, dando lugar a la aparición del primer sistema de primera generación HVOF comercializado denominado Jet Kote® en el año 1982 [SGN04], cuyo esquema operacional puede observarse en la Fig.2. 14. Este primer diseño de pistola de proyección HVOF denominado como “primario” tenía una geometría en forma de pistola y una configuración interna de combustión caracterizada por un giro interno de 90° de los productos de combustión procedentes de la cámara de combustión. La trayectoria del chorro de propulsión y/o combustión formaba un ángulo de inclinación de 90° respecto a la zona posterior de alimentación, que era la zona de menor temperatura del chorro propulsor y donde el material de aporte en forma de polvo era inyectado axialmente. En esta pistola, las partículas de material de aporte son aceleradas durante su paso a través del cañón o “barell” recto de geometría cilíndrica, alcanzando velocidades supersónicas sólo en el exterior de la pistola. El sistema “Jet Kote ®” opera a presiones de combustión comprendidas generalmente entre 3 bar y 5 bar, suministrando una potencia térmica alrededor de 80 kW. Para materiales de aporte de gran densidad, como en el caso de los polvos de cermet base WC-Co, pueden utilizarse tasas de proyección comprendidas entre los 2 kg·h⁻¹ y 3 kg·h⁻¹, con niveles de Vp cercanos a los 450 m·s⁻¹.

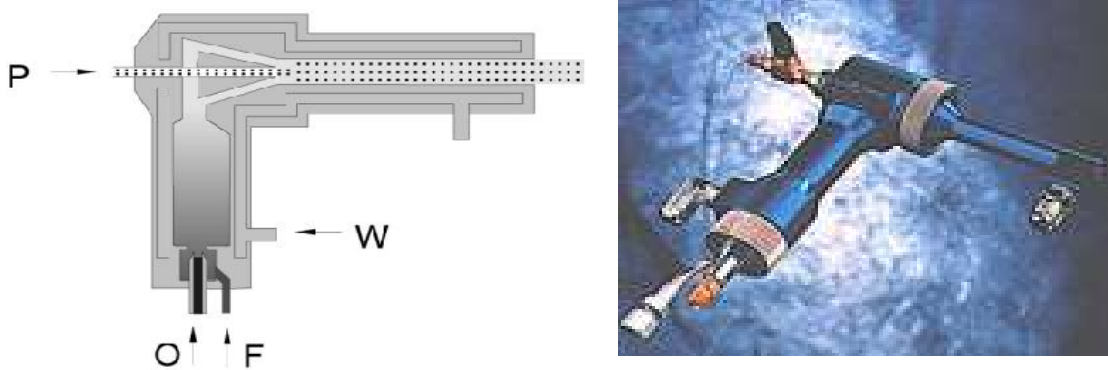


Fig.2. 14: Esquema operativo del sistema HVOF de primera generación JetKote®.

Las limitaciones técnicas de la primera generación de pistolas HVOF se centraban básicamente en tres aspectos principales: niveles elevados e incluso excesivos de T_p , elevados niveles de turbulencia del chorro de propulsión intrínsecos del diseño en forma de pistola y, finalmente, al sobrecalentamiento y desgaste del codo de giro de la pistola. Dichas limitaciones producían una pérdida de presión y velocidad de los gases de combustión junto con reducciones de V_p , reduciendo la potencia del sistema y aumentando el sobrecalentamiento del material proyectado al aumentar su tiempo de

permanencia en el chorro de propulsión. El sobrecalentamiento de los componentes internos de la pistola obligaba a utilizar grandes flujos de refrigeración, que reducían la potencia térmica y consecuentemente el calentamiento del material proyectado.

Como respuesta a las limitaciones operativas del diseño HVOF de primera generación o “primario”, junto con el aumento a nivel industrial y tecnológico de los requerimientos exigidos a los recubrimientos, a finales de la década de los 80 aparece la primera evolución y posteriormente la aparición de la segunda generación de pistolas HVOF.

Esta segunda generación de sistemas HVOF centra su evolución en cuatro aspectos fundamentales: el aumento de la V_p , el aumento de DE mediante la reducción de las pérdidas internas de presión, la reducción de la T_p y de la temperatura de los componentes internos de la pistola, la reducción del desgaste de los componentes internos de la pistola y de las turbulencias del chorro de propulsión.

En el año 1989 aparecen simultáneamente dos nuevos sistemas de proyección HVOF de segunda generación, denominados comercialmente como “Top Gun®” y “Diamond Jet®”, operando a niveles similares de potencia, presión y tasas de deposición. En ambos sistemas, la cámara de combustión y la inyección de polvo presentan una alineación axial, obteniendo consecuentemente mayores V_p y velocidades de propulsión de los gases.

El diseño del sistema “Top Gun” se caracteriza por una alimentación del polvo de aporte directamente en el interior de la cámara de combustión, donde los gases de combustión premezclados son inyectados y quemados, para posteriormente fluir conjuntamente a través del inyector y de un cañón o “barell” recto y de geometría cilíndrica (Fig.2.15). El diseño operativo del sistema Top Gun requiere de menores caudales de refrigeración interna de la pistola respecto sistema “Jet Kote®”, y genera menor turbulencia en el chorro de propulsión y garantiza mayores T_p .

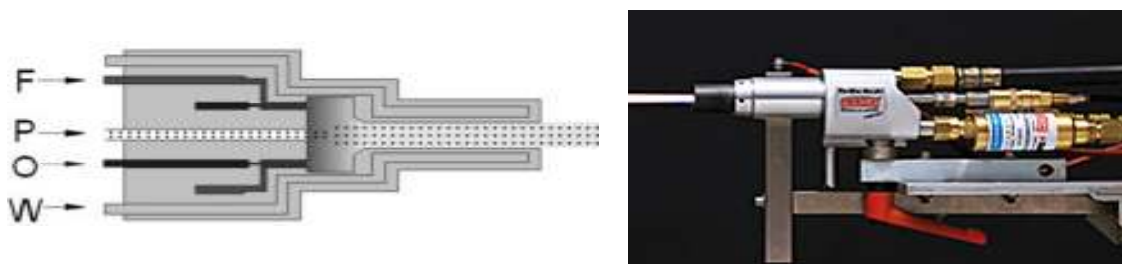


Fig. 2.15: Esquema operativo del sistema HVOF de segunda generación Top Gun®.

El diseño del sistema “Diamond Jet ®” también se caracteriza por una alimentación del polvo de aporte directamente en el interior de la cámara de combustión junto con la mezcla proveniente de una operación de premezclado gaseoso, pero produciéndose en una localización más cercana a la salida de la pistola, (Fig.2.16).



Fig.2.16: Esquema operativo del sistema HVOF de segunda generación Diamond Jet®.

El diseño de configuración de combustión interna de la pistola Diamond Jet ® permite limitar el nivel de calentamiento de las partículas de polvo proyectado y mejorar la refrigeración de las paredes internas de la cámara de combustión mediante la utilización de gases envolventes, entre otros aspectos. La incorporación de gases envolventes refrigerantes como el aire comprimido o el nitrógeno, puede realizarse de dos maneras simultáneas: la inyección conjunta junto al polvo de aporte o bien la inyección axial al chorro de propulsión y paralela a las paredes internas de la cámara de combustión. Una de las características distintivas de este diseño radica en la no utilización de cañón o “barell” posterior a la cámara de combustión, lo que limita y/o reduce el calentamiento y aceleración de las partículas proyectadas. Este hecho, además de localizar las V_p y T_p máximas a la salida del inyector, reduce las temperaturas máximas alcanzadas respecto a los sistemas de primera generación.

No es hasta principios de la década de los años 90 cuando se introduce en el mercado la tercera generación de sistemas HVOF, con la aparición del sistema JP5000® desarrollado por la empresa PRAXAIR en el año 1992. Esta nueva evolución de los sistemas HVOF presenta un gran conjunto de novedades en cuanto a diseño operacional, de entre las cuales destacan: un nuevo diseño del inyector, la recuperación del uso del cañón o “barell”, un sistema radial de alimentación del polvo de aporte, así como la posibilidad de usar combustibles líquidos, entre otras.

El diseño interno de la pistola JP5000, basado en el viejo concepto de inyector convergente-divergente o “Laval Nozzle” aplicado a motores de propulsión aeronáuticos, permite la obtención de mayores velocidades de los gases de combustión. La pistola JP5000 rescata el uso del antiguo cañón de proyección o “barell”, colocándolo de forma posterior al inyector, asegurando el confinamiento del

material proyectado en el interior del chorro de combustión durante más tiempo, (Fig.2.17). La posibilidad de utilizar combustibles líquidos permite la obtención de mayores Pcc, así como mayores Vp y velocidades de gases. La alimentación radial del polvo de aporte, localizada al final de la sección divergente del inyector, reduce el nivel de calentamiento del polvo proyectado además de limitar la aceleración del mismo solo al interior del cañón.

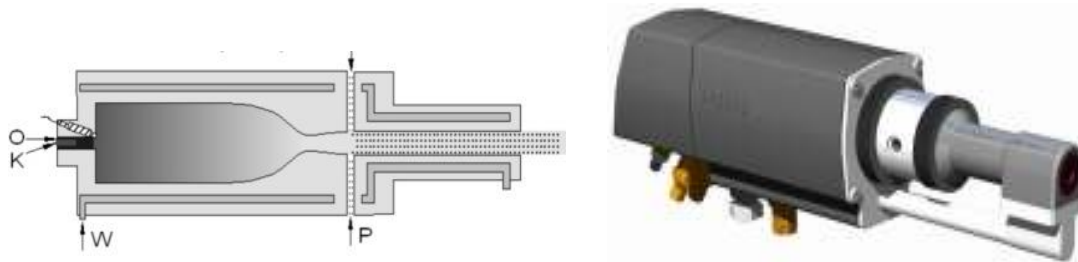


Fig.2.17: Esquema operativo del sistema de proyección de tercera generación JP5000®.

En 1994 aparece en el mercado la pistola DJH-2600 "Diamond Jet Hybride" de tercera generación, como una evolución del ya comentado sistema Diamod Jet®, permitiendo la utilización de diversos combustibles gaseosos con un mismo diseño operacional, (Fig.2.18). A diferencia del sistema JP5000®, el calentamiento y la aceleración de las partículas proyectadas tiene lugar tanto en la sección convergente del inyector como en el cañón divergente de corta longitud. Uno de los aspectos más diferenciadores de la pistola DJH-2600 respecto a los demás sistemas desarrollados hasta el momento, radica en la utilización de un sistema bimodal de refrigeración forzada, utilizando aire para refrigerar la llama y el interior de la cámara de combustión, junto a refrigeración forzada por agua para la sección divergente.

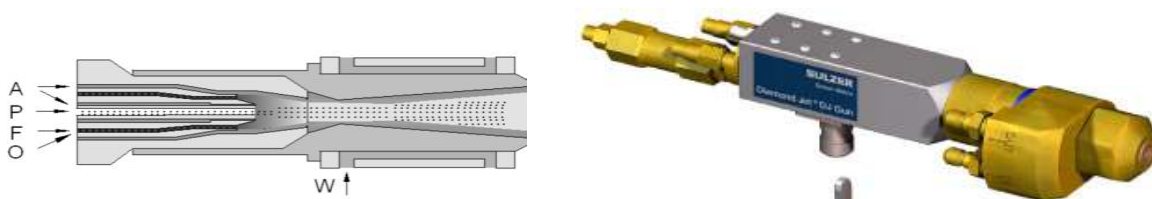


Fig.2.18: Esquema operativo del sistema HVOF de tercera generación DJ2700®.

Ambos sistemas de tercera generación HVOF (DJH-2600 y JP5000) operan a Pcc superiores a 10 bar, con potencias térmicas entre 100 kW y 200 kW, respectivamente. Sus características de diseño permiten alcanzar Vp del orden de $650 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, para materiales de elevada densidad como los cermets base WC-Co, con tasas de alimentación entre los $8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ y $18 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

A partir de la irrupción industrial y comercial de estos dos primeros sistemas HVOF de tercera generación, de gran potencial y funcionalidad pero de concepto operacional muy distinto, la industria de la proyección térmica ha promovido el constante desarrollo de la tecnología HVOF, orientándolo principalmente hacia tres aspectos operativos: optimizar la combustión, minimizar el consumo de combustible y aumentar la aceleración de las partículas proyectadas. Este impulso al desarrollo de la tecnología HVOF, retroalimentado simultáneamente por el aumento de los requerimientos exigidos sobre componentes industriales a nivel funcional y ambiental, se ha traducido en la continua aparición de nuevos sistemas HVOF en las últimas décadas. El continuo desarrollo de la tecnología HVOF reflejado a nivel de mercado con una amplia gama de pistolas diferentes, ha dado lugar a la incesante aparición de nuevos campos de aplicación de los recubrimientos obtenidos mediante estos procesos.

La evolución tecnológica ha llevado hacia un aumento progresivo del régimen de Pcc, que ha permitido obtener incrementos sustanciales de DE y Vp, a pesar de ciertas obstaculizaciones por restricciones de seguridad en el uso de combustibles y oxígeno a alta presión [KLa08]. Otras vías de evolución tecnológica se han centrado en la optimización del punto de inyección del polvo de aporte, desplazándolo más allá del extremo divergente del inyector para obtener menores niveles de Tp y posibilitar el impacto de partículas en estado sólido. En otro sentido, otras vías de evolución tecnológica se han centrado en la refrigeración sustancial de los gases de combustión, tanto en el interior de la cámara de combustión como en el interior del cañón. En la actualidad, prácticamente la totalidad de las pistolas HVOF de última generación utilizan una geometría de inyector convergente/divergente "Laval", excepto para aplicaciones muy concretas. De entre la gran variedad de sistemas de proyección HVOF comercialmente disponibles en la actualidad, destacan las siguientes pistolas: Jet Kote II, Top Gun, CDS, K2 de GTV, Diamond Jet (DJ) y Diamond Jet Híbrida (DJH), Wokajet 400 y WokaStar 600 de OERLIKON METCO, JP-5000 y JP8000 de PRAXAIR-TAFA, Met-Jet-II y Met-Jet III de METALLISATION LTD, CJS e ID-HP de THERMICO, entre las más destacadas.

2.1.2.3 Principios de diseño de las pistolas HVOF.

Actualmente existen gran variedad de sistemas de proyección HVOF comercialmente disponibles, con distintos diseños de pistola pero basados en los mismos principios fundamentales, configuraciones de combustión diversas y características de proceso diferentes como el flujo de gases, la velocidad de los gases de salida y la eficiencia

térmica, aunque todas ellas comparten un mismo principio operacional. El principio básico de los procesos HVOF se centra en la introducción conjunta del oxígeno y el combustible en el interior de una cámara de combustión, donde se produce la ignición de la mezcla dando lugar a la producción de los gases de combustión a elevada presión y temperatura. Los productos de combustión fluyen a través del inyector para incrementar su velocidad y las partículas de polvo son inyectadas en el interior del chorro supersónico de gases. La elevada temperatura de los gases de combustión es suficiente como para reblandecer las partículas de polvo antes de su impacto con la superficie del sustrato formando el recubrimiento.

El principio básico de diseño de todas las pistolas HVOF está basado en el flujo de fluido compresible a través de un inyector convergente o bien de un inyector convergente/divergente. Los inyectores convergentes que desembocan en conductos rectos tienen una limitación de velocidad de 1 Mach. Para alcanzar mayores velocidades, el inyector debe de diseñarse como un inyector convergente/divergente, [Rus07]. Por este motivo, actualmente la práctica totalidad de las pistolas HVOF de última generación utilizan una geometría de inyector convergente/divergente, excepto para aplicaciones muy concretas.

Las diferencias de diseño entre las pistolas HVOF se centran básicamente en el punto de inyección de polvo, el tipo de combustible utilizado, el tipo y la cantidad de refrigeración empleada, la configuración interna de combustión (diseño de la cámara de combustión y del inyector) así como el diseño y geometría del inyector y/o cañón de salida. Todos estos factores de diseño afectan directamente a la temperatura (T_p) y a la velocidad de las partículas proyectadas (V_p) y, consecuentemente, a la microestructura y las propiedades finales de los recubrimientos resultantes generados [Rus07].

Las pistolas Diamond Jet® tienen 2 configuraciones básicas de diseño: refrigeración por aire y refrigeración por agua. El diseño de refrigeración por aire tiene una cámara de combustión más corta, con una inyección axial de polvo y una salida convergente que limita la velocidad del gas saliente a 1 Mach. El diseño de refrigeración con agua denominado como "HYBRID", posee un inyector de salida convergente/divergente proporcionando velocidades de los gases de salida superiores a 1 Mach. El polvo es inyectado igualmente de forma axial en el centro de cámara de combustión, que utiliza una combinación de refrigeración por aire y agua para incrementar la eficiencia térmica y reducir los requerimientos de la refrigeración por agua líquida. El aire comprimido es

introducido en el interior de la cámara de combustión para reducir la cantidad de oxígeno y combustible requerida, para reducir la temperatura de los gases de la llama en el punto de inyección del polvo, así como para refrigerar la cámara de combustión.

Las pistolas WokaJet y JP5000 presentan partes internas comunes y prácticamente la misma geometría interna. Las pistolas WokaJet, JP5000 y WokaStar tienen un inyector de salida de la cámara de combustión convergente/divergente que tiene tramo recto unido a la salida de la sección divergente. La inyección de polvo se produce de forma radial en el interior del chorro gaseoso a la salida del inyector. La cámara de combustión y el inyector de salida están refrigerados por agua. Los gases salientes de la combustión son refrigerados por las paredes de la cámara de combustión, así como por la expansión de los gases a través del inyector. Esto reduce significativamente la temperatura del flujo de gas en el punto de inyección del polvo. La cámara de combustión tiene una longitud aproximada de 100 mm. La gran longitud de la cámara de combustión es debida a la mezcla pobre del oxígeno y el combustible y al gran tamaño de las gotas de queroseno. Si se disminuye la longitud de la cámara de combustión se produce un incremento significativo de generación de carbón (grafito) causado por la combustión incompleta de las gotas de combustible que estaban en contacto con las paredes de la cámara. La pistola WokaJet es similar en diseño a la WokaStar y a la JP5000, aunque con mejoras de diseño respecto a la cámara de combustión y en el quemador. El quemador está diseñado para mejorar el mezclado del oxígeno y el combustible, que atomiza el queroseno en el interior de la cámara de combustión a través de 8 chorros, permitiendo el uso de una cámara más corta de menor área superficial reduciendo la pérdida de temperatura por refrigeración.

Entre las características de los diferentes sistemas HVOF, cabe destacar:

- El punto de inyección de polvo.

La localización del punto de alimentación del polvo de aporte tiene un efecto directo y cuantificable sobre la T_p , ya que determina de forma directa el tiempo de residencia del polvo en el interior del haz de proyección, siendo mayor la permanencia cuanto más cerca se encuentre de la cámara de combustión y, por consiguiente, mayor la T_p alcanzada. Dos son los sistemas de alimentación más utilizados para la inyección del polvo de aporte en las pistolas HVOF, la alimentación axial y la radial.

En los sistemas de alimentación axial, de diseño más antiguo y de menor complejidad como en el caso de las pistolas DJ, el polvo es inyectado axialmente cerca del punto

de combustión primario, o sea, directamente en el interior de la cámara de combustión. La inyección axial del polvo en el interior de la cámara de combustión, donde la llama presenta su máxima temperatura, junto con el mayor recorrido del polvo en el interior de la pistola, producen un mayor calentamiento del material proyectado. Las temperaturas de gas más elevadas permiten a las pistolas DJ aportar mayor transferencia térmica hacia las partículas proyectadas y mayores DE que las pistolas diseñadas con alimentación radial. En los sistemas de alimentación radial, de diseño más novedoso y de mayor complejidad como en el caso de las pistolas Wokajet, el polvo se inyecta en el interior del haz de proyección en un punto posterior al inyector convergente/divergente, justo donde los gases de combustión ya se han expandido. La inyección radial del polvo en el interior del chorro de combustión, donde la llama presenta temperaturas relativamente más bajas, junto con el menor recorrido del polvo en el interior de la pistola, producen menores niveles de calentamiento del material proyectado. Las menores temperaturas del gas permiten a las pistolas Wokajet aportar menor transferencia térmica a las partículas proyectadas, lo que da lugar a menores niveles de descomposición térmica pero menores DE respecto a la alimentación axial.

- El tipo de combustible utilizado.

El tipo y/o naturaleza del combustible utilizado junto con el caudal de alimentación determinan tanto la potencia energética total alcanzada como la temperatura máxima de la llama de combustión. El tipo de combustible utilizado tiene una gran influencia sobre el diseño interno de la pistola, puesto que determina el rango de temperaturas alcanzables y el intervalo de presiones de trabajo. Así pues, a mayor caudal y potencia calorífica del combustible utilizado mayor es el calor total generado y, consecuentemente, mayor es el caudal de refrigeración necesario para prevenir el sobrecalentamiento de los componentes internos de la pistola.

- El tipo y la cantidad de refrigeración empleada.

El proceso de proyección HVOF lleva asociado el uso de grandes caudales de gases de combustión, que generan elevados niveles energéticos. La utilización de estos niveles tan elevados de potencia origina fuertes transferencias térmicas hacia los componentes de la pistola y hacia los sustratos a recubrir, así como hacia el material proyectado y el recubrimiento obtenido. Estos gradientes tan elevados de transferencia térmica justifican la necesidad de utilizar sistemas de refrigeración adaptados a la potencia de cada pistola. La refrigeración tanto de la llama como del chorro de propulsión puede realizarse mediante métodos directos, indirectos o su combinación. Como métodos de refrigeración directa suele utilizarse la inyección de gases inertes

como el N_2 o la utilización de aire comprimido en vez de O_2 como gas comburente. Como métodos indirectos de refrigeración suelen utilizarse sistemas de refrigeración forzada de aire (pistola DJ de primera generación) o de agua (pistola Woka de tercera generación), y su combinación (pistola DJH de tercera generación).

- Diseño del quemador o "cámara de combustión"

Uno de los criterios de mayor importancia utilizados para la clasificación de los sistemas de proyección térmica HVOF se basa en el diseño y/o configuración interna de combustión. En este sentido, el primer aspecto diferenciador de las pistolas HVOF reside en el diseño del quemador, ya sea en forma de conducto o bien en forma de cámara de combustión [Bra96, TRi92]. La geometría de la cámara de combustión es un aspecto crítico de diseño en las pistolas HVOF, cuya capacidad determina el volumen máximo de gases de combustión utilizables y, consecuentemente el rango de presiones y temperaturas de trabajo. Su longitud, determina la combustión completa o incompleta en caso de utilizar combustibles líquidos, además de provocar el aumento del tiempo de residencia y consecuentemente de la T_p en caso de utilizar sistemas de alimentación axial del polvo. Una mayor longitud de la cámara de combustión asegura una total combustión del combustible evitando la formación de hollín, que evita el riesgo de obturación de la cámara de combustión y la explosión de la pistola. El diseño interno de la cámara de combustión puede, como en el caso específico de las pistolas DJ, provocar el flujo forzado aire en contacto directo con las paredes internas de la cámara de combustión, que actúa como aislante térmico disminuyendo el calentamiento de los componentes y aumentando simultáneamente la Pcc.

- El diseño y geometría del cañón.

El cañón de proyección de las pistolas HVOF, conocido comúnmente como "barell", está colocado a continuación al inyector, asegurando el confinamiento del material proyectado en el interior del haz de proyección. El diseño y geometría de este componente interno de la pistola determina la velocidad y nivel de aceleración del chorro de propulsión, así como de las partículas proyectadas. La utilización de geometrías divergentes de "barell" produce la desaceleración del chorro de propulsión, mientras que la utilización de geometrías convergentes produce el efecto contrario. A mayor longitud de "barell" mayor es el tiempo de confinamiento tanto del material proyectado como del chorro de propulsión en su interior, dando lugar a la formación de un haz de proyección de menor divergencia y turbulencia.

- Factor "Mach".

El factor "Mach" de una pistola de proyección, además de indicar la velocidad de salida de los gases de combustión, es un indicador del nivel de potencia del sistema. El valor máximo de este indicador viene determinado por la naturaleza de los gases, la Pcc, temperatura máxima de los gases y de la proporción entre el diámetro del inyector y del diámetro de salida. Dicha proporción de áreas determina el número máximo "Mach" que alcanzan los gases a la salida del inyector, que solo podrá alcanzarse bajo condiciones suficientes de flujo másico, temperatura y presión en el interior de la cámara de combustión. La utilización de caudales másicos insuficientes provoca la sobre-expansión de los gases salientes, dando lugar a la generación de presiones de salida por debajo de la atmosférica. Dicho efecto puede dar lugar a la formación de ondas de choque en el interior del inyector, que hacen disminuir la velocidad de los gases de salida además de reducir la eficiencia térmica del sistema.

- Potencia térmica del proceso

El calor total de entrada teórico es equivalente a la energía liberada por la combustión completa del combustible de entrada (gas o líquido) y, determina el tipo y volumen de refrigeración interna requerido a fin y efecto de maximizar la vida útil del sistema. Asimismo, igual de importante es el sistema de refrigeración necesario capaz de mantener el líquido interno de refrigeración a la temperatura de trabajo adecuada. El calor de salida de un proceso HVOF afecta al diseño de todos los sistemas y/o componentes de la instalación, así como a la temperatura de calentamiento de los substratos recubiertos. Los sistemas de mayor calentamiento requerirán una mayor capacidad de evacuación, para reducir la temperatura del aire a un valor aceptable que permita que los filtros de evacuación trabajen adecuadamente. Así pues, la cantidad de calor de salida determina la cantidad de refrigeración externa requerida, tanto ambiental dentro de la cámara de combustión como de los substratos.

- Presión en cámara de combustión Pcc.

La presión de combustión es un indicador del nivel de potencia del sistema y de la velocidad de salida de los gases de combustión, que viene determinado principalmente por los siguientes factores: la suma de los caudales de todos los gases introducidos en la cámara de combustión, el tipo de combustible utilizado (gas o líquido), cualquier calor añadido (calefacción) o sustraído (refrigeración) del sistema, la relación de combustión, de la geometría (sección) del inyector y las propiedades termodinámicas de los productos de combustión.

La geometría del inyector y en concreto su sección mínima determinan la relación de compresión de los gases a la salida de la cámara de combustión. El flujo de refrigeración de la cámara de combustión actúa como un agente disipador de energía térmica, reduciendo la temperatura del interior de la cámara de combustión y así su presión. Las propiedades termodinámicas de los productos de combustión influyen sobre la Pcc dado que la proporción H_2O/CO_2 varía en función del combustible y de Ce. Las curvas para el metano, etileno, propileno y propano son muy similares a la del queroseno, debido básicamente a que todos estos gases producen CO_2 y H_2O vapor como subproductos de combustión. Estos datos teóricos muestran que la velocidad de los gases de las pistolas HVOF está limitada por la Pcc y por el tipo de gas combustible, que a nivel práctico significa que la tecnología HVOF está limitada técnica y económicamente a velocidades de gas comprendidas entre los $1900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y los $2200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La pendiente de las curvas a presiones cercanas a 10 bar es baja, lo que implicaría un incremento de velocidad de $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ al doblar la Pcc, haciendo económicamente inviable el uso de presiones mayores.

- Eficiencia térmica.

La eficiencia térmica de un proceso de proyección es un indicador del rendimiento térmico del sistema, que expresa proporcionalmente la relación entre el calor generado por la combustión y el calor eliminado y/o disipado durante la refrigeración. La energía sobrante, resultante de la sustracción de la energía disipada a la energía generada por la combustión, es la energía disponible para calentar y acelerar el polvo proyectado. La eficiencia térmica de las pistolas de proyección HVOF de primera y segunda generación es mayor que en las pistolas de tercera generación, debido al aumento de la refrigeración y al uso de combustibles líquidos de estas últimas. La eficiencia térmica de la pistola Diamond Jet es relativamente elevada con valores superiores al 92%, con una disipación por refrigeración comprendida entre el 5 % y el 8%. El diseño de las pistolas de combustible líquido WokaJet, JP5000 y WokaStar, produce una mayor transferencia de calor hacia el agua de refrigeración y una menor eficiencia térmica debido a la mayor cantidad de área superficial de refrigeración. Los valores típicos de eficiencia térmica de estas pistolas están comprendidos entre el 74% y el 78%, con una disipación por refrigeración comprendida entre el 22% y el 26%.

- Relación de combustión.

La relación de combustión es un coeficiente de proporcionalidad entre el caudal de combustible y el caudal de oxígeno utilizados en la combustión, lo que determina la

naturaleza oxidante o reductora de la llama, en función del exceso o de la falta de oxígeno, respectivamente. La utilización de relaciones oxígeno-combustible cercanas al valor estequiométrico implica que la variación de temperaturas de los gases de combustión no presentará variaciones significativas, tal y como puede observarse en la gráfica de la figura 2.18.

Cuando desplazamos la proporción de combustión hacia valores ricos en combustible (llama reductora) la temperatura de llama decrece rápidamente. De igual manera, cuando desplazamos la relación de combustión hacia valores ricos en oxígeno (llama oxidante) la temperatura de llama también decrece, aunque con menos intensidad.

A nivel industrial, la mayoría de pistolas de proyección utilizan relaciones de combustión restringidas a valores próximos al valor estequiométrico, región en la que la variación de la temperatura de llama es prácticamente despreciable para pequeños cambios en la proporción [Rus07, WCL12]. La Fig. 2. 19 muestra el efecto de la estequiometría en la temperatura de llama de los principales combustibles líquidos y gaseosos utilizados en sistemas de proyección térmica HVOF.

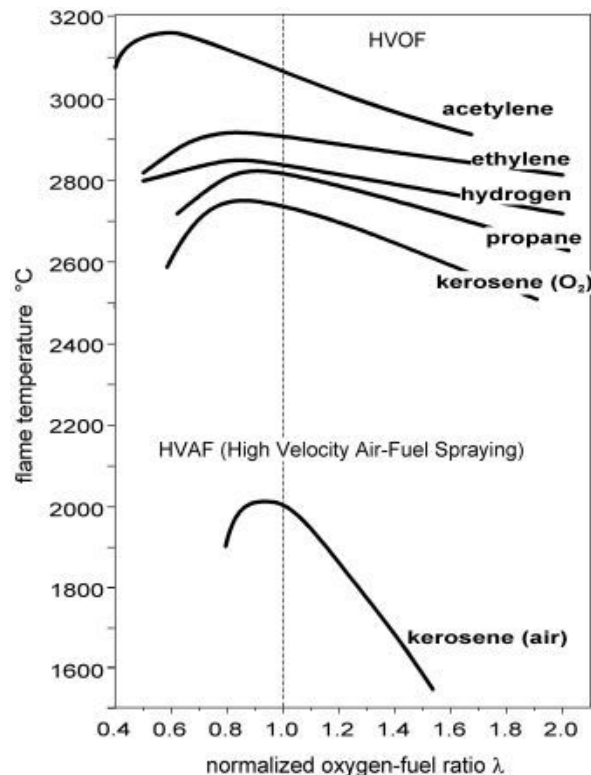


Fig. 2. 19: Efecto de la estequiometría sobre la temperatura de llama [KKG00, Wan00, Kla08].

2.1.2.4 Parámetros principales del proceso HVOF.

El proceso de proyección térmica HVOF basa su eficacia en la proyección de partículas de polvo en estado fundido, total o parcialmente, sobre la superficie de un sustrato a recubrir sobre el que se enfrían, solidifican y forman las sucesivas capas del recubrimiento. La combinación de una temperatura suficientemente elevada y una velocidad elevada es la clave para la eficacia del proceso. La calidad del recubrimiento obtenido depende, en mayor o menor grado, de las diferentes variables del proceso que afectan a las condiciones en que las partículas llegan a la superficie del sustrato [BCL06, BRB07, FLi07, LNC00, SFM04].

De entre las variables que afectan a la calidad de los recubrimientos destacan:

- Características físico-químicas del polvo: forma, tamaño y distribución.
- Inyectores de polvo: tipo, número, caudal, posición y ángulo de entrada.
- Superficie del sustrato: grado de limpieza, rugosidad y estado de tensiones.
- Dp: distancia entre la pistola de proyección y la superficie del sustrato.
- Gases de proyección: naturaleza y caudal individual y en conjunto.
- Desplazamiento relativo pistola-sustrato: velocidad relativa pistola/sustrato.
- Ángulo de proyección: ángulo de incidencia del polvo proyectado en el momento del impacto con la superficie a recubrir.

2.1.2.4.1 *Características físico-químicas del polvo de proyección.*

El comportamiento en servicio de los recubrimientos HVOF está fuertemente ligado a su microestructura final, que depende a su vez tanto de las características del polvo de aporte inicial como de los parámetros de proyección utilizados [TKo00].

Entre las características principales requeridas al polvo de aporte destacan:

- Granulometría. Referido al diámetro en partículas esféricas y al diámetro equivalente para otras geometrías, el tamaño del polvo es el responsable directo tanto de las condiciones de alimentación hacia el interior de la pistola como del intercambio de calor entre las partículas y el haz de proyección durante el proceso de proyección. A mayor tamaño de partícula proyectada mayor tiempo de residencia necesario para su correcto calentamiento.
- Morfología. La forma de la partícula depende mayoritariamente del proceso de fabricación y se expresa normalmente como a la desviación respecto a una esfera de idéntico volumen o bien mediante proporcionalidades entre su

longitud, anchura y espesor. La forma de las partículas influye en su fluidez durante la alimentación y en la homogeneidad de la transmisión de calor, siendo preferibles morfologías esferoidales frente a las irregulares [KGu10].

- Distribución de tamaños de partícula: La distribución de tamaños de partícula determina la homogeneidad de la fluidez, calentamiento y propulsión del polvo de aporte. Una dispersión elevada de tamaños de partícula provoca dificultades en cuanto a fluidez del polvo durante el proceso de alimentación de la pistola, así como una falta de homogeneidad cinética y térmica en el estado en que las partículas impactan sobre el sustrato. Las partículas finas son propicias a padecer calentamientos y aceleraciones bruscos [CWK10], que las hace más propensas a padecer fenómenos de evaporación, descarburación y/o oxidación, que dan lugar a la obtención de capas de baja calidad y baja resistencia al desgaste [BRB07]. Las partículas finas presentan una mayor tendencia a la aglomeración, que puede derivar en una mala fluidez del polvo. Las partículas gruesas no padecen procesos drásticos ni térmicos ni cinéticos, aunque pueden generar bajos niveles de adherencia y cohesión de capa. El calentamiento insuficiente del interior de las partículas gruesas puede generar niveles insuficientes de deformación plástica en el momento de impacto con el sustrato. Polvos con distribuciones de tamaño de partícula estrechas proporcionan recubrimientos de mayor calidad que con distribuciones de partícula anchas.
- Densidad. La densidad del polvo de aporte determina en gran medida el comportamiento en vuelo de las partículas, tanto en la aceleración en el interior de la pistola como en la desaceleración exterior a la misma, presentando mayores valores en ambos parámetros cuanto más reducida sea la densidad. Este efecto puede ser controlado y/o compensado por otros parámetros de proyección como la D_p y/o los caudales de los gases de combustión.
- Superficie específica. Las reacciones entre los gases de proyección y las partículas de polvo se inician en la superficie de las partículas, que hace del área específica un factor crítico para la selección de los parámetros de proyección.
- Microestructura. Las partículas de polvo pueden ser monocristalinas o bien policristalinas, estando en el segundo caso tanto la forma, tamaño y orientación cristalina relacionados con el método de fabricación.
- Capa superficial de óxido. Dependiendo del método de fabricación, los polvos de naturaleza metálica pueden contener desde pocos ppm hasta ciertos porcentajes en peso de oxígeno, que puede estar presente tanto en la superficie como en el interior de la partícula. En ambos casos puede afectar a la temperatura de

fusión, fluidez o a las características del polvo y afectar a la calidad del recubrimiento en términos de dureza, adherencia, fragilidad, etc.

- Temperatura de fusión: La temperatura de fusión del polvo determina la temperatura mínima o máxima alcanzable en función de la necesidad de fusión o no del material proyectado. Partículas con temperaturas de fusión elevadas y/o bajas conductividades térmicas requieren de tiempos elevados de residencia del polvo en el interior del haz de combustión para un correcto calentamiento.
- Capacidad calorífica: Las propiedades térmicas del material de aporte determinan de forma directa su facilidad de calentamiento así como los diferentes procesos térmicos que se produzcan durante su proyección. Una elevada capacidad calorífica del polvo supone la necesidad de aumentar el intercambio de calor ente el fluido y las partículas proyectadas, consiguiéndose fácilmente con el aumento del tiempo de contacto entre el fluido y el polvo.

La optimización de recubrimientos HVOF para una aplicación específica, como en este caso los recubrimientos base WC-CoCr para aplicaciones aeronáuticas, está fundamentada principalmente en las propiedades y el comportamiento en servicio de los recubrimientos. De igual manera, las propiedades de los recubrimientos varían en función de su microestructura, que a su vez depende de las condiciones de proyección utilizadas. Una vez escogida la composición y el método de producción del polvo de aporte, la uniformidad geométrica y de tamaño de partícula son, muy probablemente, las características que más facilitan la optimización de los recubrimientos [BRB07].

2.1.2.4.2 Sistema de alimentación del polvo de aporte.

La cantidad de polvo de aporte por unidad de tiempo que se introduce en el interior de la pistola denominada como “gramaje de alimentación” y expresado en $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, influye tanto en el espesor de capa depositada por ciclo (pasada) como en la continuidad de la capa generada. La alimentación del polvo de aporte en el interior de la pistola debe de ser estable asegurando gramaje de alimentación constante durante todo el proceso de proyección. Gramajes excesivos pueden provocar fenómenos de sobrealimentación derivando en calentamientos heterogéneos y/o insuficientes de las partículas, mientras que gramajes insuficientes pueden producir intermitencias durante el proceso de proyección, derivando en una fuerte presencia de defectos en las capas. Asimismo, en caso de la existencia de dos o más puntos de alimentación de polvo hacia el interior de la pistola, todos deben poseer la misma presión y gramaje de alimentación, o de lo

contrario podrían dar lugar a fenómenos de desviación del haz de proyección e incluso a la perforación del cañón de proyección.

2.1.2.4.3 Estado superficial del sustrato.

La adherencia capa/sustrato está directamente relacionada con la calidad de la unión entre ambos y, teniendo en cuenta que esta unión es principalmente de tipo mecánico resulta de gran importancia el estado superficial del sustrato a recubrir. De entre los muchos parámetros que pueden afectar a la calidad de la unión capa/sustrato tres son los aspectos principales a tener en cuenta en el estado superficial del sustrato: nivel de limpieza y rugosidad, así como la activación superficial:

- **Limpieza:** La superficie del sustrato debe estar limpia, libre de la presencia de sustancias y elementos que puedan dificultar la adherencia de la capa proyectada como óxidos, grasas, lubricantes, polvo, etc. Para la obtención del grado de limpieza requerido se suele recurrir a procesos de limpieza con desengrasantes (etanol, queroseno, alcohol) y decapados entre otros.
- **Rugosidad:** El grado de rugosidad superficial del sustrato tiene una importancia fundamental sobre las características y adherencia finales de los recubrimientos. Tanto la deficiencia como el exceso de rugosidad puede ser contraproducente para la obtención de una buena adherencia capa/sustrato, reduciendo la adherencia o bien provocando discontinuidades de capa, respectivamente. La obtención del grado de rugosidad adecuado suele generarse a través de procesos de preparación superficial como el chorreado, granallado y lapeado, con tamaños de partícula controlados. La Fig.2.20 muestra un esquema del anclaje mecánico entre una partícula proyectada y las asperezas del sustrato.

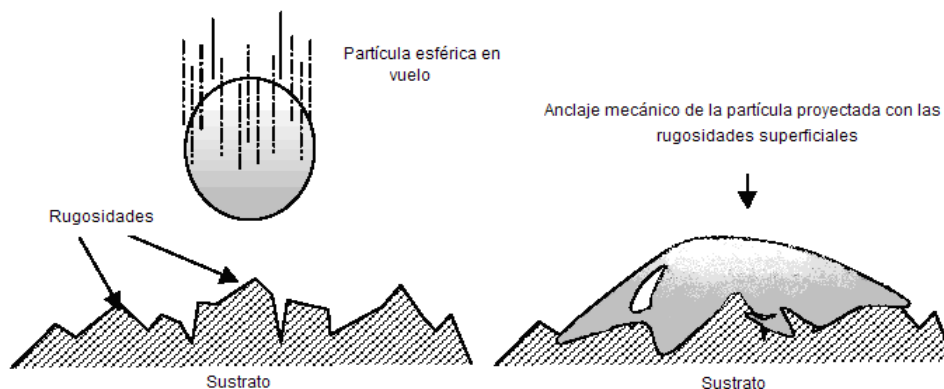


Fig.2.20: Representación esquemática del proceso de adherencia mecánica capa/sustrato.

- **Activación superficial.** La activación superficial de un sustrato tiene una importancia relativa tanto en las características del recubrimiento como en la calidad de la unión, a pesar de que favorece la adherencia capa/sustrato.

Un sustrato con una buena conductividad térmica favorecerá el rápido enfriamiento del recubrimiento proyectado, lo que afectará directamente a la estructura y microestructura del recubrimiento, en función del sustrato recubierto. Adicionalmente, el hecho de tratarse de un proceso de proyección térmica lleva implícito que, además de la cantidad de calor que desprenden las partículas proyectadas al solidificarse sobre el sustrato, la propia llama de proyección puede producir efectos de tratamiento térmico sobre el sustrato.

El efecto térmico puede ser lo suficientemente elevado como para provocar cambios estructurales así como para producir fenómenos de fragilización del sustrato. Asimismo, la posible reacción química entre el sustrato y/o alguno de sus componentes con el recubrimiento puede originar la aparición de precipitados de diferente naturaleza que modifiquen la adherencia mecánica existente.

El diseño de las piezas sobre las cuales se ha de efectuar la proyección térmica resulta ser un factor limitante en el propio proceso de proyección. A pesar de que en la actualidad el sistema HVOF presenta un elevado grado de automatización, resulta prácticamente imposible el recubrimiento de ciertas formas y/o diseños, como aquellas que presenten zonas ciegas (agujeros) o que generen valores excesivamente elevados de tensiones residuales, que afectan drásticamente a la adherencia de capa.

2.1.2.4.4 Distancia de proyección D_p .

La distancia de proyección (D_p), definida como aquella distancia lineal existente entre la boca de la pistola de proyección y la superficie del sustrato, es la responsable directa del tiempo de residencia de las partículas proyectadas en el haz de proyección. La D_p es un parámetro crítico que determina en gran medida la V_p y la T_p en que llegan las partículas proyectadas al sustrato y, por lo tanto, la estructura y las propiedades finales de los recubrimientos generados [Lbe97]. La distancia de salto se define comúnmente como la distancia recorrida en la dirección perpendicular al desplazamiento de la pistola, cuyo objetivo es recubrir toda la superficie del componente además de asegurar que el cordón de proyección que se genera en cada pasada se superponga correctamente con el anterior. Tal y como puede observarse en el esquema de la Fig.2. 21, la (D_s) suele escogerse en función del diámetro del cordón de proyección (X), siendo generalmente equivalente a $X/2$ [Lon05].

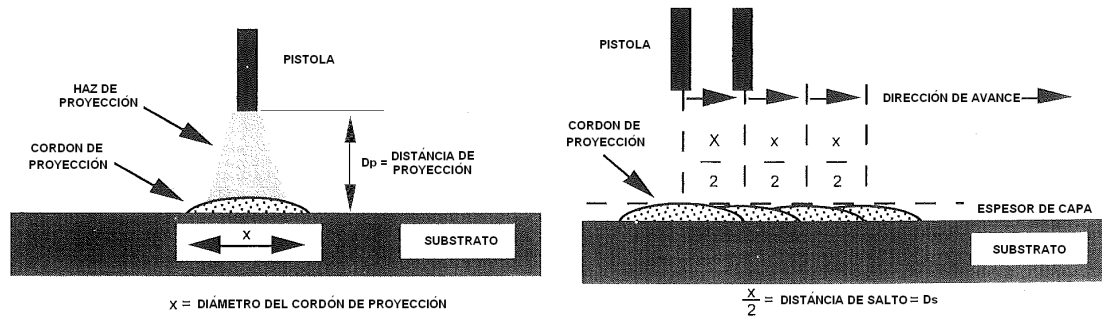


Fig.2. 21: Determinación de las constantes D_p , X y D_s , [FHB14].

2.1.2.4.5 Gases de proyección.

A nivel general pueden distinguirse cuatro grupos y/o clases diferentes de gases en los procesos de proyección térmica HVOF: gas combustible (propano, propileno, acetileno, etc.), gas comburente (generalmente oxígeno), gas portador (normalmente Ar o N_2), gas aditivo (habitualmente aire o N_2). La calidad y pureza de los gases utilizados en los procesos HVOF debe de ser excelente independientemente de su función, a fin de evitar la presencia posterior de impurezas en los recubrimientos.

Además de calidad, los gases deben cumplir una serie de requerimientos, destacando:

- Los gases de combustión han de ser capaces de generar un elevado poder calorífico de combustión, produciendo la menor cantidad posible de subproductos y, en caso de generarlos deben poseer una baja absorción de calor, evitando en todo caso la formación de subproductos de naturaleza sólida.
- Los gases de combustión no han de reaccionar con los materiales del polvo de proyección en la medida de lo posible, además de presentar una buena relación calidad/precio con el fin de evitar el encarecimiento del producto final.
- Los gases portadores deben de poseer un carácter inerte respecto al material de aporte y respecto la reacción de combustión, evitando la generación de subproductos, además de presentar una buena relación calidad/precio.
- Los gases de refrigeración del sustrato deben poseer cierta capacidad de absorción de calor, además de estar lo suficientemente filtrados y secados como para evitar proyectar humedad, hielo o polvo sobre el sustrato. Generalmente consisten en aire comprimido, dióxido de carbono o nitrógeno líquido.

El control de los caudales de los gases implicados en la proyección térmica se efectúa a través de la unidad de control de proceso, que generalmente implica el control sobre

tres gases diferentes: el caudal de oxígeno, el caudal de combustible (gas o líquido) y los caudales de gases portadores y aditivos. No obstante, los caudales críticos del proceso son los de los gases combustible y comburente.

Los procesos HVOF permiten la utilización de un gran abanico de combustibles, gaseosos como el hidrógeno, metano, acetileno, etileno, propileno o propano, o líquidos como el queroseno. La elección del tipo de combustible determina la temperatura máxima alcanzable por la llama, mientras que la variación de la relación comburente/combustible permite el ajuste de la temperatura de la llama. La proporción existente entre los caudales de gas combustible y comburente determinaran las especies presentes en la llama de combustión y la temperatura alcanzada por la llama [SGu98], lo que hace de este parámetro un aspecto crítico del proceso.

La suma total de los caudales de combustión denominada como Flujo Total de Combustión (FTC), será otra de las variables principales del proceso, ya que determina la Pcc y la velocidad de proyección de los gases de salida.

El caudal de gas portador ejerce diferentes grados de influencia sobre la cantidad de polvo de alimentación, en función del sistema de alimentación utilizado, y se ha de escoger únicamente en función de la fluidez del polvo de aporte. La finalidad principal del gas portador radica en asegurar una alimentación de material de aporte exacta, continua y homogénea durante toda la proyección. El caudal de gas refrigerante influye directamente en la cantidad de calor extraíble del substrato recubierto, que a nivel general debería de ser lo suficientemente elevado como para mantener el substrato a temperaturas a las cuales no sufra transformaciones microestructurales y/o distorsiones dimensionales. Asimismo, el aumento excesivo de la temperatura del substrato puede mitigar e incluso eliminar completamente las tensiones residuales compresivas introducidas por el granallado superficial previo, disminuyendo la resistencia a fatiga del sistema substrato/recubrimiento. Para aplicaciones aeronáuticas la temperatura máxima de calentamiento del substrato no puede superar en ningún caso los 170° C, tal y como especifica la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04].

La cantidad y la estequiometría de los gases combustible y comburente serán los principales responsables de la naturaleza de la reacción, mientras que el resto de gases, normalmente de carácter inerte, modificarán principalmente las condiciones de

temperatura de la cámara de combustión, con las repercusiones sobre las variables de velocidad, presión, etc. [BRB07, SGu98, Zhu01]. Se ha de tener en cuenta que la utilización de gases en este tipo de procesos puede favorecer su disolución en el material proyectado en estado líquido, que afecta en gran medida a la calidad y a las propiedades de los recubrimientos resultantes [HKH04].

La velocidad de los gases viene regida por la diferencia de presiones existente entre las diferentes secciones del interior de la cámara de combustión y del cañón de la pistola. El efecto de la presión sobre los gases de combustión se vuelve perceptible una vez abandonan el interior de la pistola, mediante la generación de sucesivas compresiones y depresiones que originan las denominadas como “ondas de choque” o “Shock Diamonds”, localizadas sobre la llama y con una morfología muy peculiar en forma de “diamantes” (Fig.2. 22). El espaciado y las dimensiones de estos diamantes permiten el cálculo geométrico del número MATCH de la onda emitida y consecuentemente de la velocidad máxima de los gases de combustión.

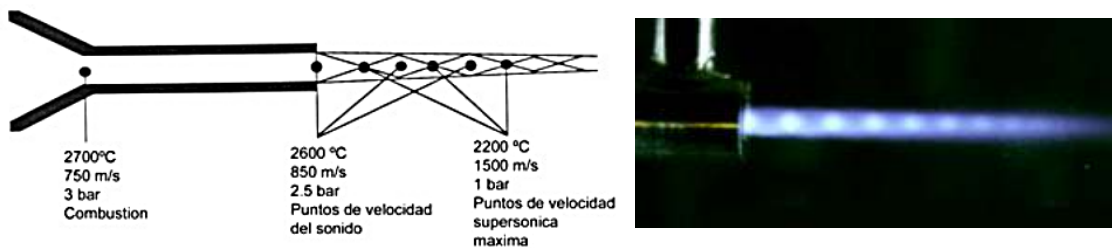


Fig.2. 22: Formación de ondas de choque en la llama de proyección HVOF.

2.1.2.4.6 Desplazamiento relativo pistola/substrato.

El concepto de desplazamiento relativo pistola/substrato agrega diversas variables, destacando principalmente las tres siguientes: velocidad transversal pistola/substrato, trayectoria de proyección y distancia de salto (D_s). La velocidad transversal con la que se desplaza el haz de proyección a través de la superficie del sustrato influye directamente en la formación y calidad del recubrimiento, además de controlar la cohesión, adherencia, espesor e integridad superficial de los recubrimientos resultantes.

Tanto la deficiencia como el exceso de la velocidad relativa pueden ser contraproducentes para la obtención de un recubrimiento óptimo. Valores excesivos de velocidad relativa darán lugar a la deposición de un número reducido de microgotas “splats” por pasada o ciclo de proyección, dando lugar a capas de espesor e integridad

estructural reducidos, así como a una baja DE. Valores insuficientes de velocidad relativa darán lugar al depósito de un gran número de microgotas “splats” por pasada o ciclo de proyección, dando lugar a una capa de espesor elevado y de mayor compactación.

La trayectoria de deposición es la trayectoria que describe la pistola a lo largo de la superficie del sustrato, adaptándose en todo momento a la geometría presente en cada punto de la trayectoria con el fin de asegurar una D_p y ángulo constantes de proyección. Esta adaptación se realiza tanto a nivel geométrico como cinético, manteniendo constante la D_p , el ángulo de incidencia y la velocidad relativa pistola/sustrato a lo largo de la trayectoria, tal y como especifica la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04].

2.1.2.4.7 Ángulo de proyección.

El ángulo de proyección (ω) (Fig.2.23), definido como el ángulo formado entre el eje del haz de proyección y la superficie del sustrato a recubrir en el plano ortogonal al plano de desplazamiento de la pistola de proyección, es uno de los parámetros de proyección que más afectan a la calidad de los recubrimientos [MCG03, MSB97].

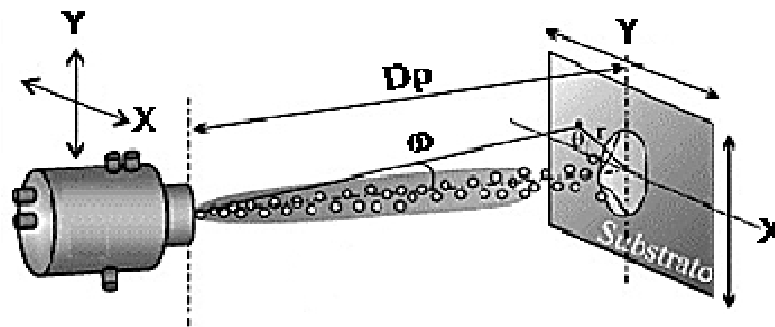


Fig.2.23: Disposición para proyección térmica de D_p y ω , [MCG03].

La proyección térmica HVOF es un proceso de proyección lineal “*Line-of-sight*”, que requiere de un control estricto del ángulo de proyección y de su adaptación constante a la geometría del sustrato a recubrir. La proyección HVOF se ve limitada por la geometría del componente a recubrir, especialmente en aquellas geometrías compuestas de vértices, ángulos y agujeros de pequeño tamaño. A nivel práctico, a menudo es imposible realizar la proyección normal respecto al sustrato en un ángulo de 90° , siendo necesaria la utilización de ángulos menores que pueden comportar fuertes variaciones de las propiedades de los recubrimientos.

El ángulo óptimo de proyección se ha establecido en 90° , si bien a nivel general se aceptan ángulos de $90^\circ \pm 20^\circ$ [Lon05] la normativa aeronáutica “Messier-Dowty” lo fija en $(90^\circ \pm 5^\circ)$ [PCS04]. Existen varios estudios científicos que relacionan el ángulo de proyección térmica con la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas, tensiones residuales y eficiencia de deposición entre otras [HKZ10, LBe97, LLW03, MCG03, SRR01]. A nivel general, la disminución del ángulo de proyección por debajo de los 90° da lugar a los siguientes defectos:

- Disminución de la micro dureza (HV0.3), tenacidad a fractura (K_{ic}), densidad específica, rugosidad superficial y eficiencia de deposición.
- Aumento de las tensiones residuales de tracción, porosidad de capa y resistencia al desgaste.
- Pérdida de homogeneidad microestructural con respecto a la distribución de las fases presentes en el recubrimiento.

Capítulo 3

EQUIPO EXPERIMENTAL HVOF

3.1	Planta piloto HVOF.	56
3.1.1	Equipo de proyección.	56
3.1.2	Panel de control.	57
3.1.3	Cuadro de control del proceso.	58
3.1.4	Cabina de proyección.	58
3.1.5	Robot manipulador.	58
3.1.6	Sistema de alimentación de polvo.	59
3.1.7	Sistemas de refrigeración.	60
3.1.7.1	Unidad de refrigeración del sistema de proyección "Chiller".	60
3.1.7.2	Sistemas de refrigeración del sustrato.	61
3.1.7.2.1	Refrigeración forzada mediante CO ₂ gas.	62
3.1.8	Sistema de ventilación y extracción.	63
3.1.9	Pistolas de proyección.	63
3.1.9.1	Pistola WokaJet 400 STD.	64
3.1.9.2	Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target)	66
3.1.9.3	Pistola DJH 2600.	67
3.2	Procedimiento de proyección.	70
3.2.1	Preparación de las muestras.	70
3.2.2	Parámetros de proyección.	72
3.2.2.1	Ángulo de proyección.	72
3.2.2.2	Desplazamiento relativo pistola-sustrato.	72
3.2.2.3	Alimentación de polvo.	73
3.2.2.4	Refrigeración.	73
3.2.2.5	Distancia de proyección (Dp).	73
3.2.3	Caudales de combustión.	74
3.2.3.1	Recetas de proyección para la pistola DJM 2600.	75
3.2.3.2	Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 STD.	78
3.2.3.3	Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 ST.	82

3.1 Planta piloto HVOF.

3.1.1 Equipo de proyección.

En el transcurso de las etapas iniciales de esta tesis doctoral el “Centro de Diseño de Aleaciones Ligeras y Tratamientos de Superficie” (CDAL), adquirió un equipo de proyección térmica HVOF de la casa SULZER-METCO completamente equipado y de última generación, cuyo esquema operativo de la instalación puede observarse en la Fig.3.1.

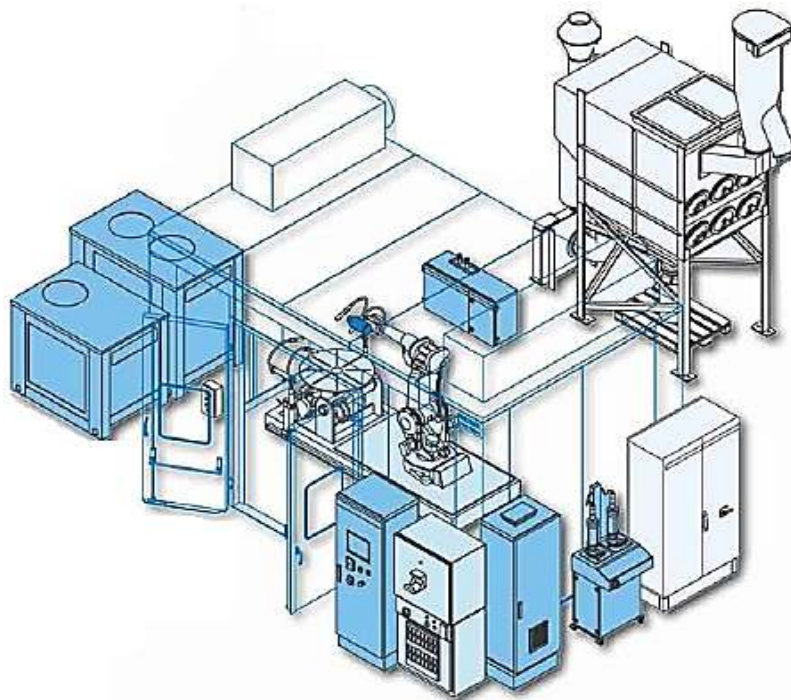


Fig.3.1: Esquema operativo de la instalación correspondiente a la planta piloto HVOF.

La planta piloto HVOF utilizada dispone de los equipamientos descritos a continuación:

- Controlador MultiCoat® para proyección térmica HVOF.
- Cabina de proyección térmica, hermética e insonorizada.
- Pistola HVOF “WokaJet 400 de combustible líquido (queroseno).con dos configuraciones de combustión “Standard y Small-target”.
- Pistola HVOF “Diamond Jet Hybrid” modelo 2600DJM de hidrógeno gas.
- Sistema de alimentación dual de polvo modelo Twin-120-H.
- Accuraspray-g3 L y SpraySentry™ software (Sistema de medida y control de la temperatura y velocidad de las partículas proyectadas).
- Robot modelo “ABB-IRB 2400/16 M2000 S5C+” de 6 ejes de movimiento.

- Pirómetro óptico de infrarrojos para la medición de temperatura del sustrato.
- Sistema de refrigeración mediante CO₂ acoplado a la pistola de proyección térmica HVOF, que permite refrigerar la zona proyectada, reduciendo y controlando la temperatura del recubrimiento y del sustrato.
- Mesa giratoria con controlador variable de frecuencia de diseño propio.
- Sistema de ventilación y extracción de humos equipado con filtros de partículas y sistemas antiexplosión.

3.1.2 Panel de control.

El equipo de proyección HVOF cuenta con un panel de control OPD “Operador Desk” versión “Multicoat®” (Fig.3.2), con el que el operador tiene acceso total a cualquier parámetro del sistema en tiempo real. El panel de control lleva instalado el software de operación “*Multicoat® Vision*” con el que el operador puede realizar las siguientes operaciones: introducción de parámetros de proyección, guardar y administrar datos, visualizar secuencias de trabajo, iniciar y detener el proceso de proyección, rearmar estados de desconexión de emergencia, detener el sistema de recubrimiento en caso de emergencia, controlar el estado de alarmas de todo el sistema en tiempo real, entre las más destacadas.



Fig.3.2: Panel de control OPD Multicoat®.

El panel de operación puede posicionarse libremente, estando interconectado en todo momento con el cuadro de control del proceso a través de conductores de fibra óptica. El software operacional “*Multicoat® Vision*” establece una comunicación continua con los diferentes componentes del sistema a través del cuadro de control del proceso.

3.1.3 Cuadro de control del proceso.

El equipo de proyección HVOF dispone de un cuadro general de control de proceso, mediante el cual se controla y supervisa simultáneamente y en tiempo real, tanto el propio proceso de proyección térmica como el correcto funcionamiento del sistema. El armario de control abastece con corriente al panel de operación, al armario de medición y regulación de gases, así como a la unidad de interconexión y supervisión.

3.1.4 Cabina de proyección.

La proyección HVOF conlleva la generación intrínseca de elevados niveles sonoros del orden de 140 dB, que junto con la expansión de los gases de combustión producen un fuerte efecto rebote [Gro02], siendo necesaria la amortiguación de estos valores hasta niveles seguros dentro de la legalidad, es decir valores inferiores a los 85 dB, [LBe98]. Este efecto, junto con la generación de elevados niveles de calor y polvo durante la proyección térmica, justifica la utilización de cabinas de proyección insonorizadas y de sistemas robotizados de manipulación de las pistolas de proyección.



Fig.3.3: Cabina de proyección térmica HVOF insonorizada.

El equipo de proyección HVOF dispone de una cabina de proyección homologada, que asegura la amortiguación del nivel sonoro hasta niveles seguros Fig.3.3, protegiendo contra la acción de radiaciones, gases, vapores y partículas en suspensión, entre otros aspectos, [HMH03, PKP07].

3.1.5 Robot manipulador.

El movimiento de la pistola de proyección dentro de la cabina insonorizada se realiza mediante un robot programable, que implica que la programación de la trayectoria a seguir por el robot representa una parte fundamental del trabajo. La programación de

trayectorias de robot sobre superficies bidimensionales se realiza tradicionalmente mediante métodos punto a punto o bien mediante la sucesión de desplazamientos programados manualmente. No obstante, la creciente demanda de recubrimientos de proyección térmica sobre superficies tridimensionales ha requerido de trayectorias de cientos de puntos con orientaciones diferentes y complejas, que ha generado la aparición por parte de los fabricantes de robots de programas de generación de trayectorias que permiten la simulación de los programas fuera de máquina.

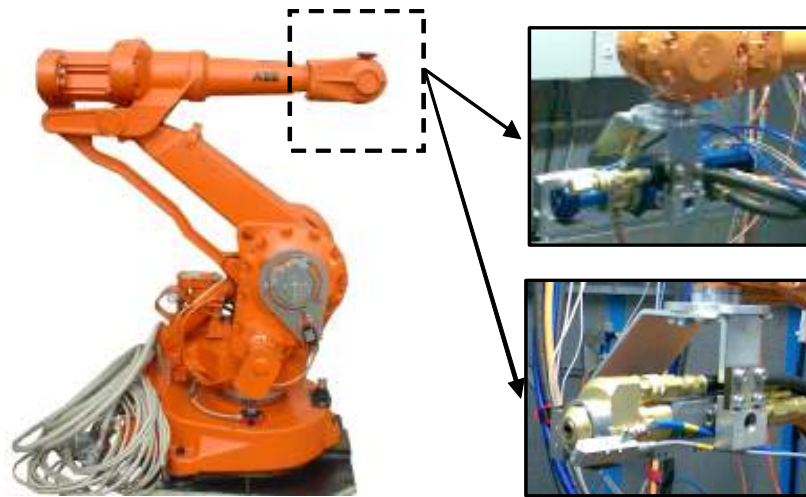


Fig.3.4: Robot manipulador ABB modelo IRB 2400.

El equipo HVOF utilizado dispone de un robot manipulador marca ABB modelo “IRB 2400/16 M2000 S5C+” de 6 ejes de movimiento, sobre el extremo del cual van montadas las pistolas de proyección HVOF Fig.3.4, lo que permite asegurar parámetros como la velocidad, orientación, ángulo y distancia de proyección, entre otros [CGa06, FDL10]. El robot puede controlar ejes externos adicionales como los de la mesa de proyección, además de disponer de un software de programación RobotStudio™, que permite el diseño y simulación de trayectorias 3D. Basada en la teoría cinemática de robótica, la acción del robot es el resultado de una combinación de seis ejes individuales de movimiento, de manera que cualquier trayectoria de movimiento de un punto a otro puede descomponerse en una serie de movimientos de ejes [Tsa99], referenciados cada uno respecto al sistema de coordenadas general de la herramienta.

3.1.6 Sistema de alimentación de polvo.

El control en tiempo real de la alimentación del polvo de aporte del equipo HVOF utilizado se ha realizado mediante alimentadores de polvo programables TWIN-120-H

(Fig.3.5), que transportan el polvo desde las tolvas hasta los inyectores mediante un disco dosificador y un gas portador, donde son introducidos en haz de proyección.

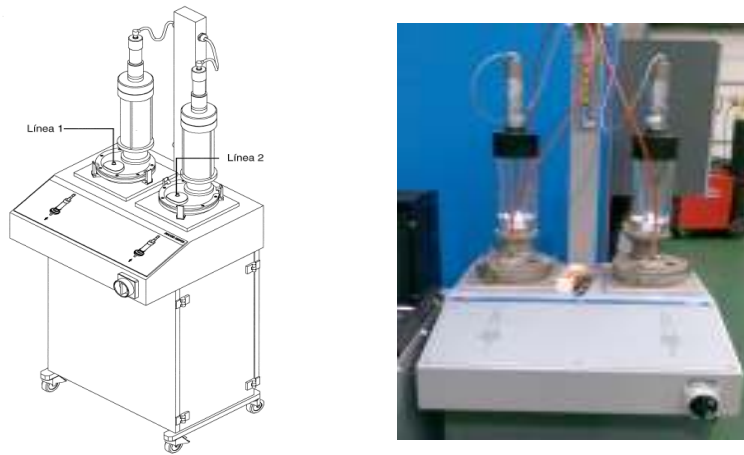


Fig.3.5: Sistema de alimentación de polvo TWIN-120-H.

3.1.7 Sistemas de refrigeración.

Los procesos HVOF utilizan elevados caudales de gases de combustión, que generan elevados niveles energéticos de llama con potencias incluso superiores a los 250 KW. La utilización de unos niveles tan elevados de potencia origina fuertes transferencias térmicas hacia los componentes de la pistola, substratos recubiertos, material proyectado y hacia el propio recubrimiento.

Los elevados gradientes de transferencia térmica justifican la necesidad de utilizar sistemas de refrigeración. El equipo HVOF utilizado para la proyección de los recubrimientos dispone de múltiples sistemas de refrigeración; unos orientados a la refrigeración interna de las pistolas de proyección y otros orientados a la refrigeración del sustrato.

3.1.7.1 Unidad de refrigeración del sistema de proyección "Chiller".

Los equipos de proyección térmica HVOF de última generación utilizan sistemas de refrigeración forzada con agua a presión para la evacuación de calor de la pistola. El sistema de refrigeración o "Chiller" consiste en un intercambiador de calor, que extrae del agua de refrigeración procedente de la pistola o "retornante" el calor absorbido en el circuito interno de la pistola, retroalimentando finalmente al circuito de refrigeración con agua de refrigeración a una temperatura aproximada de 19° C (Fig.3.6). La unidad de refrigeración, con una capacidad de 500 dm³, utiliza agua destilada desionizada como líquido refrigerante, evitando de esta manera posibles efectos de corrosión sobre

los componentes internos de la pistola. El agua retornante de la pistola, una vez se introduce en el "Chiller", circula primero a través de un sistema de intercambiador de placas para posteriormente fluir a través de un serpentín refrigerado por agua.



Fig.3.6: Sistemas de refrigeración directa "Chiller".

El equipo de refrigeración dispone de un caudalímetro volumétrico capaz de asegurar un flujo mínimo de $50 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ y una presión mínima de 2,5 bar, además de un sistema de control de temperatura tanto a la entrada como a la salida de la pistola. Este sistema posibilita, tanto el control de calentamiento de la pistola como la variación en tiempo real del flujo de líquido refrigerante, a fin de asegurar la temperatura correcta del líquido refrigerante y de la pistola de proyección.

3.1.7.2 Sistemas de refrigeración del sustrato.

Los procesos de proyección HVOF utilizan grandes caudales de combustión, que junto con la utilización de pequeños valores de D_p pueden provocar el calentamiento severo de sustratos y recubrimientos. A nivel industrial, en la última década se ha extendido el uso de sistemas de refrigeración forzada mediante gases a presión, siendo el aire comprimido, el N_2 y el CO_2 , los más utilizados. El equipo HVOF utilizado dispone de dos sistemas de refrigeración forzada, una de aire comprimido y otra de CO_2 . Asimismo, el equipo también dispone de un sistema de refrigeración directo en forma de lanzas de aire comprimido, que mantienen un flujo constante durante el proceso de proyección y durante la refrigeración del sustrato recubierto hasta alcanzar la temperatura ambiente. El equipo HVOF dispone de cuatro lanzas de aire comprimido regulables, con aire filtrado y seco, dispuestas en la parte posterior al sustrato y orientadas 45° a ambos lados respecto a la dirección de proyección, (Fig.3.7).



Fig.3.7: Sistemas de refrigeración indirecta en forma de lanzas de aire comprimido.

La principal función de este sistema de refrigeración consiste en la extracción de calor del sustrato recubierto durante todo el proceso de proyección, con la finalidad de impedir el sobrecalentamiento del sustrato por encima de los 177 °C, que es la temperatura límite máxima especificada por la normativa aeronáutica [PCS04].

3.1.7.2.1 Refrigeración forzada mediante CO₂ gas.

El equipo HVOF dispone de un segundo sistema adicional de refrigeración directa, consistente en dos boquillas de refrigeración a presión mediante CO₂ gas (Fig.3.8), que están dispuestas paralelamente a la dirección de proyección a ambos lados de la pistola, efectuando su acción directamente en la superficie a recubrir y recubierta, efectuando un doble efecto de refrigeración. El CO₂ gas trabaja a temperaturas de refrigeración próximas a los -90 °C, que puede producir la formación de nieve carbónica durante su utilización, con el consiguiente riesgo de acumulación sobre la superficie del sustrato.

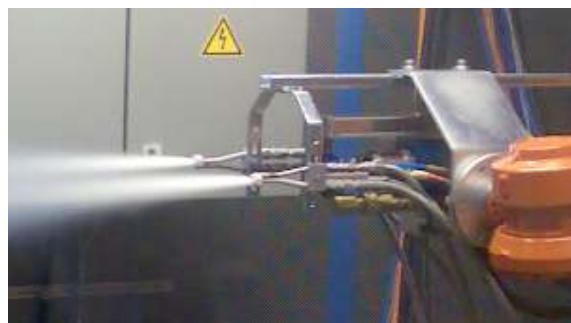


Fig.3.8: Sistemas de refrigeración indirecta con lanzas de CO₂.

Las diferentes pruebas que se han realizado con este sistema de refrigeración adicional han mostrado una disminución máxima de la temperatura media del sustrato de aproximadamente 20 °C, cuya mínima repercusión sobre la temperatura

de calentamiento del sustrato y a los elevados costes asociados a este tipo de gas refrigerante, provocó la desestimación de su uso durante el estudio.

3.1.8 Sistema de ventilación y extracción.

Los procesos HVOF generan polvo, gases (CO_2 , CO , N_2O), humo, y otros tipos de residuos que pueden causar efectos dañinos sobre los operarios y/o trabajadores, siendo necesario la utilización de una cabina de proyección adecuada y un sistema de extracción idóneo, [PKP07]. Para mantener el aire de respiración limpio e impedir acumulaciones de polvo que pudieran provocar incendios y/o explosiones, el equipo HVOF utilizado dispone de unidad de aspiración de polvos, gases y vapores con una extracción de gases recomendada de $90 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ [HMH03], ver Fig.3.9.



Fig.3.9: Sistema externo de extracción y filtrado de partículas y gases.

El residuo en forma de polvo, que contiene elementos como el Zn, Al, Mg, entre otros, es recogido en los filtros del sistema de ventilación. El reducido tamaño de partícula conlleva una elevada superficie específica, que junto con su naturaleza oxidante implican un elevado riesgo de inflamación en presencia de humedad, razón por la cual el ciclón de filtrado presenta filtros de absorción de humedad.

3.1.9 Pistolas de proyección.

El equipo HVOF utilizado en esta tesis dispone de dos pistolas de proyección:

- Pistola HVOF marca “SULZER METCO” modelo “WokaJet 400”, de combustible líquido (queroseno), con dos configuraciones de combustión “Standard, STD” y “Small-target, ST”.

- Pistola HVOF marca “SULZER METCO” modelo “Diamond Jet Hybrid 2600DJM”, que trabaja con combustible gas (hidrógeno).

3.1.9.1 Pistola WokaJet 400 STD

La pistola marca SULZER METCO modelo WokaJet 400 está equipada para operar con combustible líquido, cuyo diseño de tercera generación permite generar recubrimientos de gran calidad y elevada densidad, Fig.3.10. En la Tabla 3.1 se resumen las características principales de la pistola WokaJet 400.



Fig.3.10: Pistola modelo WOKA jet 400 del fabricante SULZER METCO.

Las características de diseño de esta pistola evitan la entrada directa del gas portador en el interior de la cámara de combustión, evitando que intervenga en las condiciones de combustión y de forma poco significativa sobre las condiciones de proyección. El oxígeno y el combustible son introducidos por la parte posterior de la pistola, siendo atomizados mediante un inyector de mezclado. La ignición de la mezcla, producida mediante la acción de una chispa generada por una bujía, tiene lugar justo en la salida de la cámara de combustión. El chorro gaseoso de combustión es acelerado a través de una boquilla convergente/divergente “Laval”, generando velocidades supersónicas de gases y partículas. El polvo de aporte es introducido en el interior del haz de proyección justo a la salida de la boquilla convergente/divergente mediante dos inyectores (Fig.3.11), cuyas partículas se calientan y aceleran simultáneamente durante su trayectoria en el interior del cañón de la pistola. La inyección axial del polvo de aporte lo confina en el centro del haz de proyección, evitando efectos de acumulación de material en las paredes del “barrel” y disminuyendo su desgaste. El “barrel” de elevada longitud, que según el fabricante alcanza los 152,4 mm, minimiza el tiempo de residencia del polvo en el interior del haz de proyección, generando recubrimientos densos, poco oxidados y de gran cohesión (Fig.3.12). La pistola WokaJet 400 ha sido diseñada de forma robusta, ofreciendo una mayor durabilidad respecto a otros tipos de pistolas HVOF de combustible líquido actualmente en el

mercado, produciendo recubrimientos comparativamente superiores a los producidos con otras pistolas HVOF. El alojamiento fabricado con aleación de cobre permite resistir los rigurosos ambientes de proyección, mientras que el acero refractario con el que están fabricados los inyectores de polvo previene su alabeo y proporcionan un sellado seguro y un confinamiento estanco del haz de proyección en el interior de la pistola. Los conectores del cuerpo trasero de la pistola, fabricados con superaleaciones de Ni han sido diseñados para proporcionar años de servicio.

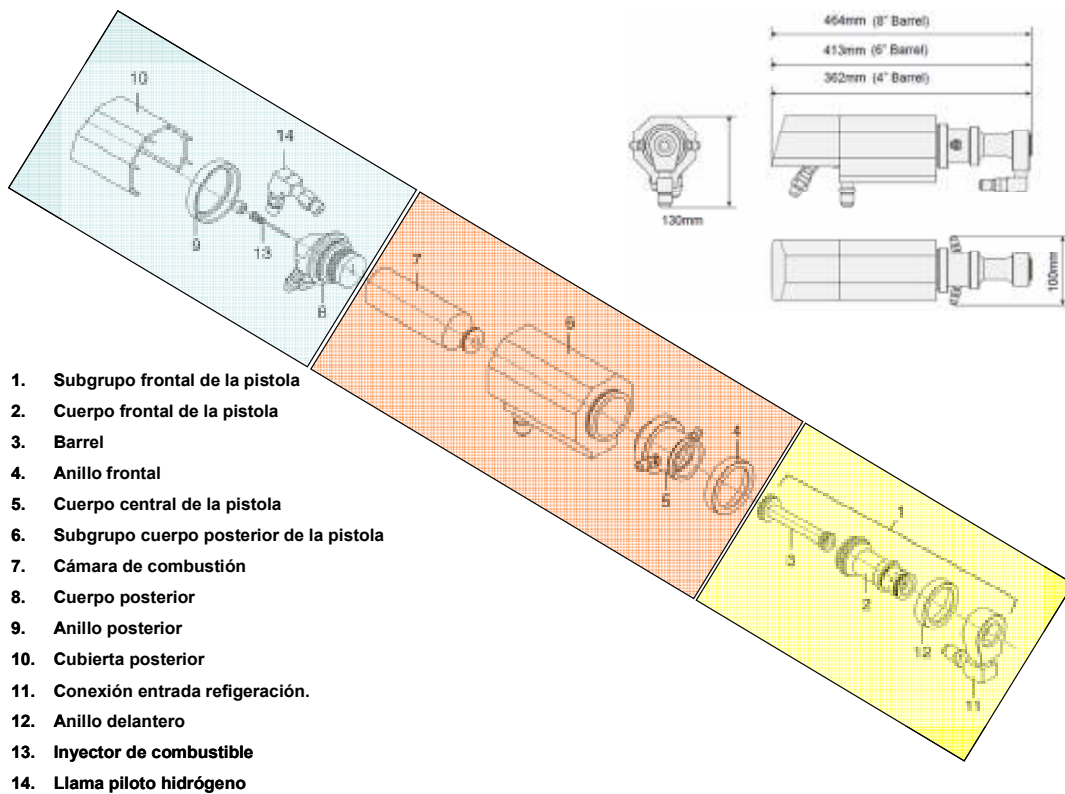


Fig.3.11: Plano general y de despiece de la pistola WokaJet 400.

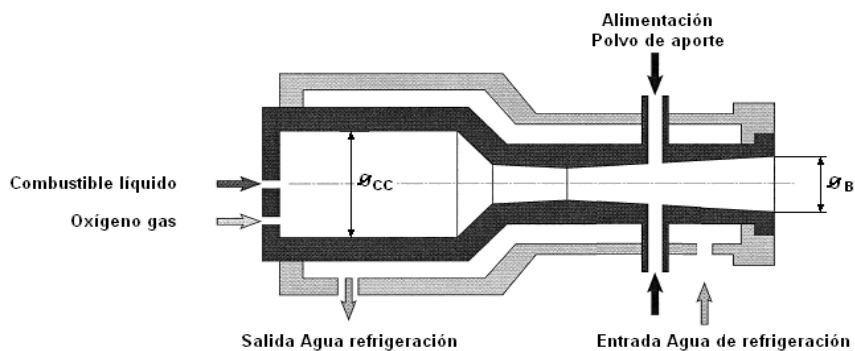


Fig.3.12: Geometría interna de combustión de la pistola WokaJet 400 STD.

Tabla 3.1: Parámetros generales pistola WokaJet 400.

PARÁMETROS GENERALES PISTOLA WokaJet 400		
Parámetro	Valor	Unidad
Peso	4,9	[Kg]
Caudal máximo de alimentación	150	[g/min]
Velocidad máxima de gases	2140	[m/s]
Presión de combustión	6,9	[bar]
Potencia calorífica total	293	[KW]
Pérdida calorífica (potencia frigorífica)	59-93	[KW]
Temperatura máxima agua entrada	23,9	[°C]
Flujo mínimo de agua refrigerante	38	[l/min]
Calidad del agua	< 40	[µs]
Presión de oxígeno	17,2	[bar]
Flujo de oxígeno	965	[NLPM]
Presión de gas portador (nitrógeno)	12,1	[bar]
Flujo de gas portador (nitrógeno)	18	[NLPM]
Presión de Hidrógeno	6,9	[bar]
Flujo de hidrógeno	88	[NLPM]
Presión de queroseno	17,2	[bar]
Flujo de queroseno	31	[NLPH]
Presión de aire comprimido	5,5	[bar]
Flujo de aire comprimido	500	[NLPM]
Flujo de aspiración mínimo	15000	[m ³ /h]

3.1.9.2 Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target)

La pistola Wokajet 400 con configuración de combustión ST “Small-Target”, es esencialmente la misma pistola que la configuración STD “Standard”, pero con diferencias internas significativas tanto dimensionales como de composición. La diferencia esencial se focaliza en el dimensionado de tres de sus componentes internos principales: cámara de combustión, inyector y el “barrel” o cañón. Los tres componentes presentan las mismas dimensiones exteriores que en la configuración STD que permiten su ensamblaje en el mismo cuerpo de la pistola, aunque presentan dimensiones internas significativamente más reducidas Fig.3. 13.

La reducción del dimensionado interno de la configuración ST provoca un aumento drástico de la potencia de propulsión respecto a la STD, como resultado del aumento de la relación de compresión y consecuentemente también de la Pcc. La mayor Pcc

genera mayores velocidades de los gases de proyección, aumentando la V_p y la densidad final de los recubrimientos. La reducción dimensional de la cámara de combustión comporta una reducción de los caudales de oxígeno y queroseno necesarios para lograr una determinada V_p , que comporta una reducción de consumo y costes considerable. No obstante, el aumento de la P_{cc} y de la velocidad de los gases provocaría un aumento drástico de los fenómenos de desgaste reduciendo de la vida útil de los componentes internos, que se ve compensado mediante la introducción de una nueva variable de diseño en forma de material. El encamisado interno de los componentes internos, que se ha fabricado en acero refractario de alta resistencia, proporciona una mayor resistencia mecánica y térmica frente a las aleaciones de cobre utilizadas en las versiones STD convencionales.

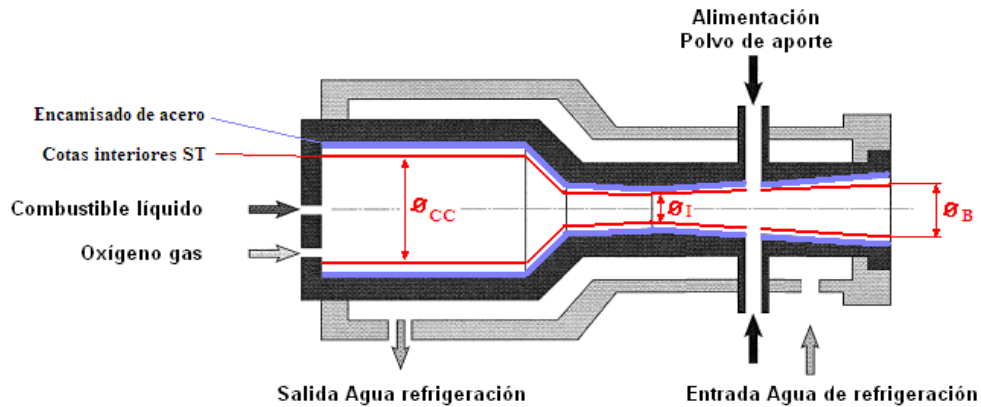


Fig.3. 13: Geometría interna de combustión de la pistola WokaJet 400 ST.

3.1.9.3 Pistola DJH-2600.

La pistola del fabricante SULZER METCO modelo Diamond Jet Hybride DJH-2600 está equipada para operar con combustible gaseoso, con un diseño de pistola de proyección HVOF de última y/o tercera generación, ver Fig.3. 14.



Fig.3. 14: Pistola modelo DJH2600 del fabricante SULZER METCO.

Esta pistola utiliza hidrógeno como gas combustible para generar recubrimientos de gran calidad y elevada densidad. Por las propias características de diseño de la pistola de proyección DJH-2600, todos los gases del proceso entran de forma directa en el interior de la cámara de combustión, interviniendo todos ellos en las condiciones de combustión. La pistola DJH-2600 viene ensamblada con una parte frontal equipada con un sistema de refrigeración forzada por agua, denominada configuración "DJ8W", ver Fig.3. 15.

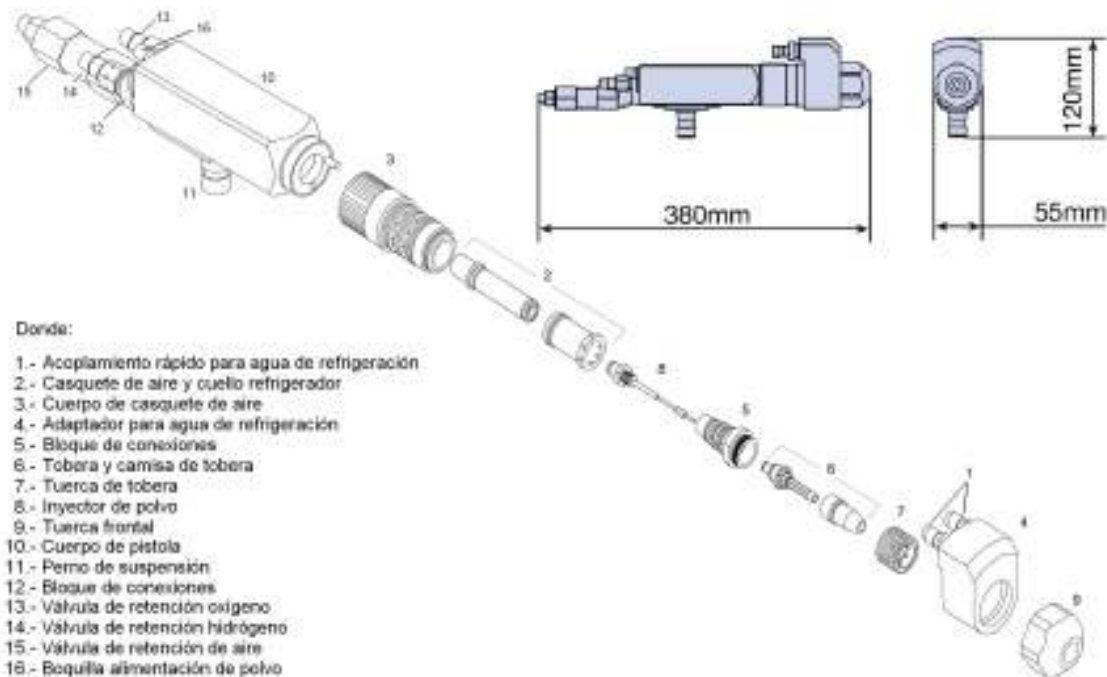


Fig.3. 15: Plano general y de despiece de la pistola DJH-2600 con configuración DJ8W.

La utilización simultánea de dos sistemas de refrigeración forzada, uno por agua y otro por aire, aumenta la capacidad de extracción de calor del sistema permitiendo la utilización de mayores potencias y/o presiones de trabajo, disminuyendo a su vez el riesgo de fusión de los componentes de la pistola, [LCh09].

El uso de mayores caudales de combustión genera mayores velocidades de los gases de combustión, dando como resultado la formación de recubrimientos de gran densidad y dureza, junto con menores niveles de tensiones residuales y contenidos de óxidos, comparado con los diseños Diamond Jet Standard de segunda generación equipados de sistemas de refrigeración únicamente con aire. La pistola DJH-2600 con configuración DJ8W, es una pistola de tercera generación diseñada para operar con oxígeno como gas comburente e hidrógeno como combustible gas, además de permitir el uso de un tercer gas en forma de aire. La ignición de la mezcla de combustión

produce una llama de combustión a alta presión y de tipo anular. El oxígeno y el hidrógeno son introducidos por la parte posterior de la pistola, denominada comúnmente como cuerpo trasero o “Piña” [SGN04].

La ignición de la mezcla tiene lugar en el interior de la cámara de combustión, que se produce mediante un flujo de hidrógeno y la acción de una chispa generada por una bujía. El chorro gaseoso de combustión es acelerado a través de una boquilla convergente/divergente “Laval”, generando velocidades de los gases de proyección superiores a la velocidad del sonido y elevadas V_p a la salida de la pistola, alcanzando velocidades de gases próximas a los $1400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y temperaturas máximas de los gases cercanas a los $3000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los polvos de aporte son introducidos en el interior de la cámara de combustión a través de un inyector situado en la parte posterior de la pistola (Fig.3. 16).

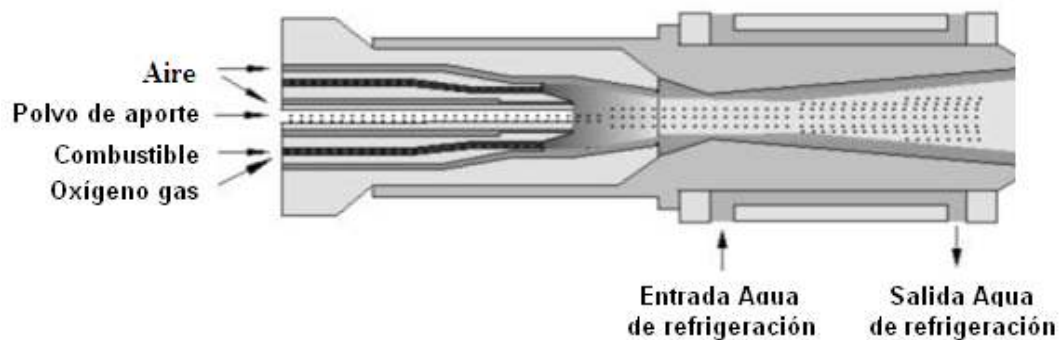


Fig.3. 16: Esquema operativo de la pistola DJH-2600-DJ.

El proceso Diamond Jet combina las tecnologías HVOF y HVOF mediante la adición de caudales de aire comprimido en la combustión, debidamente filtrado y secado, que se produce a través de un orificio anular próximo a la pared externa de la pistola, ver Fig.3. 16.

La utilización de este anillo exterior de aire comprimido cumple muchas y diversas funciones; el confinamiento de la llama de combustión de alta temperatura en el centro del cañón, el mantenimiento del polvo de proyección en el interior de la llama de tipo anular, el control de la T_p , incremento de la P_{cc} y consecuentemente de la velocidad de los gases y de V_p , la refrigeración de la llama de combustión por la adición de N_2 , así como la refrigeración tanto de las paredes internas de la cámara de combustión como de la parte posterior de la pistola evitando su fusión. En la Tabla 3.2 se resumen las principales características de la pistola DJH-2600-DJ8W.

Tabla 3.2: Parámetros generales de utilización de la pistola DJH-2600-DJ8W.

PARÁMETROS GENERALES PISTOLA DJM 2600 DJ8W		
Parámetro	Valor	Unidad
Peso	2,94	[Kg]
Caudal máximo de alimentación	150	[g/min]
Velocidad máxima de gases	2140	[m/s]
Presión de combustión	6,9	[bar]
Potencia calorífica total	113	[KW]
Pérdida calorífica (potencia frigorífica)	8,8	[KW]
Temperatura máxima agua entrada	23,9	[°C]
Flujo mínimo de agua refrigerante	9,5	[l/min]
Calidad del agua	< 40	[µs]
Presión de oxígeno	12	[bar]
Flujo de oxígeno	307	[NLPM]
Presión de gas portador (nitrógeno)	12,1	[bar]
Flujo de gas portador (nitrógeno)	18	[NLPM]
Presión de hidrógeno	9,7	[bar]
Flujo de hidrógeno	730	[NLPM]
Presión de aire	7,2	[bar]
Flujo de aire	439	[NLPH]
Presión de aire comprimido	5,5	[bar]
Flujo de aire comprimido	500	[NLPM]
Flujo de aspiración mínimo	15000	[m ³ /h]

3.2 Procedimiento de proyección.

En este apartado de la tesis se realiza una descripción detallada de todas las etapas que han conformado el proceso de proyección térmica utilizado para generar los recubrimientos objeto de estudio.

3.2.1 Preparación de las muestras.

Las probetas a recubrir han consistido en muestras planas de acero de alta resistencia tipo AISI 4340, cuya geometría se ha descrito en la Fig. 3.17.

Antes de recubrir las probetas se han sometido a las siguientes etapas de preparación:

- Desengrasado por inmersión en un baño de queroseno durante 5 min a una temperatura de 60 °C, con el objetivo de eliminar polvo y restos de aceites, lubricantes y grasas, procedentes de las operaciones de mecanizado.
- Limpieza superficial con etanol; con el objetivo de eliminar posibles restos de disolventes y suciedad procedentes del desengrase por inmersión.

- Granallado de pretensión “Shot Peening”; con tres objetivos principales: la eliminación de óxidos superficiales, aumentar la Ra de las muestras para mejorar la adherencia capa/substrato y la introducción de un campo de tensiones compresivas en la zona superficial y sub superficial de las muestras aumentando la resistencia a fatiga del conjunto capa/substrato [BVC10, GCL10]. El granallado de pretensión se ha efectuado mediante el chorreado de partículas de corindón blanco (Al_2O_3) grado 24, proyectado mediante un chorro de aire comprimido a una presión de 5,5 bar, con un ángulo de incidencia de 60° y una Dp de 120 mm (Fig.3.18). Una Dp insuficiente, la utilización de presiones excesivas y/o de ángulos de proyección próximos a 90° , aumentan el riesgo de posible inclusión de partículas de corindón en la superficie del substrato a recubrir. La inclusión de partículas de corindón en la superficie del substrato a recubrir disminuye la adherencia del recubrimiento y favorece la propagación de grietas en la interfase capa/substrato, [Esp06, SCU10].
- Soplado con aire comprimido, filtrado y secado, a fin de eliminar posibles restos de corindón procedente de la operación de granallado.



Fig.3.17: Probetas proyectadas.



Fig.3.18: Granalladora modelo SCHLIEK, utilizada para el granallado de pre-tensión.

Una vez realizadas todas las etapas de preparación superficial, se ha procedido a efectuar la proyección de los recubrimientos, no superando en ningún caso las 4 horas de espera entre el granallado y el proceso HVOF. El granallado de pretensión provoca la activación superficial de los sustratos a recubrir, aumentando la reactividad química del material frente a fenómenos de oxidación y corrosión, haciendo necesaria una rápida proyección de las muestras.

3.2.2 Parámetros de proyección.

Para la obtención de recubrimientos con óptimas propiedades mediante procesos HVOF es de vital importancia ajustar las condiciones de proyección en unos rangos estrechos y bien definidos, que dependen en gran medida de la pistola de proyección utilizada y del polvo de aporte.

3.2.2.1 Ángulo de proyección.

El ángulo óptimo de proyección térmica para la obtención de recubrimientos base WC-CoCr está comprendido entre 80° y 90°, siendo 90° el ángulo óptimo aceptado a nivel industrial para la obtención de valores máximos de eficiencia [HKZ10, LBe97, SRR01], por lo que todos los recubrimientos de esta tesis se han proyectado con un ángulo de 90° respecto a la superficie del sustrato a recubrir.

3.2.2.2 Desplazamiento relativo pistola-sustrato.

El desplazamiento relativo pistola-sustrato que se ha utilizado en la proyección de los recubrimientos está dividido de dos componentes, una horizontal y otra vertical:

- La componente horizontal (V_H) denominada en este caso como velocidad lineal de giro de las muestras o velocidad transversal de desplazamiento, se ha mantenido constante para todas las pistolas con un valor de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, que se ha alcanzado mediante el uso de una mesa de proyección, equipada con un motor eléctrico con control variable de frecuencia.
- La componente vertical (V_V) denominada como velocidad de desplazamiento vertical de la pistola también se ha mantenido constante aunque adecuada a cada pistola y configuración. El control y ajuste de esta velocidad se ha efectuado mediante el movimiento de robot manipulador. El objetivo principal de esta componente vertical del desplazamiento reside en asegurar el correcto solapamiento de los diferentes ciclos de proyección, o lo que es lo mismo, el correcto solapamiento de las diferentes capas proyectadas. En la Tabla 3.3 pueden observarse los valores de velocidad de desplazamiento vertical.

Tabla 3.3: Componentes de la velocidad relativa pistola-substrato.

Pistola	Configuración	Velocidad	
		$V_H / m \cdot s^{-1}$	$V_V / mm \cdot s^{-1}$
DJ 2600	STD	1	13
WokaJet 400	STD	1	13
WokaJet 400	Small-Target	1	9

3.2.2.3 Alimentación de polvo.

El gramaje de alimentación de polvo de aporte se ha mantenido constante para cada pistola HVOF utilizada, mediante la utilización de un sistema de alimentación de polvo compuesto por dos tolvas modelo TWIN-120-H. En la Tabla 3.4 se muestran los gramajes de polvo utilizados en las tres pistolas estudiadas. Cabe remarcar que los valores de alimentación presentes en la Tabla 3.4 son valores totales de alimentación, que para la pistola WokaJet 400 se realiza a través de dos inyectores, y en la pistola DJH-2600 con uno solo.

Tabla 3.4: Gramajes de alimentación utilizados en función de la pistola de proyección.

Pistola	Configuración	Rango de funcionamiento (SULZER/WOKA)	(PFR) Gramaje de alimentación / $g \cdot min^{-1}$
DJ 2600	STD	40-70	65
WokaJet 400	STD	80-100	90
WokaJet 400	Small-Target	40-60	54

3.2.2.4 Refrigeración.

El equipo HVOF utilizado dispone de un sistema de refrigeración forzada de aire comprimido (Fig.3.7), que se compone de cuatro lanzas de aire comprimido, filtrado y secado, dispuestas en la parte posterior del sustrato y orientadas 45° a ambos lados respecto a la dirección de proyección.

3.2.2.5 Distancia de proyección (D_p).

La distancia de proyección, es uno de los parámetros críticos del proceso, que en este estudio han dependido de diversos factores:

- Del tipo de pistola de proyección y de la configuración de combustión utilizada.
- Del caudal de alimentación, granulometría y tipo de polvo de proyección.
- De las especificaciones iniciales del fabricante de las pistolas de proyección.
- De las especificaciones del propio proveedor de los polvos de aporte.

- Del nivel de calentamiento máximo permitido del sustrato a recubrir.
- De los estudios previos efectuados en la propia instalación.

En la Tabla 3.5 pueden observarse los diferentes valores de Dp utilizados para cada una de las tres pistolas de proyección estudiadas. La utilización de tres distancias diferentes para cada pistola y receta de proyección han permitido estudiar la evolución de las propiedades de los recubrimientos en función de la Dp.

Tabla 3.5: Distancias de proyección utilizadas en función de la pistola de proyección.

Pistola	Configuración	Distancia de proyección Dp / mm		
DJ 2600	--	250	260	270
WokaJet 400	STD	280	300	320
WokaJet 400	Small-Target	230	250	270
Se han utilizado tres distancias diferentes para cada pistola HVOF utilizada				

La utilización de Dp muy parecidas en valor, por un lado reduce las diferencias en cuanto a propiedades de los recubrimientos entre si dificultando su análisis, aunque son distancias que permiten una homogenización del espesor de capa depositado, que reduce el posible efecto del pulido posterior sobre las propiedades analizadas [MMR09, MRV01]. La proyección de los sustratos recubiertos se ha efectuado con un mismo radio de giro y una misma velocidad transversal ($V_H = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) en todas las muestras de cada pistola, ajustando la Dp mediante el desplazamiento del robot.

3.2.3 Caudales de combustión.

En este apartado se presentan los caudales de combustión utilizados para el estudio de las pistolas WokaJet 400, configuración STD "Standard" y ST "Small Target", así como de la pistola DJH-2600. Para cada pistola y configuración se han diseñado dos baterías de recetas de proyección, una primera destinada a realizar el estudio y optimización de los recubrimientos proyectados y otra segunda orientada al estudio termocinético de la pistola, aunque solo se han proyectado recubrimientos de las recetas presentes en las primeras tablas.

Para la producción de recubrimientos por proyección térmica es importante ajustar las condiciones de proyección en unos rangos definidos, dependiendo de la pistola de proyección utilizada y del polvo de aporte proyectado. Una vez establecido el material de aporte (naturaleza, geometría, tamaño, distribución, vía de producción, etc.), el sustrato a recubrir (material, geometría, dimensiones), la tecnología de proyección a

utilizar (pistola, combustible, gases), sólo hace falta ajustar los parámetros puramente de proyección (distancia, caudales, estequiometría, velocidad de pasada, ángulo) con el fin de optimizar las propiedades de las capas y su comportamiento en servicio.

Tal y como ya se ha comentado en el Capítulo 2 de esta tesis, cada pistola utiliza un tipo de gases concretos, con unos caudales específicos y totales en función de dos aspectos fundamentales: el intervalo de Ce de trabajo que se haya establecido y las dimensiones físicas de la configuración interna de la pistola.

De forma previa a la proyección de los recubrimientos se efectuó una búsqueda bibliográfica exhaustiva, con la finalidad de establecer unos intervalos de funcionamiento tecnológico y/o industrial de las tres pistolas. Esta información bibliográfica fue complementada con la información del fabricante de las pistolas y del equipo de proyección (Sulzer Metco ®) y la información del proveedor del polvo (Woka), que en conjunto permitieron determinar un rango de condiciones de partida para cada pistola.

Una vez determinadas las condiciones iniciales de estudio de cada pistola, denominadas como recetas iniciales, se han realizado una serie de pruebas preliminares de proyección que permitieron la confección final de las matrices experimentales de recetas utilizadas para el estudio.

3.2.3.1 Recetas de proyección para la pistola DJM 2600.

En la Tabla 3.6 se muestran las diferentes recetas y/o parámetros de proyección a nivel tecnológico y/o industrial de la pistola DJM 2600 o equivalente encontrados fruto de la búsqueda bibliográfica exhaustiva realizada previamente a la proyección de los recubrimientos. Dichos resultados determinaron un rango de condiciones de trabajo de partida para la pistola DJH-2600, tal y como se puede observar en la Fig.3. 19 .

Del análisis de los resultados presentes en la gráfica de la Fig.3. 19 se extrajeron los rangos porcentuales de utilización de cada uno de los gases respecto al FTC, con rangos de caudal de O₂ comprendidos entre 16,50% y 23,49%, rangos de caudal de H₂ comprendidos entre 44,93% y 55,21% y rangos de caudal de aire comprendidos entre 26,86% y 31,88%.

Tabla 3.6: Parámetros de proyección tecnológicos y/o industriales de la pistola DJH-2600.

Ref. Bibliográfica	Pistola	Parámetro de proyección			
		O ₂ / nlpm	H ₂ / nlpm	Aire / nlpm	D _p / mm
KHe07	DJ-2600 Gun	212	625	350	250
ZMc09	Miller Top-Gun	253-277	632-609	---	150
ZMF04	DJ-2600	228-231	609-652	---	250-270
MVB01	DJ-2600	195-267	618-750	328-413	229
BRB07	DJ-2600	320	620	440	230
Rus07	DJ-2600	214	613	344	220-290
Kla08	DJ-2600	213	637	343	230-250
DMM02	DJ -2600	230	681	377	229
MLi05	DJ-2600	195-231	563-773	286-396	229
SULZER METCO	DJH-2600	280	634	343	250-280
SULZER METCO	DJH-2600	300	634	343	250-280
Límites operacionales DJH-2600		307	730	439	--

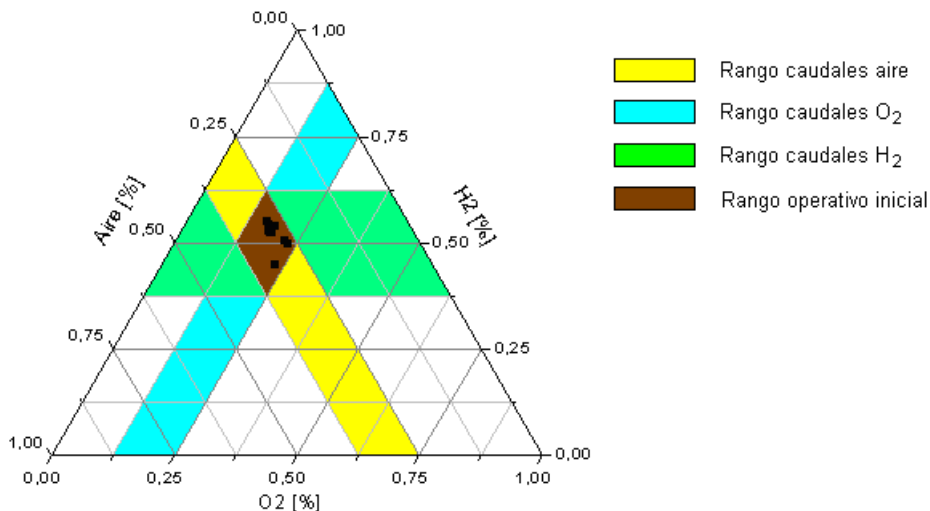


Fig.3. 19: Rango operativo inicial de caudales de combustión para la pistola DJH-2600.

Una vez establecidos los rangos de utilización de partida de los diferentes caudales de gases de combustión, se procedió a efectuar toda una serie de ensayos previos con el fin de establecer un rango óptimo de estudio. De entre los muchos criterios de evaluación utilizados para definir los intervalos de optimización definitivos, destacan:

- El uso de recetas que generaran llamas reductoras ($Ce < 0,5$) para reducir la oxidación y descarbonización del polvo proyectado y un aumento de la adherencia.
- La obtención de recubrimientos con mínima porosidad ($p < 1\%$).

- La utilización de recetas con niveles reducidos de calentamiento de sustrato, para evitar la generación de calentamientos y tensiones residuales excesivas.
- La obtención de recubrimientos con buena adherencia, sin la aparición de fenómenos de exfoliación y/o desprendimiento bajo ensayos de flexión.
- El uso de un gramaje de alimentación óptimo y constante de $65 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.

En la Tabla 3.7. se muestra el intervalo óptimo definitivo de caudales de combustión

Tabla 3.7: Rango de caudales de optimización para la pistola DJH-2600.

Intervalos de optimización	Parámetro de proyección		
	O ₂	H ₂	Aire
Caudal / nlpm	230 - 280	600 - 634	343

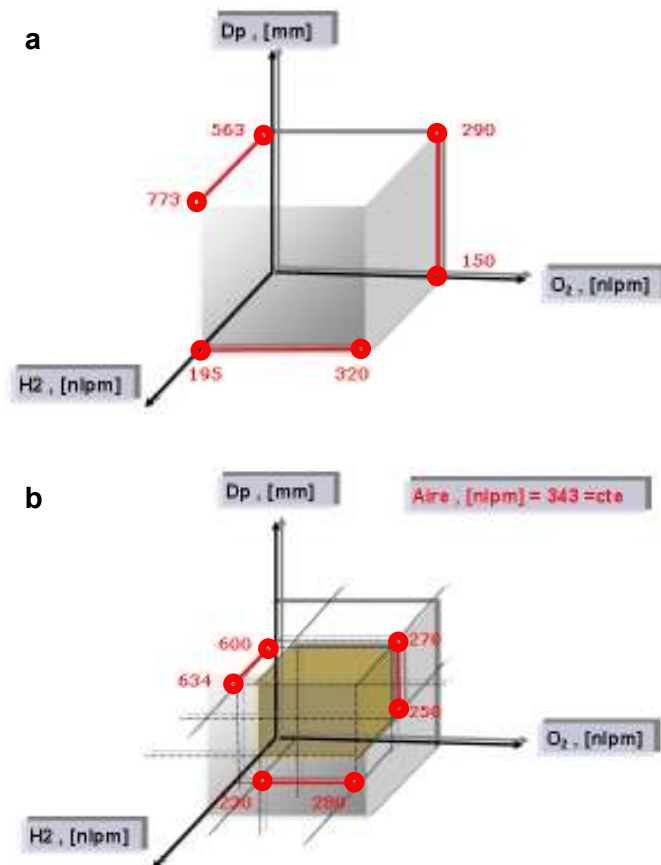


Fig.3. 20: Rango operativo industrial (a) y de optimización inicial (b) de la pistola DJH-2600.

De la unión entre los intervalos de caudales de combustión óptimos presentes en la Tabla 3.7, junto con el intervalo de Dp óptimas presente en la Tabla 3.5, aparece el denominado rango de optimización inicial o "Optimal Operational Window" (Fig.3. 20).

Independientemente del rango óptimo objeto de este estudio indicado en la Tabla 3.7, se han proyectado otras recetas a fin de estudiar más detalladamente la influencia de otras variables, como el caudal de aire y el FTC entre otras.

Se han diseñado dos baterías de recetas de proyección para la pistola DJH-2600, una destinada a realizar el estudio y optimización de los recubrimientos y otra orientada al estudio termocinético (Tabla 3.8 y Tabla 3.9). Todas las recetas han sido evaluadas termocinéticamente, pero sólo se han proyectado recubrimientos de la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Recetas de proyección de recubrimientos obtenidos con la pistola DJH-2600.

Receta	5	6	7	8	9	17	18	19	20	21	22	23	24	25	33	34	35
O ₂	280	280	230	230	280	270	260	280	266	294	230	260	280	260	264	272	288
H ₂	634	600	600	634	634	634	634	634	602	666	617	617	617	600	600	617	651
Aire	343	343	343	343	200	343	343	300	343	343	343	343	343	343	343	343	343
Ce	0,45	0,47	0,39	0,37	0,45	0,44	0,42	0,45	0,45	0,45	0,38	0,43	0,46	0,44	0,45	0,45	0,45

Los caudales de los gases están expresados en NLPM

Tabla 3.9: Recetas de proyección para el estudio termocinético de la pistola DJH-2600.

Receta	26	27	28	29	30	31	32
O ₂	246	297	263	230	260	300	280
H ₂	668	617	651	684	654	614	634
Aire	343	343	343	343	343	343	243
Ce	0,38	0,49	0,41	0,35	0,41	0,5	0,45

3.2.3.2 Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 STD

En la Tabla 3.10 se muestran las diferentes recetas y/o parámetros de proyección tecnológicos y/o industriales de la pistola WokaJet 400 STD o equivalente encontrados fruto de la búsqueda bibliográfica exhaustiva realizada previamente a la proyección de los recubrimientos. Dichos resultados determinaron un rango de condiciones de trabajo de partida para la pistola WokaJet STD, tal y como se puede observar en la Fig.3.21.

Del análisis de los resultados presentes en la gráfica de la Fig.3.21 se extrajeron los rangos de utilización tanto del gas comburente como del combustible líquido, con caudales de O₂ entre 800 nlpm y 900 nlpm y caudales de queroseno entre 18,0 l·h⁻¹ y 23,1 l·h⁻¹. Una vez establecidos los rangos de utilización de partida de los diferentes caudales de combustión, se procedió a efectuar una serie de ensayos previos con el fin de establecer un rango óptimo de estudio.

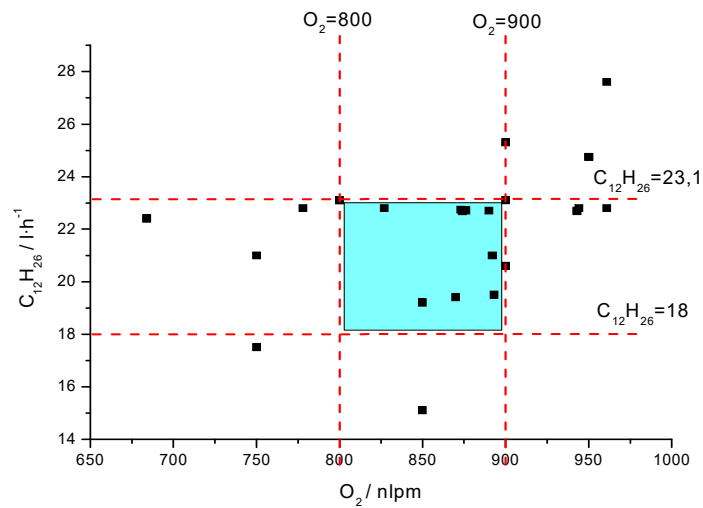


Fig.3.21: Rango operativo inicial de caudales de combustión para la pistola WokaJet 400 STD.

De los criterios que se utilizaron para definir los intervalos de optimización destacan:

- El uso de recetas que dieran lugar a la generación de llamas oxidantes ($C_e > 1$), para evita la formación y acumulación de carbono grafito en las paredes internas de la pistola, evitando su degradación e incluso su obturación y/o explosión.
- La obtención de recubrimientos con porosidad inferior al 1% ($p < 1\%$).
- La utilización de recetas con niveles reducidos de calentamiento de sustrato para evitar la generación de calentamientos y tensiones residuales excesivas.
- La obtención de recubrimientos con buena adherencia, sin la aparición de fenómenos de exfoliación y/o desprendimiento bajo ensayos de flexión.
- La utilización de un caudal de alimentación óptimo de la pistola, ajustado a $90 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, constante para todas las recetas estudiadas.

Una vez efectuados los ensayos previos y aplicados los criterios de evaluación ya comentados, se determinó el rango óptimo de caudales de combustión (Tabla 3.11).

De la unión entre los intervalos de caudales de combustión óptimos presentes en la Tabla 3.11, junto con el intervalo de D_p óptimas presente en la Tabla 3.5, aparece el denominado rango de optimización inicial o “Optimal Operational Window” (Fig.3.21). Independientemente del rango óptimo de caudales de gases objeto del estudio e indicado en la Tabla 3.11, también se realizaron proyecciones con otras recetas con el fin de estudiar detalladamente la influencia de ciertas variables, que se detallarán más adelante en el capítulo 5 de la tesis.

Tabla 3. 10: Parámetros de proyección industriales para la pistola WokaJet 400 STD.

Ref. Bibliográfica	Pistola	Parámetro de proyección			
		O ₂ / nlpm	C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	Ce	Dp / mm
MMR09	MetJet-III	950	24,75	---	350
KHe07	JP5000	750	21	---	---
BBC11	JP5000	874	22,68	---	380
LHY10	JP5000	827	22,80	---	380
CWK10	JP5000	778	22,80	---	200
BKS07	JP5000	943	22,68	---	380
HCF98	JP5000	893	19,50	---	380
MMR07	MetJet-III	950	24,75	---	350
GCL10	JP5000	684	22,40	---	380
BLB09	JP5000	874	22,68	---	380
WWR05	GTV-K2	800	23,1	---	320
WWR05	JP5000	750-900	17,5-20,6	---	320
WWP05	JP5000	870	19,4	1,3	300-380
WWP05	JP5000	800	23,1	1	300-380
LAL02	WWP05	961	27,6-22,8	---	380
MMR09	MetJet-III	950	24,75	---	350
BSV10	JP5000	684	22,4	---	380
MVB01	JP5000	977	---	1,10	381
Rus07	WokaStar 600	876	22,71	---	300-380
Rus07	JP5000	876	22,71	---	300-380
BGL06	JP5000	869,5	27,28	---	380
BBB10	JP5000	873	22,74	---	380
ZST08	JP5000	890	22,7	---	380
Kla08	JP5000	892	21	---	350-380
WKY08	JP5000	850	19,2	---	380
WOK06	JP5000	944	22,8	---	380
LMa07	JP5000	943	22,7	---	380
MLi05	JP5000	980-1220	15,1-27-3	---	203-381
WWG05	JP5000	820	22,3	---	380
SULZER	WokaJet 400	900	25,3	1,05	280-320
SULZER	WokaJet 400	900	23,1	1,15	280-320
Límites operacionales WokaJet 400 STD		965 (1000)	18,5 l/h	Ce ≥ 1	300

Tabla 3.11: Rango de caudales de optimización para la pistola WokaJet 400 STD.

Intervalos de optimización	Parámetro de proyección	
	O ₂ / nlpm	C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹
Caudal	800 - 900	18 – 23,1

Se han diseñado dos baterías de recetas de proyección, una destinada a realizar el estudio y optimización de los recubrimientos y otra orientada al estudio termocinético (Tabla 3.12 y Tabla 3.13), pero sólo se han proyectado recubrimientos de la primera.

Tabla 3.12: Recetas de proyección de recubrimientos para la pistola WokaJet 400 STD.

Receta	23	33	15	24	49	19	32	48	25	45	54	55	56
O ₂	820	850	900	990	800	850	900	705	900	900	800	800	850
C ₁₂ H ₂₆	23,1	23,1	23,1	23,1	20,5	20,5	20,5	18,1	18,1	25,3	18,1	23,1	18,1
C.E	1,05	1,08	1,15	1,26	1,15	1,22	1,29	1,15	1,47	1,05	1,30	1,02	1,38

Tabla 3.13: Recetas para el estudio termocinético de la pistola WokaJet 400 STD.

Receta	46	47	49	57	58	59	60	61	62
O ₂	875	950	800	909	905	896	895	905	910
C ₁₂ H ₂₆	23,1	23,1	20,5	18,1	20,5	25,3	25,8	20,4	17,6
C.E	1,12	1,21	1,15	1,48	1,30	1,04	1,02	1,31	1,52

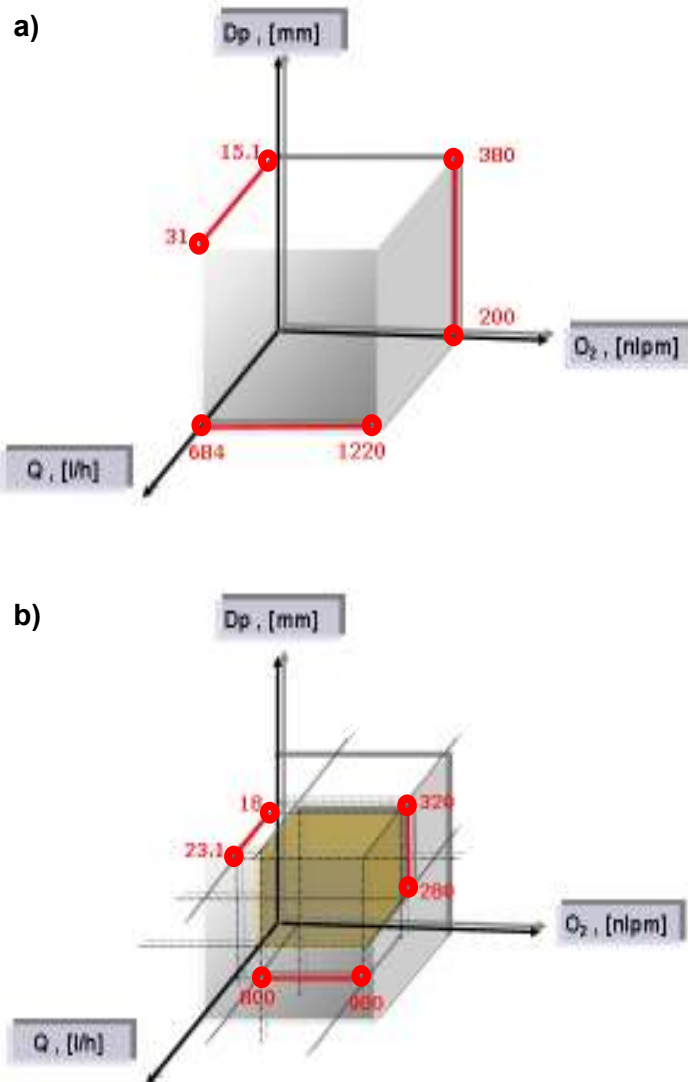


Fig.3. 21: Rango operativo industrial (a) y de optimización inicial (b) de la pistola Woka STD.

3.2.3.3 Recetas de proyección de la pistola WokaJet 400 ST.

En la Tabla 3.14 se muestran los parámetros de proyección industriales de la pistola WokaJet 400 ST o equivalente encontrados fruto de la búsqueda bibliográfica realizada previamente a la proyección de los recubrimientos. Dichos resultados determinaron un rango de condiciones de trabajo de partida para la pistola WokaJet ST, ver Fig.3.22. Del análisis de los resultados presentes en la gráfica de la Fig.3.22 se extrajeron los rangos de utilización de O₂ entre 437 nlpm y 850 nlpm como de queroseno entre 11,4 l·h⁻¹ y 16,7 l·h⁻¹. Una vez establecidos los rangos de utilización de partida de los diferentes caudales de combustión, se procedió a efectuar una serie de ensayos previos con el fin de establecer un rango óptimo de estudio.

Tabla 3.14: parámetros de proyección industriales para la pistola WokaJet 400 ST.

Ref. Bibliográfica	Pistola	Parámetro de proyección			
		O ₂ / nlpm	C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	Ce	Dp / mm
[TWS04]	JP-5000 ST	520	16,7	---	355
[KGu10]	JP-5000 ST	542	15,15	---	200-320
[LAL02]	JP-5000 ST	437	11,4	---	225
[MLi05]	JP-5000	980-1190	15,1-16,3	---	203-381
[MVB01]	JP-5000	850	15,1	---	203
SULZER METCO	WokaJet 400 ST	562	15	---	250-280
SULZER METCO	WokaJet 400 ST	562	16,5	---	250-280
Límites operacionales WokaJet 400 STD		965 (1000)	18,5	≥ 1	300

De los criterios que se utilizaron para definir los intervalos de optimización destacan:

- El uso de recetas que dieran lugar a la generación de llamas oxidantes (Ce>1), para evita la formación y acumulación de carbono grafito en las paredes internas de la pistola, evitando su degradación e incluso su obturación y/o explosión.
- La obtención de recubrimientos con porosidad inferior al 1% (p<1%).
- La utilización de recetas con niveles reducidos de calentamiento de sustrato para evitar la generación de calentamientos y tensiones residuales excesivas.
- La obtención de recubrimientos con buena adherencia, sin la aparición de fenómenos de exfoliación y/o desprendimiento bajo ensayos de flexión.
- Un caudal de alimentación óptimo de la pistola ajustado a 52 g·min⁻¹.

Una vez efectuados los ensayos previos y aplicados los criterios de evaluación, se determinó el rango óptimo de caudales de combustión a utilizar en este estudio (Fig.3.22). De la unión entre los intervalos de caudales de combustión óptimos presentes en la Fig.3. 23, junto con el intervalo de distancias de proyección óptimas

presente en la Tabla 3.5, aparece el denominado como rango de optimización inicial o ventana operacional óptima “*Optimal Operational Window*” (Fig.3. 23).

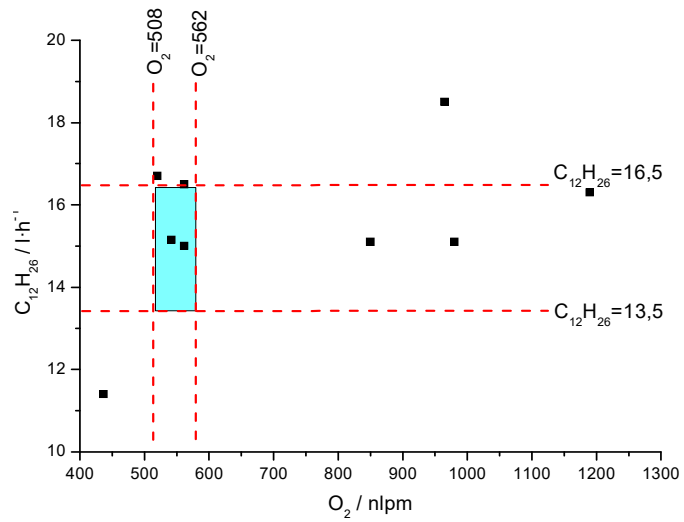


Fig.3.22: Rango operativo inicial de caudales de combustión para la pistola WokaJet400 ST.

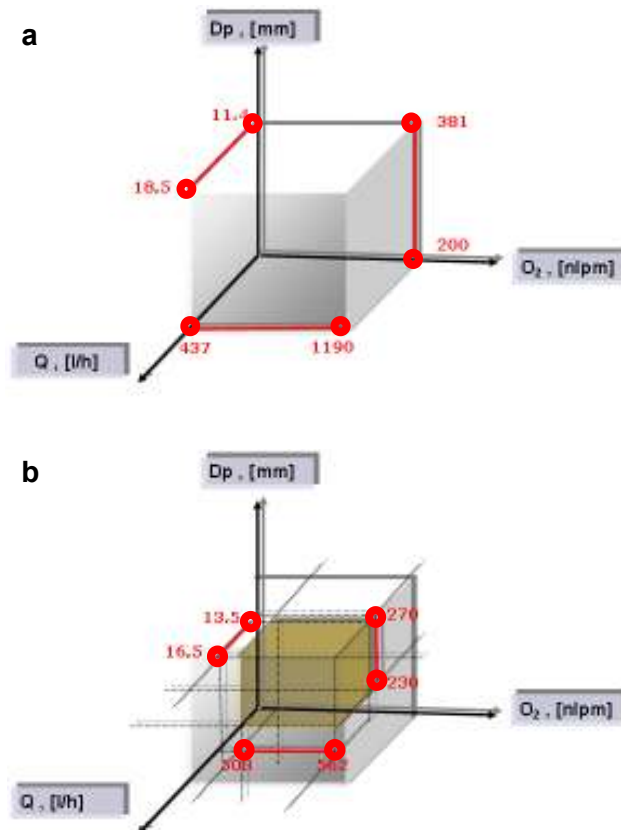


Fig.3. 23: Rangos operativo industrial (a) y de optimización inicial (b) de la pistola DJH-2600.

Independientemente del rango óptimo de caudales de gases objeto del estudio e indicado en la Tabla 3. 15, también se realizaron proyecciones con otras recetas con el fin de estudiar detalladamente la influencia de ciertas variables, que se detallarán más adelante en el capítulo 5 de la tesis.

Tabla 3. 15: Rango de caudales de optimización para la pistola WokaJet400 ST.

Intervalo de optimización	Parámetro de proyección	
	O ₂ , nlpm	Queroseno, l/h
Caudal	508 - 562	13,5 – 16,5

Para la pistola WokaJet 400 con configuración ST se han diseñado dos baterías de recetas de proyección, (Tabla 3.16 y Tabla 3.17). Todas las recetas han sido evaluadas termocinéticamente, proyectando recubrimientos solo de la Tabla 3.16.

Tabla 3.16: Recetas de proyección de recubrimientos para la pistola WokaJet 400 ST.

Receta	82	76	77	78	84	86	70	71	72	87	85	79	80	81	83
O ₂	482	508	535	562	535	482	508	535	562	588	535	508	535	562	588
C ₁₂ H ₂₆	13,5	13,5	13,5	13,5	14	15	15	15	15	15	16	16,5	16,5	16,5	16,5
C.E	1,05	1,11	1,17	1,23	1,31	0,95	1	1,05	1,10	1,16	0,88	0,91	0,96	1	1,05

Tabla 3.17: Recetas de proyección para el estudio termocinético de la pistola WokaJet 400 ST.

Receta	89	90	91	92	93	94	73	74	75	88
O ₂	537	458	494	519	550	570	585	636	695	533
C ₁₂ H ₂₆	13,9	15	15	15	15	15	15	15	15	16,1
C.E	1,14	0,90	0,97	1,02	1,08	1,12	1,15	1,25	1,37	0,98

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1	Procedimiento experimental.....	86
4.1.1	Procedimiento de obtención de los recubrimientos.....	87
4.1.2	Proceso de caracterización de recubrimientos.....	88
4.2	Materiales.....	89
4.2.1	Polvo de proyección.....	89
4.2.1.1	Composición del polvo.....	90
4.2.1.2	Granulometría del polvo.....	90
4.2.1.3	Análisis microestructural.....	92
4.2.2	Substrato de proyección.....	94
4.2.2.1	Material del substrato.....	94
4.2.2.2	Tipo y geometría de las probetas.....	94
4.2.2.3	Preparación superficial.....	95
4.3	Métodos experimentales de caracterización.....	96
4.3.1	Espesor de capa.....	96
4.3.2	Caracterización microestructural.....	97
4.3.2.1	Preparación de probetas metalográficas.....	98
4.3.2.1.1	<i>Extracción de muestras.....</i>	<i>98</i>
4.3.2.1.2	<i>Encastado de probetas metalográficas.....</i>	<i>99</i>
4.3.2.1.3	<i>Desbaste metalográfico.....</i>	<i>99</i>
4.3.2.1.4	<i>Pulido metalográfico.....</i>	<i>100</i>
4.3.2.2	Análisis microestructural.....	101
4.3.2.2.1	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM).....</i>	<i>101</i>
4.3.2.2.2	<i>Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X.....</i>	<i>102</i>
4.3.2.3	Análisis metalográfico cuantitativo.....	102
4.3.2.3.1	<i>Determinación de la porosidad de capa.....</i>	<i>103</i>
4.3.3	Identificación de fases mediante Difracción de rayos X (DRX).....	104
4.3.4	Caracterización mecánica.....	105
4.3.4.1	Ensayos de dureza.....	105
4.3.4.2	Ensayos de adherencia.....	107
4.3.4.2.1	<i>Ensayo de adherencia por flexión 3P.....</i>	<i>107</i>
4.3.4.2.2	<i>Ensayo de adherencia por tracción.....</i>	<i>108</i>
4.3.5	Caracterización tribológica.....	110
4.3.5.1	Rugosidad superficial.....	110
4.3.5.2	Resistencia al desgaste.....	114
4.3.6	Evaluación de las tensiones residuales.....	117
4.3.6.1	Concepto de tensiones residuales y métodos de determinación.....	117
4.3.6.2	Estado de tensiones de los recubrimientos HVOF.....	118
4.3.6.3	Granallado de pretensión (Shot Peening).....	122
4.3.6.4	Evaluación de las tensiones residuales mediante ensayos ALMEN.....	124
4.3.7	Evaluación de la resistencia a la corrosión.....	129
4.3.7.1	Preparación de muestras.....	129
4.3.7.2	Procedimientos electroquímicos.....	130
4.3.7.2.1	<i>Medio y condiciones de ensayo.....</i>	<i>130</i>
4.3.7.2.2	<i>Curvas de polarización.....</i>	<i>131</i>
4.3.8	Caracterización termocinética.....	133
4.3.9	Análisis estadístico de resultados.....	136

4.1 Procedimiento experimental.

En el esquema presente en la Fig.4.1 puede observarse el diagrama de flujo experimental utilizado en esta tesis doctoral, que ha consistido en 6 etapas secuenciales, coloreadas en diferentes tonalidades azules, cuyo orden descendente indica el orden secuencial correlativo de las mismas. Una vez escogidos el material de aporte base WC86-Co10-Cr4, el método de producción de los recubrimientos HVOF y el material sustrato AISI 4340, se procedió a la ejecución del proceso experimental.



Fig.4.1: Diagrama de flujo experimental general utilizado en esta tesis.

La primera etapa consistió en una preparación superficial de los sustratos a recubrir, constituida por una etapa previa de limpieza, seguida de un desengrasado con disolventes y un secado final. Las muestras limpiadas fueron granalladas “Shot Peening” y sopladas con aire comprimido antes de colocadas en la mesa de proyección. La segunda consistió en el ajuste y determinación de los parámetros de proyección, específicos para cada receta y pistola de proyección; velocidad tangencial y longitudinal de movimiento de la pistola, D_p , gramaje de alimentación, caudal de combustible y oxígeno que a su vez determinaban el C_e , la trayectoria de proyección, así como el número de capas y/o ciclos de proyección. La tercera etapa consistió en la proyección de los recubrimientos, que se realizó en condiciones constantes de refrigeración, proporcionando información sobre diferentes aspectos; temperatura de calentamiento del sustrato, además de T_p y V_p . La cuarta etapa del proceso experimental consistió en una caracterización no-destruktiva de los recubrimientos, que proporcionó información sobre los siguientes aspectos: rugosidad superficial,

espesor y con ello la DE de cada receta utilizada, así como el nivel de deflexión ALMEN presente en los sistemas substrato-recubrimiento. La quinta etapa del proceso experimental también consistió en una etapa de caracterización experimental, aunque de cariz destructivo, que permitió evaluar las siguientes propiedades de los recubrimientos: microestructura, porosidad interna, adherencia de capa, nivel de oxidación del material proyectado, dureza, además de la resistencia al desgaste y de la resistencia a la corrosión. Como sexta y última etapa del proceso experimental se procedió a efectuar el análisis general de resultados, con la finalidad de determinar las interrelaciones existentes entre los cuatro aspectos fundamentales de estudio: parámetros de proyección, condiciones termocinéticas del material proyectado, la microestructura obtenida en los recubrimientos y las propiedades de los mismos.

4.1.1 Procedimiento de obtención de los recubrimientos.

El esquema presente en la Fig.4. 2 agrupa todas aquellas etapas del proceso experimental orientadas a la preparación, estudio y obtención de los recubrimientos. Asimismo, la etapa de obtención de los recubrimientos ha implicado la realización de toda una serie de etapas previas, encaminadas cada una de ellas al alcance de ciertos hitos, que se presentan a continuación en un cierto orden lógico correlativo;

- Búsqueda bibliográfica exhaustiva sobre los procesos HVOF a nivel de proceso y de preparación, caracterización y post procesado de los recubrimientos.
- Estudio y comprensión de los parámetros principales del proceso HVOF, así como de los procesos de optimización de este tipo de recubrimientos.
- Montaje, aprendizaje y comprensión del funcionamiento de un equipo HVOF.
- Análisis y selección de los parámetros críticos de proyección HVOF y, más específicamente del equipo HVOF del fabricante Sulzer Metco utilizado.
- Estudio, identificación y optimización de los parámetros críticos de preparación superficial de los substratos a recubrir.
- Estudio, evaluación, comprensión y optimización del proceso de combustión y de los parámetros termocinéticos de proyección del polvo de aporte seleccionado.
- Determinación del intervalo de utilización industrial de los parámetros críticos de las diferentes pistolas HVOF y configuraciones de combustión utilizadas.
- Determinación del intervalo óptimo de proyección de las dos pistolas HVOF estudiadas, así como de las diferentes configuraciones de combustión,
- Preparación superficial de los substratos, proyección térmica de las recetas y obtención final de todos los recubrimientos objeto de estudio.

Como resultado final de esta etapa de obtención de los recubrimientos, que ha comportado la ejecución de todas y cada una de las fases expuestas anteriormente, se han obtenido todos los recubrimientos objeto de estudio.

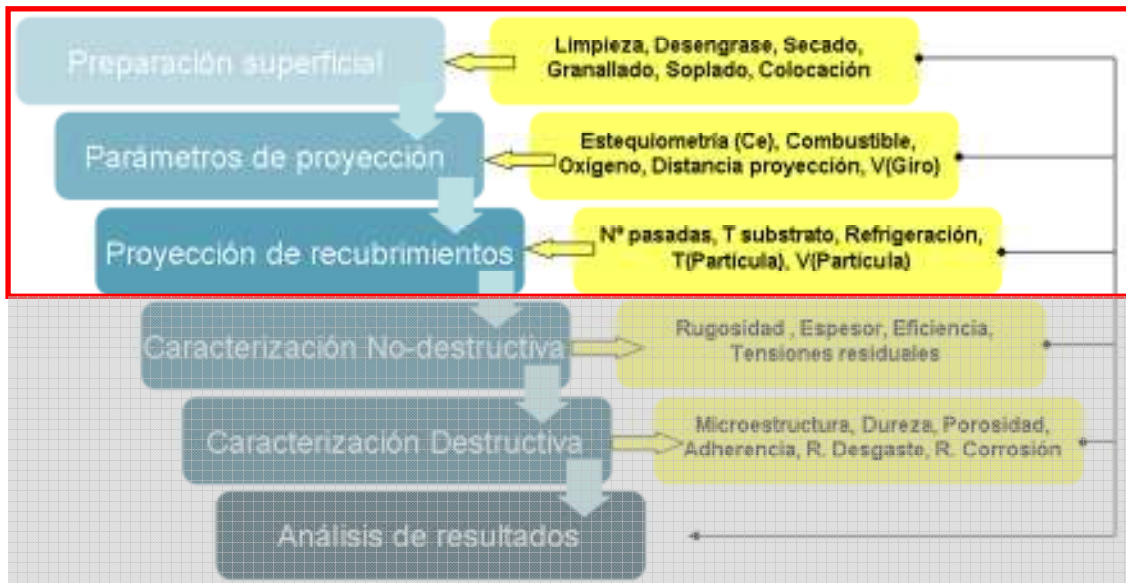


Fig.4. 2: Proceso de obtención de recubrimientos del diagrama de flujo experimental.

4.1.2 Proceso de caracterización de recubrimientos.

La optimización de los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica para una aplicación específica, como en este caso los recubrimientos HVOF base WC-Co-Cr para aplicaciones aeronáuticas, se fundamenta principalmente en sus propiedades y su comportamiento en servicio (Fig.4.3). De igual manera, las propiedades de los recubrimientos varían en función de su microestructura, que depende a su vez de las condiciones de proyección utilizadas [BRB07]. Con el fin de determinar la interdependencia entre la microestructura, los parámetros de proyección y las propiedades de los recubrimientos, el plan de trabajo respecto a la caracterización experimental ha incidido en tres aspectos fundamentales: la caracterización microestructural y de defectos, determinación de propiedades mecánicas y tribológicas, así como la evaluación del comportamiento en servicio.

La caracterización experimental de los recubrimientos proyectados con las pistolas HVOF utilizadas ha comprendido los siguientes aspectos y/o propiedades:

- Medidas de la rugosidad superficial.
- Determinación del espesor de capa.
- Cálculo de la eficiencia de deposición.
- Determinación de la porosidad de capa.

- Determinación de la dureza de los recubrimientos.
- Evaluación tribológica mediante ensayos de desgaste.
- Caracterización microestructural.
- Evaluación de la adherencia mediante flexión a tres puntos y tracción.
- Identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X.
- Análisis termocinéticos sobre el polvo de aporte proyectado.
- Evaluación de la resistencia a corrosión mediante ensayos potenciodinámicos.
- Determinación del nivel de deflexión ALMEN.

Los procedimientos experimentales utilizados para la caracterización de los recubrimientos analizados en esta tesis doctoral cumplen con las directrices especificadas por la normativa aeronáutica de Messier-Dowty PCS-2560" [PCS04] y la normativa PCD-339 [PCD07].

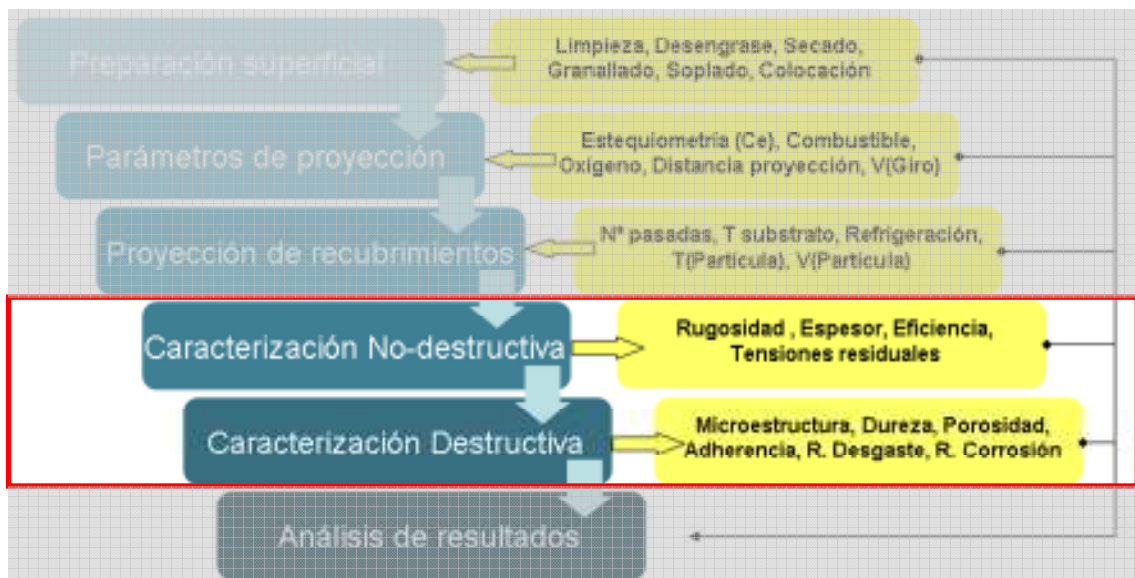


Fig.4.3: Proceso de caracterización de recubrimientos del diagrama de flujo experimental

4.2 Materiales.

4.2.1 Polvo de proyección.

La elección del polvo de aporte se ajusta a las especificaciones de la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2561 [PCS03], dada su potencial aplicación sobre trenes de aterrizaje aeronáuticos, que se centra en los siguientes aspectos:

- La síntesis del polvo de aporte que debe consistir en aglomeración y sinterizado.
- La composición del polvo de aporte, de acuerdo con la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Rango de composición del polvo de aporte según norma PCS-2561.

	Elemento / % en peso					
	C	Co	Cr	Fe	Otros	W
Máximo	5,5	11,5	5,0	1,0	2,5	Resto
Mínimo	3,2	8,5	3,0	--	--	

- La granulometría del polvo de aporte, de acuerdo con la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Rango de distribución granulométrico según norma PCS-2561.

	Granulometría / % en volumen			
	>62 μm	>44 μm	>22 μm	>11 μm
Máximo, %	10	35	75	--
Mínimo, %	--	--	45	85

4.2.1.1 Composición del polvo.

El polvo de proyección utilizado para la obtención de los recubrimientos ha sido un material cermet, compuesto por una fase refuerzo de naturaleza cerámica y una fase matriz de naturaleza metálica. Como refuerzo cerámico se ha utilizado un carburo de wolframio (WC) y como matriz metálica una aleación base Co-Cr. El polvo de proyección ha sido proporcionado por la empresa suiza "Sulzer Metco Woka GmbH", con referencia "3655" y con una composición aproximada de 86% WC-10%Co-4%Cr, fabricado mediante un proceso combinado de aglomeración y posterior sinterizado y presentando una granulometría comprendida entre las 10 μm y las 38 μm . En la Tabla 4.3 se indica la composición del polvo proporcionada por el fabricante.

Tabla 4.3: Composición química del polvo de proyección Woka3655 (% peso).

Material	Elemento en % en peso				
	C	Co	Cr	Fe	W
WOKA 3655	5,39	9,70	3,77	0,05	Resto

El polvo de aporte presenta una densidad aparente de 4,94 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La adición de Cr en la composición de la fase matriz de naturaleza metálica proporciona mayor resistencia a la corrosión y a la corrosión-erosión [BRB07, SGN04], proporcionando la capacidad de creación de una capa pasiva de óxido de carácter protector frente a la corrosión.

4.2.1.2 Granulometría del polvo.

El análisis mediante granulometría láser ha permitido la determinación exacta de la distribución de tamaños de partícula del polvo de aporte, que se ha llevado a cabo según la norma ASTM B214 [AST11], tal y como especifica la normativa Messier-Dowty PCS-2561 [PCS03]. El análisis granulométrico del polvo de aporte se ha llevado

a cabo mediante la utilización de un analizador láser de tamaño de partícula de la marca BECKMAN COULTER modelo “LS13 320” (Fig.4.4), equipado con una configuración de análisis de tipo “Tornado” y análisis por vía húmeda (2-propanol), con un margen de medida de diámetro de partícula comprendido entre 0,04 μm y 2000 μm . Se han efectuado tres medidas de granulometría, comprobando la uniformidad de los valores obtenidos y asegurando la obtención de un valor medio representativo.



Fig.4.4: Analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter modelo LS13 320.

La Fig.4.5 muestra la curva de distribución de tamaños de partícula, con un diámetro medio de partícula de $29,90 \mu\text{m} \pm 3,42 \mu\text{m}$, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.4 y Tabla 4.5. La granulometría del polvo refleja gran homogeneidad de diámetro de partícula, con una distribución normal en forma de campana de “Gauss”, con un único pico principal centrado sobre un valor aproximado de 38 μm , y unos porcentajes casi despreciables de partículas por encima de 40 μm y por debajo de 10 μm .

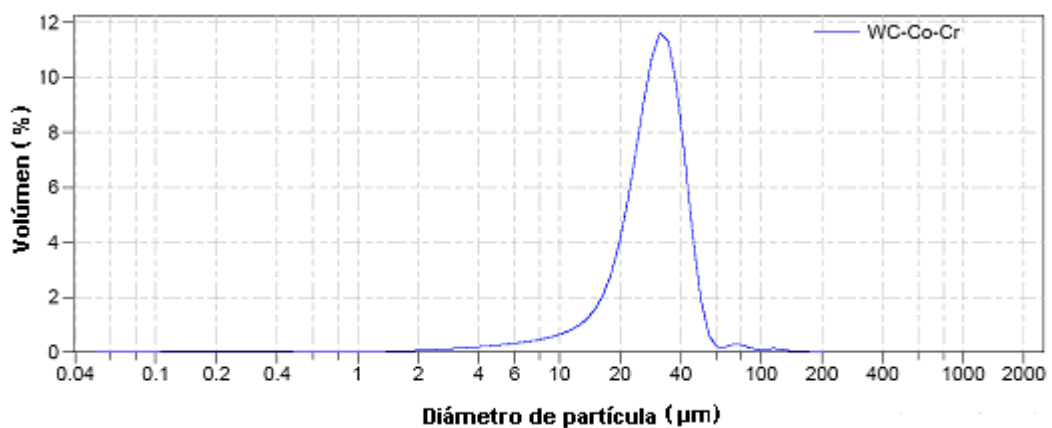


Fig.4.5: Espectro granulométrico del polvo de aporte Woka3655 utilizado.

El análisis posterior de los valores de granulometría obtenidos (Tabla 4.4), indica:

- Un valor de diámetro de partícula medio aproximado de 38 μm .
- Que un 90% del polvo presenta un diámetro inferior a las 40,89 μm .
- Que un 50% del polvo presenta un diámetro inferior a las 28,37 μm .
- Que solo un 10% del polvo presenta un diámetro inferior a las 17,37 μm .
- Que solo un 10% del polvo presenta un diámetro superior a las 40,89 μm .
- Que solo un 5,45% del polvo presenta un diámetro superior a las 10 μm .
- Que solo un 0,5% del polvo presenta un diámetro superior a las 100 μm .

Tabla 4.4: Diámetro máximo de partícula en función del % en volumen de polvo analizado.

Material	Concepto	Granulometría / μm				
		d10	d25	d50	d75	d95
Woka 3655	% en volumen	<10	<25	<50	<75	<95
	\varnothing partícula / μm	15,23	22,82	29,64	36,36	47,10

Tabla 4.5: Porcentaje en volumen % de partículas por debajo de un diámetro determinado.

Material	Concepto	Granulometría / μm			
		d10	d25	d50	d75
Woka 3655	\varnothing partícula / μm	<1	<10	<100	<1000
	% en volumen	0,75	5,45	99,5	100

4.2.1.3 Análisis microestructural.

El análisis microestructural de los polvos de proyección se ha realizado mediante la utilización de un microscopio SEM modelo JEOL 5600, con una resolución horizontal de 2,5 nm y equipado con un detector JEOL de electrones secundarios y de un detector OXFORD de electrones retro dispersados. El análisis químico semi-cuantitativo realizado mediante la sonda SEM-EDS ha permitido identificar las dos fases presentes en el polvo de aporte, matriz metálica y carburos de refuerzo (Fig.4.6). Dicho análisis ha permitido observar el gran nivel de pureza del polvo de aporte utilizado, sin presencia alguna de elementos contaminantes procedentes del proceso de síntesis de los polvos.

En la Fig.4.7 se puede observar tanto la estructura como el tamaño de partícula que presenta el polvo de aporte, con una geometría principalmente esférica y un tamaño de partícula comprendido entre 10 μm y 38 μm . La evaluación SEM en sección transversal ha permitido observar un tamaño de carburo de refuerzo de WC comprendido entre 1 μm y 5 μm , además de porosidad interna.

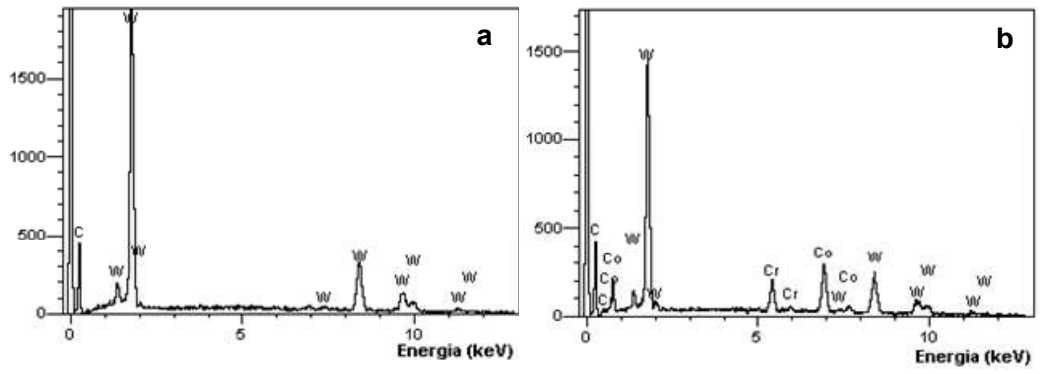


Fig.4.6: Espectros SEM-EDS del polvo de aporte; a) Fase refuerzo, b) Fase matriz.

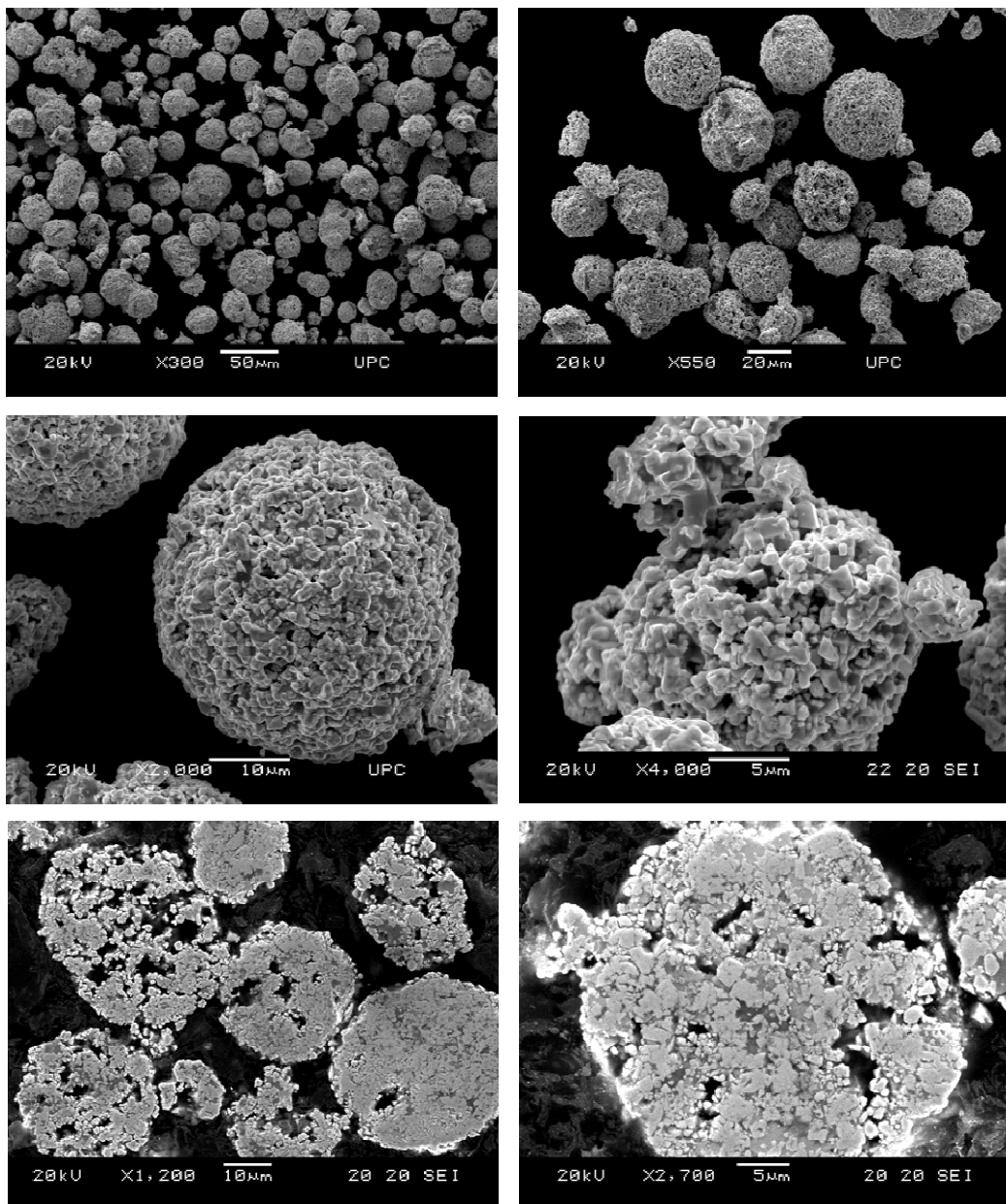


Fig.4.7: Micrografías SEM de la estructura de los polvos de aporte base WC-Co.

4.2.2 Substrato de proyección.

4.2.2.1 Material del sustrato.

El sustrato utilizado para la realización de los diferentes estudios de caracterización de los recubrimientos, ha consistido en dos aceros de diferentes características denominados como acero AISI 4340 y acero SAE 1070. El sustrato a recubrir, dada la futura aplicación específica de estos recubrimientos sobre trenes de aterrizaje aeronáutico y al debido cumplimiento de las especificaciones descritas en la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04], ha consistido en un acero AISI 4340. En la Tabla 4.6 puede observarse la composición de ambos aceros utilizados.

Tabla 4.6: Composición química de los aceros utilizados como sustrato.

Material	Elemento / % en peso								
	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Si	S
AISI 4340	0,37-0,43	0.7-0.9	Resto	0,6-0,9	0,2-0,3	1,65-2	≤0,035	0,15-0,3	≤0,04
SAE 1070	0,65-0,75	-	Resto	0,6-0,9	-	-	≤0,04	-	≤0,05

4.2.2.2 Tipo y geometría de las probetas.

Para la realización de los diferentes estudios de caracterización de los recubrimientos, se han utilizado hasta 4 tipos de probetas diferentes. No obstante, son dos las geometrías básicas de probeta utilizadas para este estudio, cilíndricas y rectangulares. Se han utilizado un total de tres tipos de probetas rectangulares diferentes para la caracterización de los recubrimientos, cuyo croquis dimensional puede observarse en la Fig.4.8 y cuyas características principales quedan resumidas en la Tabla 4.7. Las probetas de proyección fabricadas en acero aeronáutico AISI 4340 y mecanizadas mediante corte con agua a presión, se han utilizado para la caracterización experimental general de los recubrimientos. Las probetas de flexión fabricadas en acero AISI 4340 y mecanizadas mediante corte con agua a presión, tan solo se han utilizado para la realización de ensayos de adherencia por flexión a tres puntos. Las probetas "ALMEN tipo N grado S1" han sido utilizadas en estado de recepción y han sido fabricadas en acero AISI 1070, tal y como indica la normativa SAE J442 [SAE08]. Estas probetas, proporcionadas por la empresa MPA Abrasivos, aseguran una planitud inferior a 0,01 pulgadas, utilizándose para el cálculo de tensiones residuales de los recubrimientos mediante métodos de deflexión Almen. Se ha utilizado un tipo probetas cilíndricas fabricadas en acero AISI 4340 y mecanizadas mediante torneado de precisión, con un diámetro final de 25,4 mm y una rosca métrica interior M16, tal y como se refleja en la Fig.4.9. Dichas probetas se han utilizado para la realización de los ensayos de adherencia según normativa ASTM C633 [AST01].

Tabla 4.7: Características dimensionales de las probetas substrato rectangulares.

Probeta	Material	Dimensiones /mm			Propiedades analizadas
		W	L	T	
ALMEN (N-S1)	AISI 1070	19	76	0,7	Deflexión Almen
Proyección	AISI 4340	20	100	5	Caracterización general
Flexión	AISI 4340	20	100	2	Adherencia y cohesión

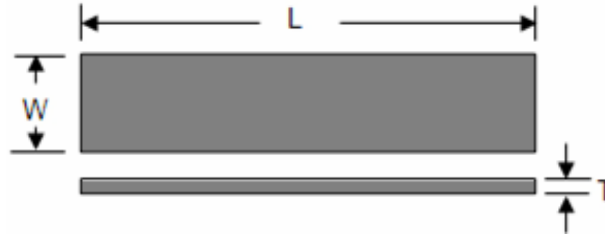


Fig.4.8: Croquis dimensional de las probetas rectangulares utilizadas para la caracterización.

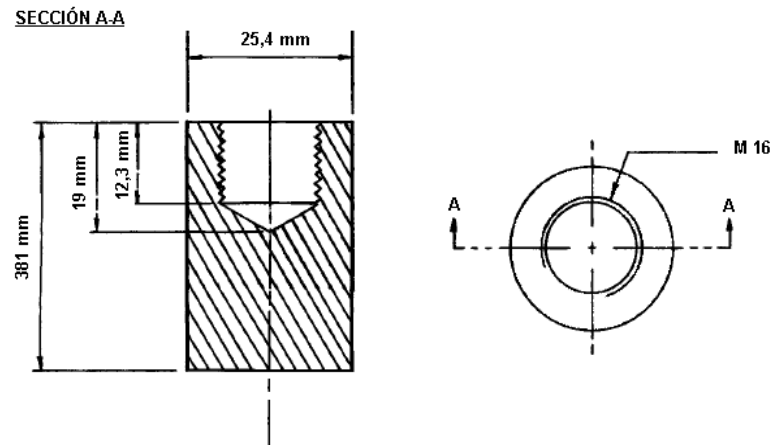


Fig.4.9: Croquis dimensional de las probetas utilizadas en los ensayos de adherencia.

4.2.2.3 Preparación superficial.

Uno de los parámetros críticos del proceso de obtención de recubrimientos por proyección térmica radica en la preparación superficial de los substratos a recubrir, [BBe03, PCS04]. El estado superficial ideal de un substrato a recubrir consiste, a nivel general, en una superficie arenada, con una rugosidad idónea para un buen anclaje y libre de contaminantes (aceites, óxidos, lubricantes, humedad, granalla, etc.).

Dada la futura aplicación de los recubrimientos estudiados sobre trenes de aterrizaje aeronáutico y al cumplimiento de las especificaciones descritas en la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04], la preparación superficial se ha realizado acorde a los procedimientos descritos por la normativa de Messier-Dowty PCS-2620 [PCS20] y normativas BOING DCMP-177 [DCM77] y BAC-5749 [BAC49].

La preparación previa de los sustratos a recubrir ha incluido las siguientes etapas:

- Un desengrasado por inmersión en queroseno a 60 ° C durante 5 minutos.
- Una etapa de secado con aire comprimido filtrado y deshumidificado, para la extracción de posibles restos del disolvente presentes en la superficie.
- Un granallado de pretensión “Shot peening” efectuado con corindón blanco (Al₂O₃) grado 24, proyectado con aire comprimido filtrado y secado, a una presión de 6 bar y con un ángulo de incidencia de 60°. Los objetivos principales de esta etapa han incluido: la eliminación de posibles restos de óxidos superficiales, el aumento de la Ra y con ello la adherencia capa-sustrato [HBe99, WLO05], así como la introducción de tensiones compresivas
- Un soplado con aire comprimido de la superficie chorreada, con la finalidad de eliminar posibles restos de partículas de granalla (corindón).
- Limpieza final con acetona y posterior secado con aire comprimido.
- Colocación y sujeción del sustrato a recubrir en la mesa de proyección.
- Soplado final con aire comprimido

Una vez desengrasadas, granalladas, limpiadas, colocadas y finalmente sopladas, las probetas han sido recubiertas en un espacio de tiempo inferior a 4 horas. De esta manera se ha evitado que la superficie arenada, de alto nivel energético y reactivo, se pudiera oxidar por reacción con la atmósfera, evitando la posible formación de capas de óxidos que perjudicarían el anclaje de los recubrimientos [BBe03].

4.3 Métodos experimentales de caracterización

4.3.1 Espesor de capa.

El espesor de capa es un factor de gran relevancia en el campo de la proyección térmica y su valor suele asociarse a la eficiencia de depósito (DE), existiendo gran cantidad de métodos de medida de espesor como los detallados en la norma EN-ISO 2064 [ISO964]. El espesor de los recubrimientos se ha determinado mediante la utilización de un equipo de corrientes inducidas marca FISHER modelo DELTASCOPE (Fig.4.10). Se han realizado un mínimo de 20 medidas sobre cada muestra a fin de obtener un valor medio representativo, así como para delimitar la zona óptima de extracción de muestras.

La medida de recubrimientos con una conductividad y permeabilidad magnética diferente en comparación con los sustratos (material base) se basa en la diferente

propagación de la corriente inducida dentro de ambos materiales. Una bobina genera un campo magnético en la superficie de la muestra que crea una corriente inducida que se propaga a través del conjunto capa/substrato, detectando a qué profundidad se produce un cambio en la intensidad y amplitud de propagación de la corriente inducida, lo que indica el espesor del recubrimiento.



Fig.4.10: Equipo de corrientes inducidas FISHERSCOPE modelo DELTASCOPE.

La realización de las medidas de espesor mediante corrientes inducidas ha permitido determinar con exactitud la zona de homogeneidad del recubrimiento (Fig.4.11), zona donde se han realizado los análisis y de la cual se han extraído todas las muestras necesarias para la caracterización experimental posterior.

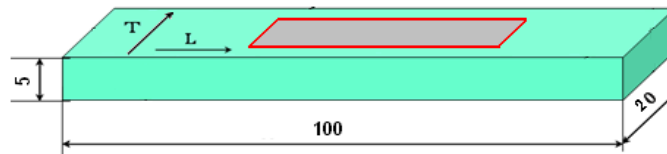


Fig.4.11: Localización de la zona homogénea de capa determinada por corrientes inducidas.

4.3.2 Caracterización microestructural.

Las propiedades de los materiales están fuertemente condicionadas por su microestructura, que a su vez lo está por el proceso de fabricación. Los recubrimientos base WC-Co-Cr obtenidos mediante procesos HVOF presentan una microestructura extremadamente compleja, que depende de un cierto número de factores referentes principalmente al tipo de material de aporte, método y condiciones de procesado [SNe05]. En el caso de los recubrimientos HVOF se hace necesaria la determinación de la presencia de las diferentes fases, forma y tamaño de la fase refuerzo WC, y también la posible presencia de defectos como la porosidad. A partir de las probetas recubiertas iniciales se ha procedido a la extracción de las muestras mediante corte de

precisión con sierra de disco de “SiC” equipada con sistema de refrigeración. Actualmente, la microscopía óptica se utiliza de forma rutinaria, proporcionando información básica acerca de la microestructura de los recubrimientos y de los substratos recubiertos y, permitiendo el análisis de los siguientes aspectos: la presencia de huecos y vacíos en el interior de los recubrimientos, así como la detección y cuantificación de la porosidad y de la presencia de óxidos. La caracterización microestructural de los recubrimientos se ha llevado a cabo mediante un microscopio óptico y un microscopio electrónico SEM, estudiando las diferentes fases presentes y la forma y distribución de las mismas. El estudio de las fases se ha realizado tanto por SEM-EDS, como por difracción de rayos X (DRX).

4.3.2.1 Preparación de probetas metalográficas.

Para la observación de la estructura y microestructura de los recubrimientos HVOF ha sido necesario realizar una preparación de las muestras a observar, que se ha llevado a cabo siguiendo toda una secuencia de operaciones consistentes en el corte, montaje, desbaste y pulido final de probetas metalográficas, siguiendo las especificaciones expuestas en la normativa ASTM E3-95 [AST95].

4.3.2.1.1 **Extracción de muestras.**

La extracción de muestras se ha realizado mediante la utilización de una tronzadora de disco marca STRUERS modelo LABOTOM-3”, dotada de un sistema de refrigeración continua y disco de corte de SiC.



Fig.4.12: Equipos de corte y encastado de muestras metalográficas: tronzadora manual de disco “Struers Labotom 3” (a) y prensa metalográfica “Labopress 3” (b).

El corte en sección transversal se ha efectuado con un ángulo de incidencia del disco de corte de 90° respecto a la superficie del recubrimiento, tal y como se puede

observar en la Fig.4.12. Los cortes se han realizado según el esquema de la Fig.4.13, que asegura el carácter compresivo de los esfuerzos generados sobre el recubrimiento, evitando que se produzcan posibles fenómenos de agrietamiento, fractura y/o desprendimiento [EVC07].

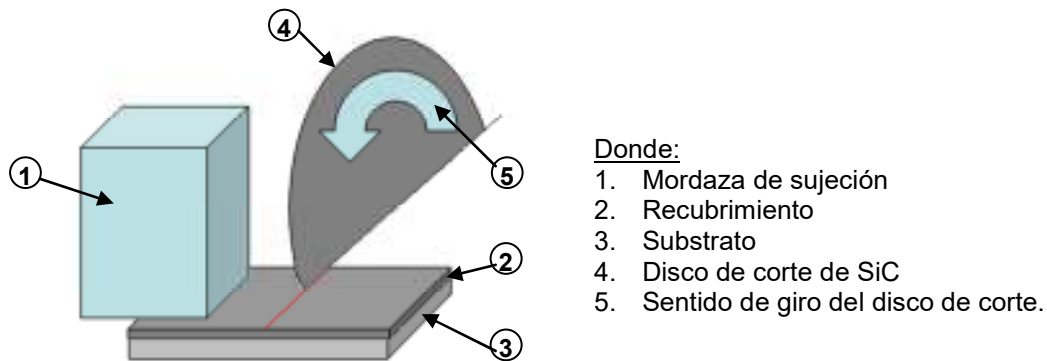


Fig.4.13: Esquema de corte frontal a compresión de los recubrimientos HVOF.

4.3.2.1.2 Encastado de probetas metalográficas.

El encastado de las muestras se ha realizado con el fin de dotarlas de las dimensiones idóneas para posibilitar y facilitar el pulido posterior, utilizando resina conductora en polvo tipo Bakelita (resina termoconformable). En el caso de los recubrimientos HVOF de este estudio, el montaje se ha realizado mediante la utilización de Bakelita marca "STRUERS" cargada con partículas de grafito, posibilitando la observación directa con microscopía SEM. Los parámetros de encastado de las probetas han comprendido un calentamiento de 150 °C durante un tiempo de 6 min a una presión constante de 20 KN, seguido de una etapa de enfriamiento continuo de 3 min. Previamente al encastado de las probetas, las muestras han sido limpiadas con agua destilada y alcohol y secadas adecuadamente, a fin de evitar problemas de adherencia de la resina al material. El encastado de las probetas metalográficas se ha realizado mediante una prensa metalográfica STRUERS modelo LABOPRES-3 (Fig.4.12b).

4.3.2.1.3 Desbaste metalográfico.

Tras el encastado de las probetas se ha procedido al desbaste de la superficie a analizar con una serie de hojas de esmeril o lija de SiC con abrasivos sucesivamente más finos. El proceso de desbaste se divide generalmente en 3 fases, denominadas como desbaste grosero, intermedio y final. Cada etapa de desbaste y pulido de probetas metalográficas debe realizarse cuidadosamente con el fin de obtener una superficie final exenta de rayas, conocido comúnmente como "acabado especular".

Las probetas se han sometido a un desbaste inicial con la ayuda de una pulidora de bandas, equipada con una banda de desbaste abrasivo de SiC de granulometría 80, (Fig.4.14a). El objetivo principal de esta etapa se ha centrado en la eliminación completa de la capa de material afectado por la operación de corte inicial. A pesar de que el corte de extracción de muestras se ha realizado a compresión y bajo refrigeración, el proceso de corte conlleva un daño inherente al material del recubrimiento más próximo al corte, que debe ser eliminado correctamente.

El desbaste intermedio se ha realizado con papeles abrasivos de SiC de diversa granulometría (180, 400 y 800), seguido de un desbaste final con granulometrías muy finas (1200 y 4000). A excepción del desbaste grosero, el resto de etapas de pulido se ha realizado mediante la utilización de una pulidora manual marca STRUERS modelo ROTOPOL-4, (Fig.4.14 b). Cada vez que se ha cambiado de papel de pulir se ha efectuado una operación de limpieza del plato y de la probeta, con el fin de evitar fenómenos de “contaminación cruzada” o contaminación por arrastre de residuos de pulido de un plato al siguiente. Las operaciones de limpieza agilizan el proceso de pulido y se aumentan su calidad, evitando y/o reduciendo la aparición de rayas.

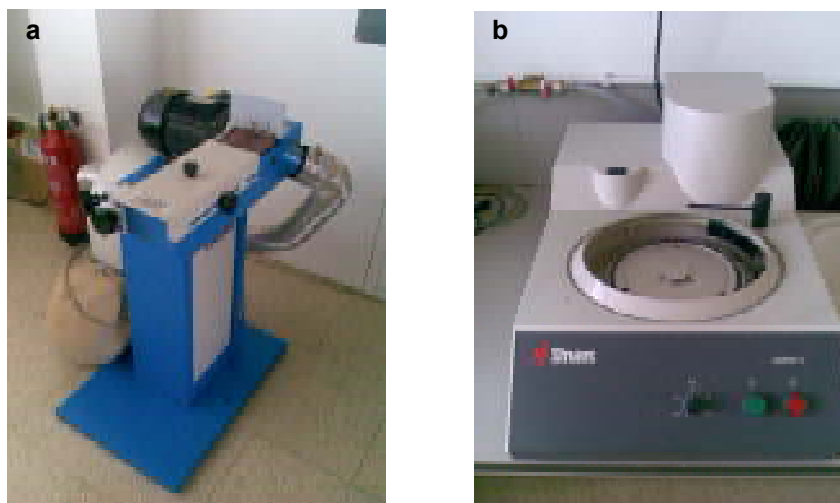


Fig.4.14: Equipos de desbaste y pulido metalográfico: a) Pulidora de bandas o desbastadora, b) Pulidora manual modelo STRUERS ROTOPOL-4.

4.3.2.1.4 Pulido metalográfico.

La última aproximación a la superficie plana pulida y libre de rayaduras se ha realizado mediante la realización de un pulido con abrasivos en suspensión, que se ha realizado sobre platos de pulir de paño húmedos. La selección del paño de pulido, así como del abrasivo en suspensión, dependen del material a pulir y del propósito del estudio metalográfico. El pulido final se ha realizado a mano, utilizando un plato de paño

marca STRUERS modelo DP-NAP y pasta de diamante de 1 μm de diámetro, una velocidad de giro de 250 rpm y lubricante de la marca “Struers”, asegurando en todo momento la aplicación de pulido a compresión sobre el recubrimiento. El pulido compresivo se ha realizado a 45° y a 90°, ver Fig.4. 15.

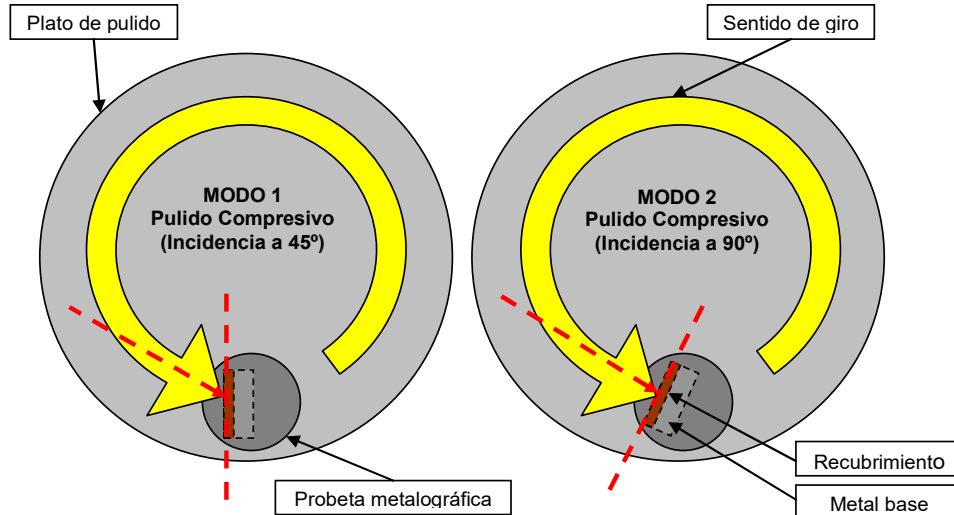


Fig.4. 15: Esquema operacional del pulido compresivo; a) Pulido a 45°, b) Pulido a 90°.

4.3.2.2 Análisis microestructural.

Las propiedades de los materiales están directamente condicionadas por su microestructura, que depende a su vez del proceso empleado en su fabricación. La determinación de la microestructura de los recubrimientos ha permitido analizar la influencia de los parámetros del proceso HVOF sobre sus propiedades. En Tabla 4.8 se indican los diferentes equipos empleados en esta tarea.

Tabla 4.8: Equipos utilizados para el análisis microestructural.

Tipo de análisis	Equipo
Microscopía óptica	LEICA MEF4M (Software LEICA)
Microscopía electrónica	JSM-5600 JEOL, EDS de Oxford (Software: Inca).
Difracción de rayos X	SIEMENS 500 S2

4.3.2.2.1 *Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

Para el estudio de las muestras se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 5600, que dispone de un detector JEOL de electrones secundarios así como de un detector OXFORD de electrones retro-dispersados Fig.4.16, con el cual se

logra diferenciar fases con diferencias de número atómico de 0,003, realizando la captura de imágenes digitales.



Fig.4.16: Microscopio electrónico de barrido SEM modelo JEOL-5600.

4.3.2.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X.

El microscopio SEM modelo JEOL 5600 utilizado dispone de un detector EDS modelo OXFORD dotado de un software de análisis INCA, mediante el cual se pueden realizar análisis comparativos y semi-cuantitativos de composición. La técnica EDS utiliza silicio dopado con litio como detector, refrigerado por nitrógeno líquido. Los fotones de rayos-x generan pares electrón/vacante, siendo el número de pares proporcional a la energía de los fotones. La utilización de un convertidor analógico/digital permite la representación numérica de los fotones absorbidos, que son clasificados en función de su energía por un analizador multicanal. El espectro entero cubre un intervalo de energía fotónica comprendido entre 1 KeV y 20 KeV, con una resolución próxima a 60eV, pudiendo ser grabado en algunos cientos de segundos. Como aplicaciones generales de la técnica EDS destacan; la posibilidad de elaborar mapas de distribución de elementos o "Mapping", la elaboración de perfiles de concentración, además de realizar análisis químicos cualitativos y semicuantitativos.

4.3.2.3 Análisis metalográfico cuantitativo.

Se realiza el análisis de las imágenes captadas mediante un microscopio óptico LEICA MEF4M dotado de una cámara de video LCD conectada a un PC. A estas imágenes se les realiza un tratamiento adecuado para obtener su correcto binarizado, para finalmente realizar el análisis de imagen mediante el Software LEICA Q500MW. El análisis de imagen es una técnica de estudio metalográfico cuantitativo que permite

determinar aspectos como el porcentaje de una fase, el tamaño y forma de grano y la fracción en volumen de segundas fases, así como la cuantificación de los defectos (porosidad), entre muchos otros parámetros [Kla99]. Ello puede proporcionar información de cómo afectan los parámetros de proyección, las fases presentes y la microestructura a las propiedades finales de los recubrimientos.

El análisis metalográfico cuantitativo mediante el software de análisis de imagen LEICA Q500MW, ha permitido analizar los siguientes aspectos de los recubrimientos:

- La cantidad y geometría de los defectos (básicamente de la porosidad).
- La presencia de grietas en el recubrimiento y en la interfase capa/substrato.
- La calidad de la interfase capa/substrato.
- El nivel de oxidación y la presencia de partículas infundidas.



Fig.4.17: Equipo microscópico de análisis de imagen LEICA.

4.3.2.3.1 Determinación de la porosidad de capa.

La determinación de los niveles de porosidad de los recubrimientos estudiados se ha efectuado mediante la utilización de un microscopio óptico LEICA MEF4M dotado del software de análisis de imagen LEICA Q500MW. Dicho programa, en modo de empleo en escala de grises, ha permitido la determinación de la porosidad de capa sobre micrografías SEM de secciones transversales de los recubrimientos. El contraste de grises entre el material del recubrimiento, partículas cerámicas de refuerzo (blanco) y fase matriz metálica (tonos grises) con respecto a la porosidad (negro), es suficiente como para permitir la discriminación entre ellas, posibilitando su detección y medición en las imágenes digitalizadas, [Mig95]. El nivel de porosidad determinado está expresado en porcentaje respecto el área de campo examinada. Las medidas se han efectuado a 500 aumentos (x500), sobre muestras montadas y pulidas según norma

ASTM E3-95 [AST95], realizando 10 mediciones de porosidad por muestra a fin de asegurar la obtención de un valor medio representativo.

4.3.3 Identificación de fases mediante Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es una herramienta muy extendida para el análisis de las fases cristalinas presentes en los materiales, que en el campo concreto de la proyección térmica se utiliza para la caracterización tanto de los polvos de aporte a proyectar como de los recubrimientos obtenidos. El método más conocido, dentro de la técnica DRX, es el método “Debye Scherer” que utiliza rayos X monocromáticos y muestras finas de polvo, cuyo principio básico consiste en la determinación del ángulo de difracción (2θ), que corresponde a la difracción de un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda λ sobre planos cristalográficos equidistantes (d_{hkl}) cumpliendo la ley de “Bragg”. El patrón de espaciado (d_{hkl}) puede atribuirse a una determinada fase mediante la utilización de unas tarjetas patrón internacionales conocida como “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” o (JCPDS).

Los rayos X se generan en el interior de un tubo con un anticátodo compuesto de molibdeno ($\lambda=0,07$ nm) o cobre ($\lambda=0,154$ nm). La fuente de radiación y su detector suelen colocarse sobre la circunferencia de un círculo en cuyo centro se encuentre la muestra analizada, geometría conocida como la disposición “Bragg-Brentano”. Como resultado de la utilización de la difracción de rayos X (DRX) se obtiene un difractograma y/o espectro de difracción, tal y como puede observarse en la Fig.4.18, donde en el eje de ordenadas se representa el ángulo variable 2θ y en eje de abscisas se representa la intensidad de difracción. El diagrama obtenido para el recubrimiento sobre un substrato puede exhibir dos efectos: la presencia de tensiones residuales en los recubrimientos como resultado del desplazamiento de los picos de difracción, y los picos correspondientes al substrato si el recubrimiento es de poco espesor. Los análisis DRX se han efectuado con un equipo marca SIEMENS modelo 500 S2, basado en una geometría Bragg-Brentano, de radio 215,5 mm, radiación $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda = 1,5418$ Å), potencia de 40 kV a 30 mA y ventana de divergencia de 1°. Se ha realizado con un barrido $\theta/2\theta$ de 10 a 130° 2θ , con un paso de 0.05° 2θ y un tiempo de medida de 5 s por paso. En la Fig.4.18 se muestra el espectro de difracción obtenido sobre el polvo de aporte, que permite observar las diferentes fases que presentan un ángulo de difracción característico y que es identificado por el software del equipo, que incorpora los patrones de las fichas de identificación de fases presentes en la base internacional de datos JCPDS.

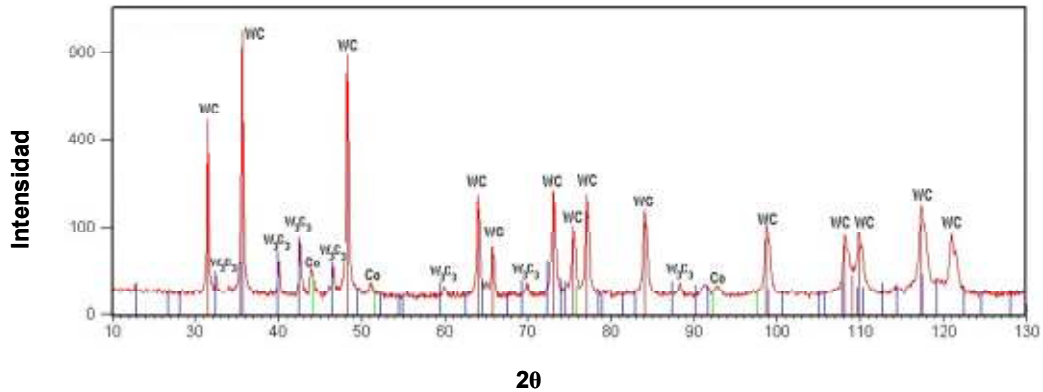


Fig.4.18: Espectro de difracción DRX del polvo de aporte utilizado “Woka 3655”.

Para el caso de los recubrimientos HVOF de este estudio, la técnica DRX aporta información sobre el grado de alteración térmica a nivel cristalino y de composición sufrido por el material proyectado con cada receta de proyección. En este sentido, en la última década se ha extendido a nivel científico e industrial el uso de un indicador semicuantitativo de la intensidad de descarbonación, denominado como “Índice de retención de carburo (I_{WC})”, que se calcula a partir de las proporciones relativas de los picos de máxima intensidad de las principales fases presentes en el espectro de difracción; (I_{WC} , $2\theta=35,6^\circ$), (I_{W_2C} , $2\theta=39,4^\circ$) y (I_W , $2\theta=41,6^\circ$), [BVC07].

$$I_{Ret.WC} = \frac{I_{WC}}{(I_{WC} + I_{W_2C} + I_W)} \quad \text{Ecuación 4. 1}$$

4.3.4 Caracterización mecánica.

4.3.4.1 Ensayos de dureza.

La determinación de la dureza de los recubrimientos ha consistido en la realización de ensayos de microdurezas siguiendo las especificaciones detalladas en la norma ASTM E384 [AST99], asegurando el cumplimiento de las especificaciones descritas en la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04]. A fin de obtener un valor de dureza media final representativo del material se han efectuado un mínimo de 20 ensayos diferentes para cada muestra analizada. La dureza mínima requerida para los recubrimientos base WC-CoCr, para su uso en aplicaciones aeronáuticas como alternativa a los recubrimientos tradicionales de cromo duro electrolítico [SRR01], debe ser superior a un cierto valor dependiendo del fabricante aeronáutico al que vayan destinados los componentes recubrimientos. El valor mínimo de dureza requerido por

el constructor aeronáutico AIRBUS, que están especificados en la normativa Messier-Duwy PCS-2560 [PCS04] de aplicación en esta tesis, es de 950 HV, mientras que el valor mínimo requerido por el constructor aeronáutico BOING, que están especificados en la normativa [Boe98], es de 900 HV.

La determinación de la dureza se ha efectuado mediante la utilización de un microdurómetro STRUERS PEDEMIN-5 (Fig.4.20) sobre las secciones transversales de los recubrimientos, que previamente han sido montadas en probetas de resina y preparada metalográficamente según la norma ASTM E-3 [AST95]. Las mediciones se han efectuado con una carga aplicada de 300 g, un tiempo de aplicación de 15 s, midiendo las diagonales de la huella Vickers con un objetivo de 400 aumentos (x400). Se han realizado un total de 25 medidas de microdurezas en cada muestra para la obtención de un valor medio representativo.

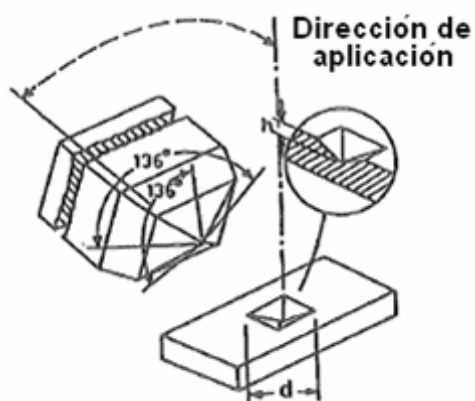


Fig.4.19: Geometría del indentador y huella de indentación del método Vickers, [HMa08].

El ensayo de dureza Vickers descrito en la norma ASTM 384-89 [AST99] emplea un diamante con forma de pirámide equilátera con ángulo diedro de 136° como cuerpo penetrador (Fig.4.19), que es presionado sobre el material bajo una determinada carga, definiéndose la dureza Vickers (HV) como el cociente de la carga, F expresada en N y el área superficial, A expresada en mm^2 , de la huella permanente dejada por el penetrador una vez retirada la carga aplicada. El área se determina a partir de la medición por microscopía óptica de las diagonales de la huella, calculándose la dureza mediante la expresión definida a continuación:

$$A = \frac{d^2}{2} \cdot \text{sen } 68^\circ \quad \text{Ecuación 4. 2}$$

$$HV = \frac{F}{A} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad \text{Ecuación 4. 3}$$

La dureza Vickers HV ha de considerarse como una dureza plástica ya que se determina a partir de la huella permanente o residual, es decir sobre la deformación plástica obtenida en la superficie del material después de retirar la carga aplicada, [Pic00]. La ecuación anterior supone que la huella permanente mantiene exactamente la misma geometría que la punta de penetrador “Vickers” que la ha creado.



Fig.4.20: Microdurómetro STRUERS Pedemin-5 utilizado para la determinación de durezas.

4.3.4.2 Ensayos de adherencia.

La adherencia es una propiedad crítica en los recubrimientos HVOF y es un indicador del grado de anclaje al sustrato, presentando valores típicos superiores a los 50 MPa, que varía en función del material proyectado y las condiciones de proyección. El estudio de la adherencia de los recubrimientos HVOF se ha llevado a cabo según las especificaciones descritas por la normativa aeronáutica PCS-2560. Para la evaluación de la adherencia de los recubrimientos se han utilizado dos tipos de ensayos: tensión adhesiva mediante ensayos de tracción y ensayos de flexión a tres puntos.

4.3.4.2.1 Ensayo de adherencia por flexión.

La determinación cualitativa de la adherencia a flexión de los recubrimientos se ha realizado según las especificaciones descritas por la normativa aeronáutica PCS-2560, que se ha realizado sobre probetas planas de acero descritas en la Tabla 4.7, sobre las cuales se han proyectado recubrimientos de 75 μm de espesor aproximado sobre una de sus caras. La evaluación de la adherencia se ha realizado mediante ensayo de flexión a tres puntos, ejercida por cilindros de apoyo de 13 mm de diámetro, con una velocidad de deformación de $10^0 \cdot \text{s}^{-1}$ y una curvatura final permanente de 90° , colocando la muestra con el punzón en contacto con la cara no recubierta. En la

Fig.4.21 puede observarse un esquema representativo del ensayo de flexión realizado, así como la galga usada para certificar el grado de deformación final requerido de 90°. Para la realización de los ensayos de flexión 3P fue necesario diseñar y fabricar una mordaza acorde a las especificaciones descritas en la normativa PCS-2560.

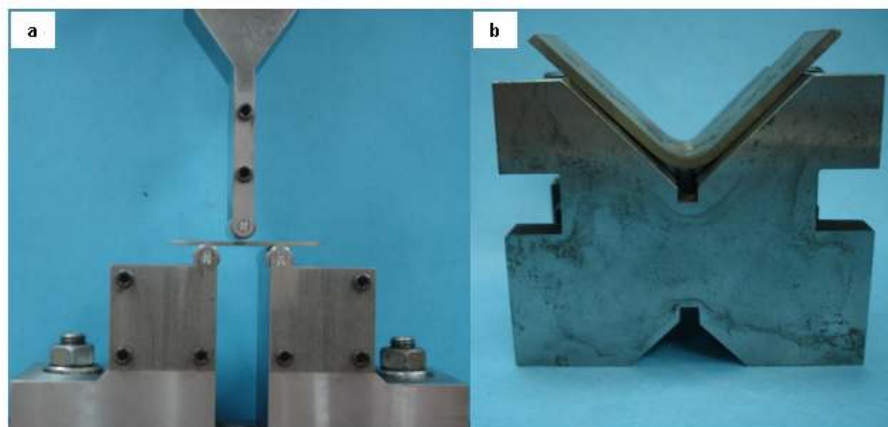


Fig.4.21: Esquema de realización de los ensayos de adherencia por flexión 3P: a) Disposición de la muestra, b) comprobación del ángulo final de curvatura.

En la Fig.4.22 pueden observarse dos probetas ensayadas representativas de los ensayos a flexión 3P, una correcta (Fig.4.22a) y otra con fuerte presencia de exfoliación, agrietamiento y desprendimiento del recubrimiento (Fig.4.22b).

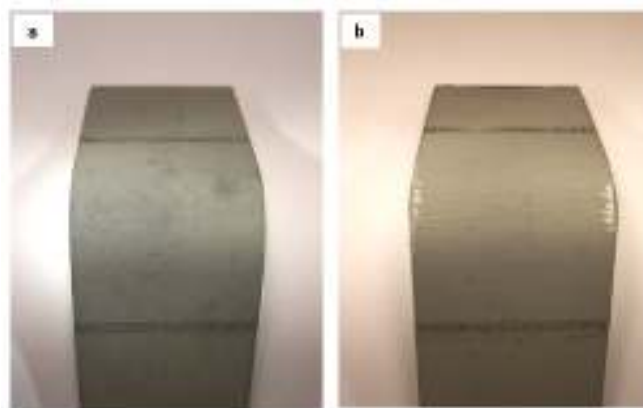
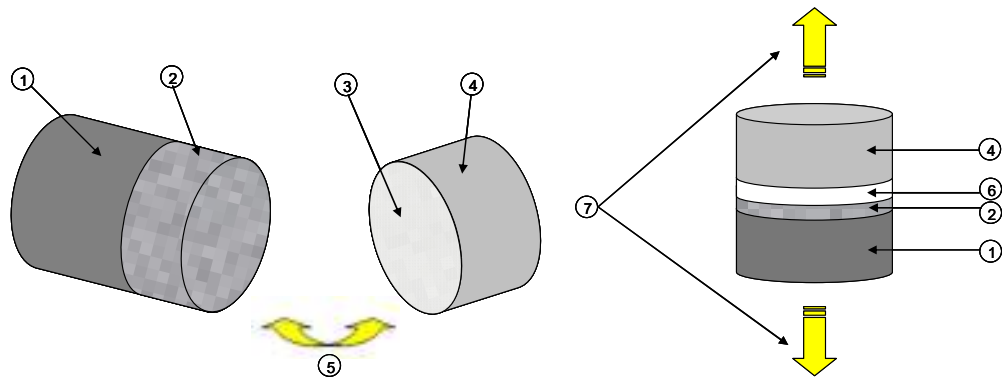


Fig.4.22: Probetas ensayadas a flexión 3P: a) Aspecto correcto, b) Aspecto defectuoso.

4.3.4.2.2 Ensayo de adherencia por tracción.

La determinación cuantitativa de la adherencia a tracción de los recubrimientos se ha realizado según las especificaciones detalladas en la norma ASTM E-633 [AST01], utilizando la tipología de las probetas tipo “B” especificado dentro de dicha norma. Las probetas recubiertas se adhieren a otras probetas sin recubrir o “contramuestras”, que

tienen un granallado equivalente al de las probetas recubiertas, ver Fig.4.23. El adhesivo utilizado para unir las muestras ha sido tipo epoxi de alta resistencia marca HTK modelo ULTRABOND-10, cuyo curado se ha efectuado en el interior de un horno de resistencias, durante un periodo de tiempo constante y comprobando en todo momento la temperatura de las muestras mediante un termopar de contacto tipo K.



Donde:

1. Probeta
2. Recubrimiento
3. Superficie granallada
4. Contra-probeta
5. Sentido de unión
6. Adhesivo (HTK-Ultrabond 100)
7. Dirección de Tracción.

Fig.4.23: Esquema de montaje y realización del ensayo de adherencia por tracción.

Mediante la utilización de un soporte de fijación mecánico, diseñado y fabricado específicamente para este estudio (Fig.4.24), se han asegurado tanto la correcta alineación de las muestras como la aplicación de una fuerza constante de 35N perpendicular a las caras pegadas durante el curado del adhesivo. Con la finalidad de obtener el valor de rotura del adhesivo se han realizado ensayos en blanco, utilizando dos probetas sin recubrir, chorreadas de modo similar a las muestras recubiertas, finalmente ensayadas a tracción.

El examen fractográfico posterior de la superficie de las muestras ensayadas permite determinar la causa de fallo, evaluando el tipo de rotura, que principalmente se presenta de cuatro formas distintas: cohesiva (rotura a través de las capas del recubrimiento), adhesiva (rotura a través de la intercara capa/substrato), mixta (rotura producida parcialmente a través de la intercara capa/substrato y parcialmente a través del adhesivo), y mediante rotura del adhesivo (rotura a través del adhesivo, sobre la interfase adhesivo/capa).



Fig.4.24: Mordaza de sujeción y curado de las muestras de adherencia.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos marca ZWICK modelo Z100/TL3S, equipada con una célula de carga de 10 kN de capacidad y provista de extensometría de contacto modelo Zwick 066550.02, ver Fig.4.25. La máquina está equipada con una cámara climática que permite la realización de ensayos desde -75 °C hasta 250 °C. Todos los ensayos se efectuaron con una velocidad de desplazamiento de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y con control de carga.



Fig.4.25: Máquina de tracción ZWICK Z10- TL3S utilizada para los ensayos de adherencia.

4.3.5 Caracterización tribológica.

La tribología es el campo de la ciencia y de la tecnología encargada del estudio del contacto entre superficies en movimiento relativo, lo que significa que se centra en el estudio de los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación [HMa08].

4.3.5.1 Rugosidad superficial.

Todas las superficies contienen irregularidades o asperezas de diferente longitud de onda que se superponen a la forma de la pieza, que definen su topografía y que se pueden dividir en tres categorías básicas: rugosidad, ondulación y error de forma,

[BEM89, ISO99, THO82]. La rugosidad está creada por valles y picos de amplitud variable y espaciado superior a las dimensiones moleculares, incluyendo: irregularidades de corto alcance como los defectos cristalinos, texturas superficiales inherentes tanto a los procesos de fabricación (mecanizado, rectificado) como a tratamientos de ingeniería de superficies (temple, recubrimientos, gravados ácidos o granallados), entre otros. La ondulación consiste en irregularidades de la superficie de espaciado superior a la rugosidad. El error de forma es una desviación grande de la forma nominal de la pieza. Las técnicas cuantitativas de medida de la rugosidad hacen uso de filtros de corrección de fase para separar la ondulación y los errores de forma de la rugosidad propiamente dicha (Fig.4. 26) generalmente de tipo Gaussiano, existiendo incluso normativas internacionales al respecto como la ISO-11562-96, [ISO963].

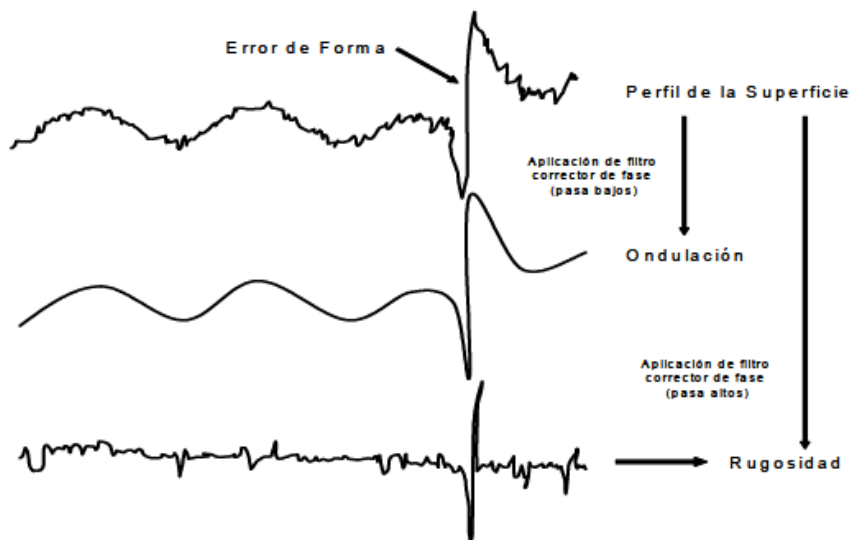


Fig.4. 26: Categorías topográficas; rugosidad, ondulación y error de forma, [CON04].

Las mediciones del perfil superficial tanto en dos dimensiones (2D) como en tres dimensiones (3D) permiten la descripción y cuantificación de la rugosidad superficial mediante métodos topográficos, existiendo diferentes normativas internacionales al respecto [ISO01, ISO97, ISO99]. Para ello, existen muchas técnicas de caracterización de la rugosidad que aparecen clasificadas en la norma UNE 82-302-92, [UNE92]. La gran variedad de metodologías existentes para la evaluación topográfica superficial, junto al hecho de que todas poseen ventajas e inconvenientes, hacen incluso aconsejable la utilización simultánea de dos o más técnicas diferentes con el fin de poder describir la superficie tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, [Sto94].

El análisis de la topografía superficial de los recubrimientos se ha realizado a dos niveles bien diferenciados: a un nivel más cualitativo mediante la utilización de

microscopía electrónica SEM, así como a nivel más cuantitativo mediante la utilización de perfilometría de contacto. La evaluación cualitativa de la rugosidad de los recubrimientos mediante SEM permite obtener una visión general de la topografía superficial; distribución, uniformidad, escala, configuración, así como la presencia de defectos y contaminantes. La evaluación cuantitativa de la rugosidad de los recubrimientos permite la determinación de parámetros numéricos y la comparación cuantitativa posterior entre recubrimientos, respecto a los parámetros de proyección y a las condiciones termocinéticas experimentadas con cada receta utilizada.

El principio de los rugosímetros de contacto, ampliamente descrito en la bibliografía [GAG86, ISO00, ISO96, MUM90], se basa en el desplazamiento de un palpador en forma de punta sobre la superficie a evaluar, efectuándose a velocidad constante y bajo la aplicación de una carga que asegure el contacto continuo del palpador con la superficie. Las oscilaciones verticales que experimenta el palpador durante su recorrido sobre la superficie a evaluar se transforman en una señal eléctrica que se amplifica antes de convertirse en información digital, visualizándose generalmente en forma de un perfil lineal bidimensional (2D) e incluso tridimensional (3D) [BJL00]. Las principales ventajas de esta técnica de caracterización topográfica radican en su amplio rango de medición, su gran aceptación y experiencia en múltiples sectores industriales además de estar estandarizadas por gran número de normativas, [ISO962, ISO963, ISO97]. No obstante, el método también presenta ciertas desventajas y/o limitaciones en cuanto a dos aspectos fundamentales, geometría y dureza del palpador; las dimensiones del palpador impiden el acceso a zonas superficiales profundas y estrechas, mientras que la aplicación de ciertos niveles de carga de contacto puede dañar la superficie de materiales blandos.

La rugosidad superficial de los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica es un indicador de gran relevancia, que aporta información sobre el estado de aplastamiento que han experimentado las partículas proyectadas al impactar sobre la superficie del sustrato recubierto. El nivel de aplastamiento está directamente relacionado con el grado de fusión del polvo de aporte, que depende básicamente del grado de calentamiento y de la velocidad de proyección de las partículas en el momento del impacto con el sustrato.

La evaluación de la rugosidad superficial de los recubrimientos estudiados se ha llevado a cabo en tres etapas consecutivas: la realización de una limpieza superficial previa, seguida de una observación cualitativa mediante microscopía SEM, para

finalmente cuantificar la rugosidad superficial mediante perfilometría/rugosimetría de contacto. Estas etapas han de permitir la obtención de resultados representativos y con el nivel de análisis deseado, tal y como recomiendan diversos autores [RBS99]. La rugosidad superficial de los recubrimientos proyectados se ha evaluado mediante la utilización de un Rugosímetro/Perfilómetro marca TAYLOR-HOBSON modelo “Talysurf plus” (Fig.4.27), capaz de generar 2000 medidas por milímetro de recorrido.



Fig.4.27: Rugosímetro-Perfilómetro TAYLOR-HOBSON, modelo “Talysurf plus”.

En general, los criterios de evaluación son de tipo vertical, siendo el parámetro R_a o rugosidad media el utilizado par evaluar el grado de rugosidad de los recubrimientos, que es la desviación media aritmética de la altura de la señal registrada sobre la línea central, ver Fig.4. 28.

- **Rugosidad media (R_a) (DIN 4768/1, DIN 4762/1 e ISO/DIS 4287/1).** Media aritmética de todas las distancias verticales absolutas desde el perfil de rugosidad hasta la línea media de referencia dentro una longitud (l_m).

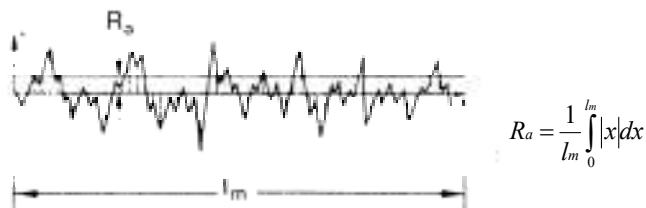


Fig.4. 28: Rugosidad media (R_a).

Las condiciones de ensayo para la evaluación de la rugosidad superficial de los recubrimientos se presentan de forma resumida en la Fig.4.29. Se han efectuado cinco medidas en la dirección longitudinal a la dirección de proyección del recubrimiento, dirección paralela ($\alpha=0^\circ$), además de cinco medidas en la dirección transversal a la dirección de proyección del recubrimiento, dirección perpendicular ($\alpha=90^\circ$), efectuando la media correspondiente de todos los valores determinados. Se ha utilizado una

longitud de medida de 8 mm, realizando las medidas en la zona homogénea de capa, tal y como se muestra en la Fig. 4.29.

Tabla 4.9: Parámetros de medición de rugosidad mediante rugosimetría/perfilometría.

Parámetro	Designación	Valor / unidad
Longitud de medida	L_M	0,8 mm
Nº longitudes de muestra	N_{LM}	10
Longitud de campo	L_C	10 mm
Longitud total de ensayo	L_T	(10 x 10)= 10mm
Pre-travel	---	0,8 m
Tipo de filtro	---	Gaussiano
Longitud de cut-off	λ_c	0,8 mm
Nº de medidas	N_M	(5 x 2)=10

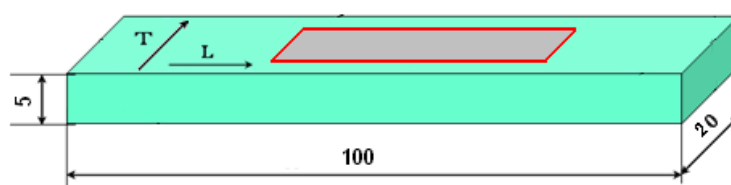


Fig.4.29: Esquema de la zona de realización de las medidas de rugosidad sobre las muestras.

4.3.5.2 Resistencia al desgaste.

Para el estudio de las propiedades tribológicas de los recubrimientos se han realizado ensayos de desgaste según norma ASTM G99-04 [AST042] y ASTM G115-04 [AST04], empleando un tribómetro Pin-on-disc de la empresa CSEM (Fig.4.30), cuyo esquema operacional aparece en la Fig.4.31. El equipo consiste en un brazo equilibrado y contrapesado, en el extremo del cual está fijado un portapin de acero que sustenta el pin a utilizar en el ensayo. La probeta está fijada a una mordaza-soporte que a su vez va roscada sobre un vástago motor con controlador de frecuencia que permite regular la velocidad de giro del conjunto soporte. La rugosidad superficial de los recubrimientos HVOF base WC-CoCr suele estar comprendida entre las 3 μm y 5 μm , que son excesivamente elevadas para su evaluación tribológica y que hacen necesarias operaciones previas de acondicionamiento superficial, siendo el rectificado con diamante el acabado más utilizado. Con el fin de igualar la rugosidad superficial inicial de todas las muestras a ensayar, los recubrimientos han sido pulidos con pasta de diamante hasta alcanzar un espesor de 75 μm y una $R_a \leq 0,02 \mu\text{m}$, que es equivalente al acabado por rectificado típico de estas aplicaciones tal y como especifica la normativa aeronáutica Messier-Dowty PCS-2560 [PCS04]. La preparación superficial de las probetas de desgaste se ha llevado a cabo según norma ASTM E3-95 [AST95].



Fig.4.30: Tribómetro Pin-on-Disk CSEM utilizado para la evaluación de evaluar el desgaste.

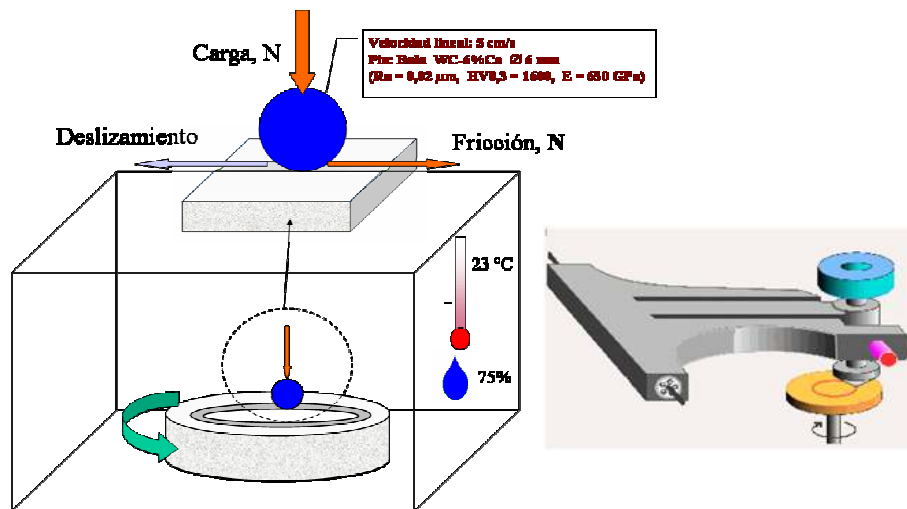


Fig.4.31: Esquema de funcionamiento del tribómetro Pin-on-disc.

En todos los ensayos se ha utilizado como par de fricción un pin esférico sinterizado de WC-6Co, de 6 mm \pm 1 μ m de diámetro, con un valor de dureza de 1600 HV y una ($R_a = 0,02 \mu\text{m}$), un módulo de Young de 630 GPa y un coeficiente de Poisson de 0,21. Todos los ensayos de desgaste se han realizado con una carga aplicada de 30 N, una velocidad lineal de 10 cm/s, durante $2,5 \cdot 10^5$ ciclos, a temperatura ambiente de 25° C y humedad relativa del 50%, para un radio de giro de 4 mm y sin lubricación. El equipo proporciona una lectura en tiempo real del coeficiente de fricción frente a la distancia recorrida. La determinación de la tensión de compresión se determina mediante la expresión presente en la ecuación 4.4 [Sar90].

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{3N}{2\pi a^2}$$

Ecuación 4. 4

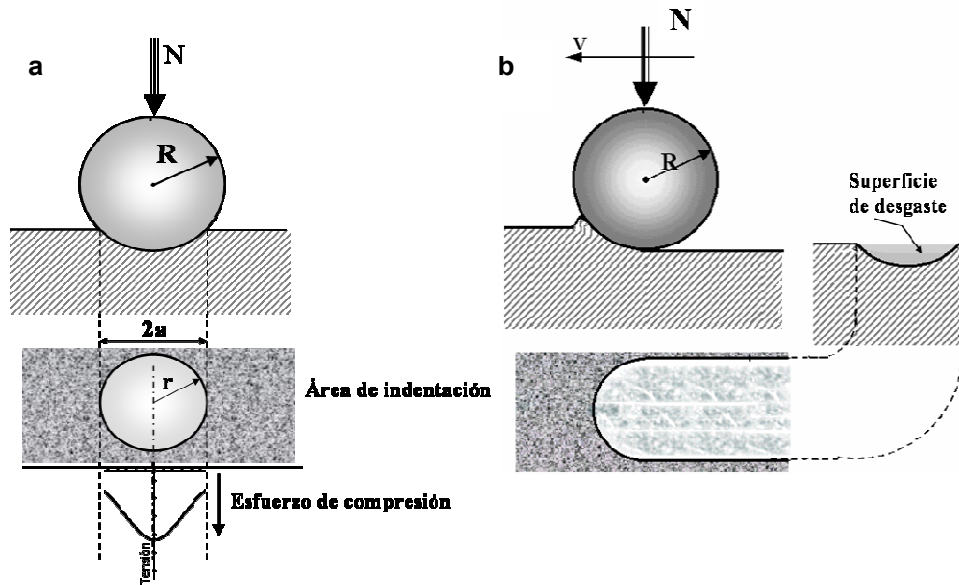


Fig.4.32: Esquema de la presión del pin sobre la superficie (a) y del canal de desgaste (b).

El cálculo del área de la sección del canal de desgaste resultante del ensayo Pin-on-disc, se ha realizado mediante un perfilómetro TAYLOR-HOBSON modelo "Talysurf plus", Fig.4.27. Se ha realizado un mínimo de 6 mediciones del perfil de cada canal de desgaste, realizadas transversalmente al canal y con una longitud de medida de 2 mm.

El volumen total de desgaste se ha obtenido multiplicando el valor medio del área de la sección del canal de desgaste por el perímetro de giro del ensayo [SSM03]. La relación entre el volumen de desgaste y la dureza del material queda expresada en la ecuación de "Archard" [Arc53], ecuación 4.5: donde (V) corresponde al volumen de desgaste, (w) es la carga normal, (S) es la distancia recorrida, (H) es la dureza del material y (K') corresponde a una constante denominada "coeficiente de desgaste".

$$V = K' \cdot \frac{w \cdot S}{H} \quad \text{Ecuación 4. 5}$$

El cálculo de la velocidad de desgaste de los recubrimientos estudiados se ha llevado a cabo mediante la utilización de la expresión de "Lancaster" [Lan67], desarrollada a partir de los estudios de Holm [Hol46] y Archard [Arc53], presente en la ecuación 4.6; donde (k) corresponde a la velocidad específica de desgaste, siendo equivalente al resultado de dividir (K'/H).

A nivel general, la velocidad específica de desgaste suele expresarse en $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [HMa08].

$$K = \frac{W}{F_n \cdot S}; K' = \frac{K'}{H} \quad \text{Ecuación 4. 6}$$

4.3.6 Evaluación de las tensiones residuales.

4.3.6.1 Concepto de tensiones residuales y métodos de determinación

Las tensiones residuales suelen definirse como aquellas tensiones que permanecen en un material cuando no se aplica ninguna fuerza externa, incluida la gravedad [Iri06]. Las tensiones residuales pueden dividirse en 2 grandes grupos: macro y micro tensiones, pudiendo hallarse ambos presentes al mismo tiempo [Sco03]. Las macrotensiones, que a menudo se denominan tensiones tipo I, varían dentro del material de la pieza a lo largo de una distancia mucho mayor que el tamaño de grano. Por el contrario, el origen de las microtensiones se debe buscar en diferencias en la microestructura del material.

A su vez estas tensiones suelen dividirse en 2 grupos; tipo II y tipo III. Las tensiones residuales tipo II varían en la escala de un grano, estando referidas a las tensiones intergranulares y son el resultado de diferentes efectos como de la presencia de elementos de aleación, la presencia de precipitados en materiales multifásicos, como por ejemplo en los aceros de endurecimiento por precipitación, o a la distribución de partículas de carburo en una matriz metálica, entre otras. Las tensiones residuales de tipo III corresponden a las tensiones generadas a nivel atómico, surgiendo dentro de un grano como consecuencia de la presencia de dislocaciones u otros defectos cristalinos como fronteras de fase, fronteras de partícula o fronteras entre lamelas (“splats”).

Prácticamente todos los procesos de fabricación introducen tensiones residuales en el componente, sea este metálico o no, con el consiguiente efecto sobre sus prestaciones en servicio, mejorándolas en el caso de que las tensiones sean de compresión o empeorándolas cuando las tensiones generadas sean de tracción, [CVo07, GDM06, GSR94, HTC94, MGS98, MSa03, MSG03, PWG95, SBr99, SGN04]. Además de afectar a la resistencia a fatiga, la presencia de tensiones residuales ejercen un efecto significativo sobre diferentes propiedades del material, tal y como se refleja en la Fig.4.33.

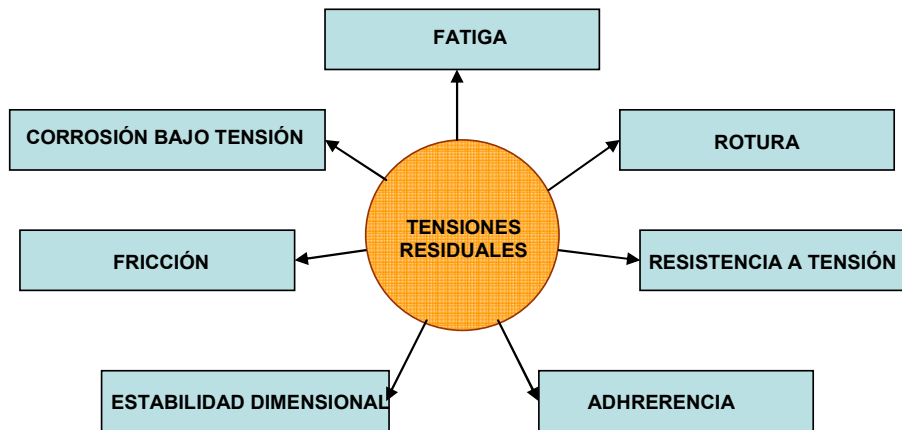


Fig.4.33: Efecto de las tensiones residuales sobre las propiedades de los materiales [THI02].

No es el objetivo de la presente tesis entrar a detallar los distintos métodos de medida de tensiones residuales, que si se ha realizado por otros autores en diferentes estudios publicados [Jlu05, LLF96, Paw05, THI02, TWr06, Wal01]. El objetivo de este apartado se centra en el método de deflexión “Almen” utilizado en esta tesis, para realizar una mera descripción de algunos de los métodos restantes. Las tensiones residuales en los recubrimientos de proyección térmica han recibido una atención considerable dentro de la literatura, [BGT00, CGi96, Kur98, LWr05, TWr06, TWS04], utilizando técnicas diferentes, todas con intrínsecas ventajas y desventajas, [THI02].

Las técnicas de medida de las tensiones residuales pueden dividirse en 3 categorías:

- Métodos basados en la medida de los parámetros de red cristalográfica mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones. Estas técnicas miden la deformación de capa, que está relacionada con la tensión, pero son técnicas caras y que requieren del conocimiento de las constantes físicas de la capa.
- Métodos basados en la medida de la curvatura experimentada por probetas, como el método Almen, que son simples pero basados en modelos numéricos con necesarias suposiciones para calcular las tensiones de capa y de sustrato.
- Técnicas de monitorización de cambios en la tensión del sustrato bajo la eliminación capa a capa del recubrimiento, que permiten la determinación de las variaciones de tensiones a través del espesor, pero implican un consumo elevado de tiempo para la preparación de las muestras y del uso de modelos numéricos para relacionar las tensiones del sustrato respecto a las de la capa.

4.3.6.2 Estado de tensiones de los recubrimientos HVOF

Uno de los aspectos más críticos en los recubrimientos destinados a aplicaciones aeronáuticas, radica en el nivel de tensiones residuales de los componentes

recubiertos. El estado final de tensiones del sistema sustrato/recubrimiento viene determinado por la superposición de tensiones de diferente naturaleza, aquellas inducidas durante el proceso de proyección térmica junto con las ya presentes en el sustrato antes de la proyección [AHa97, JNM11, LWr05]. El esquema presente en la Fig.4. 34 muestra los principales factores que influyen en la formación de tensiones residuales en los recubrimientos de proyección térmica [Aha97, JNM11].

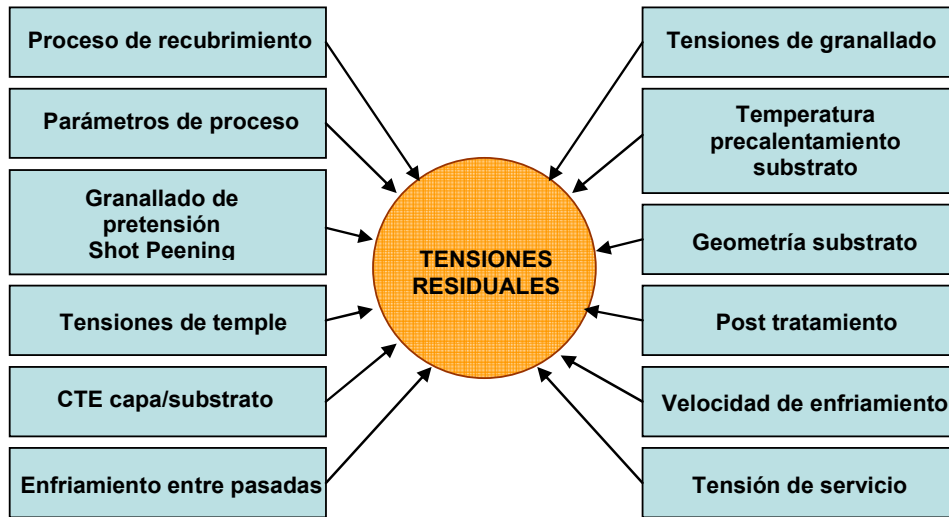


Fig.4. 34: Factores principales que afectan a la generación de tensiones residuales.

El estudio de las tensiones residuales presentes en recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica, fue llevado a cabo inicialmente sobre recubrimientos cerámicos proyectados por técnicas plasma. Para estos recubrimientos, las tensiones de temple y de enfriamiento ejercen un papel predominante en la determinación del valor neto final de las tensiones residuales, debido a la elevada temperatura y baja velocidad de las partículas proyectadas por el plasma y al largo desajuste entre los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento cerámico y del sustrato típicamente metálico [KMS98, MSa01], con lo cual, los recubrimientos obtenidos mediante proyección por plasma presentan tensiones típicamente de tracción. La falta de adherencia y el microagrietamiento del recubrimiento actúan como factores de reducción de las tensiones del recubrimiento mediante la disminución del valor del módulo elástico, disminuyendo drásticamente el comportamiento en servicio de los recubrimientos.

Por el contrario, en los procesos HVOF las tensiones de granallado ejercen el papel dominante en la determinación del valor neto de las tensiones residuales de los recubrimientos, debido a la mayor velocidad de las partículas proyectadas y a su menor temperatura comparadas con la proyección por plasma [Kur98]. Además, los

recubrimientos HVOF son típicamente metálicos o cermets con un mejor ajuste del coeficiente de expansión térmica (CTE) con respecto al sustrato. Los recubrimientos superficiales obtenidos mediante procesos HVOF presentan tensiones residuales de capa, que pueden ser de compresión o de tracción, que afectan drásticamente al rendimiento y a la resistencia a fractura de los materiales involucrados [SBr99].

Existen cinco tipos generales de tensiones introducidas por la proyección térmica:

- Tensiones de temple: generadas durante la solidificación de las lamelas o “splats”. Las lamelas o “Splat” generadas tras el impacto de cada partícula proyectada experimentan gradientes térmicos de enfriamiento del orden de 10^6 °C·s⁻¹ a 10^7 °C·s⁻¹ [MCL91, SBD06], que genera tensiones de tracción.
- Tensiones generadas por cada pasada de la pistola de proyección: que se generan por espesores excesivos de pasada, que generan gradientes térmicos entre la superficie y la intercara del recubrimiento suficientemente elevados como para generar tensiones. La relajación de estas tensiones provoca la formación de grietas en el interior del recubrimiento, que presentan una orientación típicamente perpendicular a la intercara capa/sustrato.
- Tensiones de solidificación: generadas en el recubrimiento y en el sustrato una vez proyectada cada capa y/o el recubrimiento durante la refrigeración posterior a la proyección del recubrimiento y del sustrato, produciéndose por la diferencia de CTE entre ambos materiales. A medida que las lamelas formadas se van solidificando experimentan un cierto grado de contracción volumétrica, al mismo tiempo que padecen fuertes contracciones, tanto entre las propias lamelas como del sustrato, generando elevados grados de tensiones residuales a tracción en cada una de las lamelas [SBr99].
- Tensiones de transformación de fases: generadas en la capa o en el sustrato por transformaciones de fase asociadas a cambios de densidad del material.
- Tensiones de granallado: generadas en el recubrimiento como resultado de los elevados niveles de energía cinética en el momento de impacto del material proyectado con el sustrato. El efecto mecánico de los sucesivos impactos origina elevados grados de deformación plástica y compactación, que generan fuertes campos de tensiones residuales de compresión en el recubrimiento.

Durante el proceso HVOF las partículas fundidas o parcialmente fundidas impactan a gran velocidad sobre la superficie del sustrato a recubrir o bien sobre las capas de recubrimiento previamente proyectadas. El impacto de las partículas produce grandes niveles de deformación sobre el material preexistente, que provocan los valores

típicamente compresivos de tensiones residuales de los recubrimientos [NSP01, TWS04], aunque algunos autores reporten valores a tracción [GRS94, PWG95]. La resultante final de tensiones residuales puede sumarse a las tensiones mecánicas de trabajo en frío (acritud), cuyo efecto conjunto puede dar lugar a pérdidas esporádicas de adherencia de capa, propiciando la aparición de poros, fisuras y otros defectos.

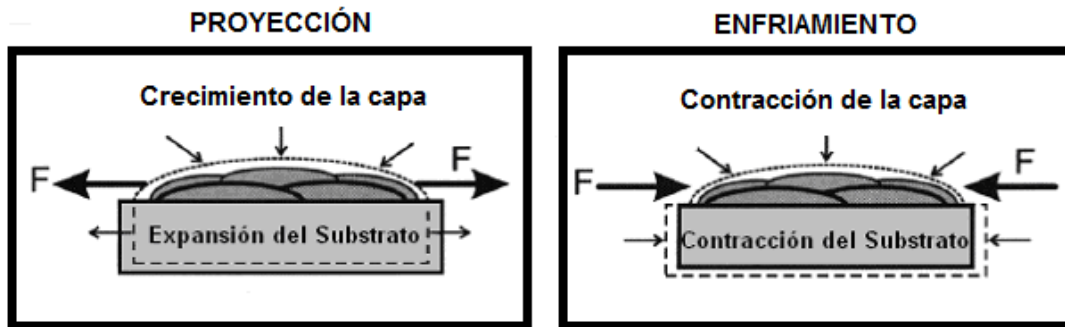


Fig.4.35: Tensiones residuales de los recubrimientos HVOF: a) de tracción durante la proyección; b) de compresión durante la solidificación.

Cuando se interrumpe o bien se finaliza la proyección, se generan tensiones de enfriamiento debido principalmente a la diferencia existente entre los CTE del sustrato y del recubrimiento. La naturaleza a compresión o a tracción del estado final de tensiones depende del valor relativo de estos coeficientes de expansión térmica; Si $\alpha_R > \alpha_S$ se generan tensiones de tracción en el recubrimiento, mientras que si $\alpha_R < \alpha_S$ se generan tensiones de compresión en el recubrimiento.

Aún y así, las tensiones de solidificación se imponen por encima de las tensiones de temple, quedando el estado final de tensiones residuales establecido según el siguiente criterio:

- $\alpha_C < \alpha_S$: el estado de tensiones en el recubrimiento podrá ser tanto de carácter compresivo como traccional.
- $\alpha_C \approx \alpha_S$: el estado de tensiones en el recubrimiento será traccional.
- $\alpha_C > \alpha_S$: el estado de tensiones en el recubrimiento será traccional.

La problemática reside en el hecho de que las tensiones residuales, en un primer momento, son atenuadas únicamente mediante la formación de microgrietas en el recubrimiento o bien mediante su desprendimiento. Ambos aspectos afectan drásticamente al rendimiento y a la resistencia a fractura, con mayor dramatismo en aquellos estados de tensiones a tracción [GDM06, SBr99, SGN04].

4.3.6.3 Granallado de pretensión (Shot Peening)

El ensayo Almen fue desarrollado y patentado por el Sr. John O. Almen, a principios de los años 1940, con el objetivo de proporcionar una explicación razonada del por qué se producía la mejora de las prestaciones en componentes de acero mediante la generación de una compresión superficial de las piezas [Alm43]. Se observó que la utilización de un granallado superficial de los componentes, pese a ofrecer un acabado rugoso comportaba la generación de un campo de tensiones compresivas que mejoraba el comportamiento a fatiga. En la década de los años 80 se presentó un análisis sobre las virtudes y defectos de escala de intensidades Almen [Fuc84].

El granallado de pretensión, conocido industrialmente como “shot peening”, es un caso particular dentro de la gama del granallado, mediante el cual se introducen campos de tensiones residuales superficiales y subsuperficiales de carácter compresivo en el material, exponiéndolo a un chorreado de partículas a alta velocidad y manteniendo controlados los parámetros durante operacionales el proceso. Durante el granallado de pretensión, además del efecto principal de introducir tensiones compresivas en el material con el objetivo de incrementar de la resistencia de la fatiga [KFM06, MGS98, TVo02], también se producen otros efectos secundarios tales como la limpieza o el aumento de la rugosidad superficiales, entre otros.

La acción del granallado genera una microestructura superficial constituida por granos metalográficos ensanchados, que producen a su vez dos efectos fundamentales:

- La compresión entre sí de los granos por efecto de ensanchamiento, que genera tensiones residuales de compresión paralelas a la superficie.
- La ocupación de los espacios intergranulares por el ensanchamiento de grano, que produce densificación e incremento de resistencia a la corrosión [CVo07].

No obstante, algunas referencias indican que niveles excesivos de granallado y consecuentemente de tensiones compresivas, no producen un aumento de las tensiones e incluso pueden conducir a disminuciones de resistencia a fatiga de los recubrimientos al aumentar la probabilidad de desprendimiento [MGS98, TVo02]. Las variables principales del proceso de granallado de pretensión o “shot peening” determinan tanto la efectividad como la eficiencia del proceso, quedando divididas a nivel general en tres grupos bien diferenciados; parámetros en función del componente tratado, parámetros energéticos del granallado y parámetros concernientes a las condiciones de contacto [Fat98].

A continuación se describen algunos de los parámetros principales de granallado:

- **Naturaleza de la granalla:** La naturaleza de las partículas determina en gran medida la eficiencia del proceso, ya que tanto el poder de arrancamiento como los valores de rugosidad y tensiones residuales generados, así como su tendencia a la fractura y a la inclusión en el sustrato dependerán principalmente de las propiedades mecánicas de la granalla utilizada [GIF90, LWW95, MKK01, OAS00, PMW00].
- **Tamaño de granalla.** El tamaño de granalla o diámetro equivalente de partícula, incide en la energía cinética adquirida y capacidad de deformación elástica y plástica en el instante del impacto, debiéndose de seleccionar el menor tamaño de partícula esférica que produzca la intensidad deseada, lo que aumenta la rapidez, cobertura y eficiencia del proceso.
- **Dureza de la granalla.** No influye en la intensidad del proceso siempre que la dureza de la partícula sea mayor que la dureza de la superficie, debiéndose de seleccionar una partícula cuya dureza sea sólo algo superior a la del sustrato.
- **Velocidad de impacto.** El aumento de la velocidad de la partícula aumenta su energía cinética y por consiguiente también la intensidad del granallado, pero también produce un aumento del porcentaje de fractura de partícula.
- **Intensidad del proceso.** La intensidad del proceso se mide mediante el ensayo normalizado ALMEN, que se basa en la curvatura (deflexión) experimentada por una lámina normalizada sometida al impacto del flujo de partículas. Al someter una cara de una chapa relativamente delgada al flujo de partículas, se produce un efecto mecánico de martilleado sobre la superficie, con el consiguiente ensanchamiento por compresión de los granos metalográficos del material. La curvatura generada en la chapa granallada es función de la intensidad del granallado aplicado, por lo que la intensidad del granallado se mide en base a la altura del arco generado en condiciones normalizadas. Suponiendo una densidad máxima de impactos conocida como "saturación", la intensidad dependerá de la velocidad, tamaño y dureza de la partícula proyectada, así como del ángulo y distancia de proyección de la misma. La menor intensidad capaz de producir los efectos deseados será la más eficiente y la que comportará un menor coste económico. La profundidad de la zona que adquiere las tensiones de compresión depende de la intensidad del proceso y de la dureza del material tratado.
- **Factor de cobertura.** Es un indicador del grado de tratamiento del área de impacto que alcanza la saturación para valores próximos al 100%. El granallado

excesivo no produce el aumento de las tensiones de compresión, sino su reducción por efecto de la eliminación del material deformado [CVo07, Tek02].

- **Ángulo de proyección.** Es el ángulo formado entre la superficie y la dirección del flujo de partículas, que a medida que se reduce de 90° disminuye la intensidad de granallado. En el caso de que se utilicen granallas de gran dureza, como el corindón (Al_2O_3), deben emplearse ángulos comprendidos entre los 45 y los 60° a fin de evitar la incrustación de partículas en superficie [Esp06].
- **Distancia de proyección.** Se define como aquella distancia que recorre la granalla desde la boquilla de propulsión hasta la superficie tratada, cuyo aumento provoca la disminución tanto de la intensidad del proceso como de la velocidad de impacto de las partículas.

4.3.6.4 Evaluación de las tensiones residuales mediante ensayos ALMEN.

El ensayo Almen es el método normalizado de medición de la intensidad de granallado resumido en la norma SAE-J442A [SAE08], que se mide en base al rango de intensidad (N, A y C) que difieren en el espesor de la probeta, ver Fig.4.36. El instrumento de medición consta de un reloj comparador graduado en milésimas de pulgada (0.025 mm) con una base perpendicular a la barra de medición con 4 tuercas de apoyo formando un plano en el cual se apoyará la probeta a medir. Dicha probeta se curva durante el proceso de granallado y se mide la altura de la combinación de curvatura longitudinal y transversal sobre la cara no granallada.

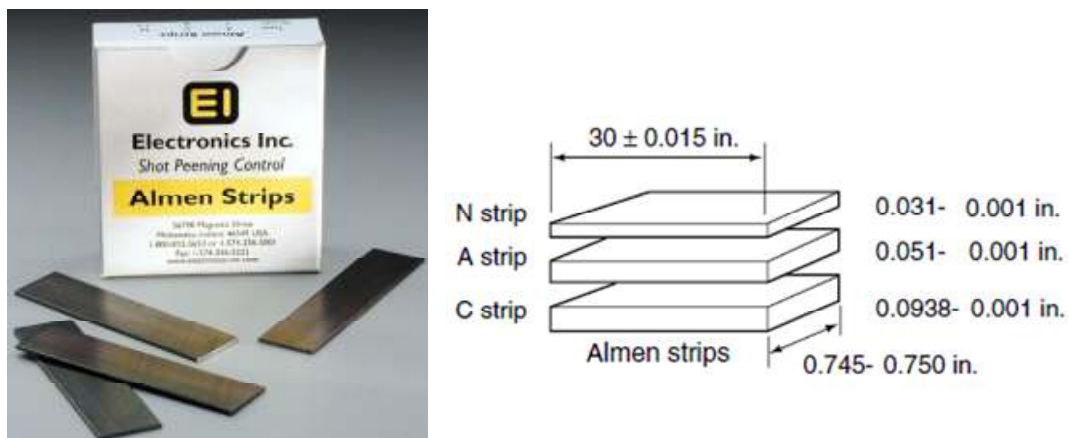


Fig.4.36: Probetas Almen para la medida de intensidad de granallado.

En la práctica, se recomienda proceder según las siguientes etapas:

- Exponer la superficie de la probeta al flujo de partículas en las condiciones normales de trabajo, midiendo el tiempo de exposición.

- Sacar la probeta de la base de sujeción y medir mediante el comparador Almen la altura de la curvatura (deflexión), previa puesta a 0 del instrumento.
- Utilizando distintos tiempos de exposición repetir las mediciones para determinar la denominada curva de saturación (Fig.4.37).
- El punto ideal de granallado o de saturación (PS) se determina cuando usando el doble de tiempo de exposición el incremento de arco no supera el 10%.

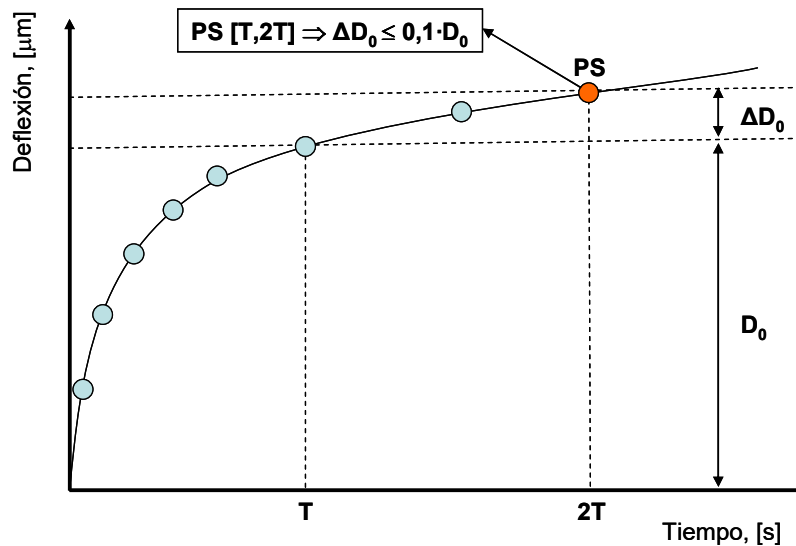


Fig.4.37: Curva de saturación tipo correspondiente a un ensayo ALMEN.

La adaptación del ensayo ALMEN para su utilización en procesos de proyección térmica HVOF fue introducida por el investigador Knight [KSm93], utilizándose posteriormente por diversos autores [Bra95, LNG06, LUY97, MKW92, SLo04]. Este proceso se basa en el esquema de la Fig.4.38, donde el valor de la curvatura debido a las tensiones residuales inducidas por el recubrimiento HVOF se obtiene, teniendo en cuenta la curvatura previa debida al proceso de preparación superficial, y la curvatura obtenida por el efecto de la transferencia de calor de la llama de combustión. La fórmula relaciona geoméricamente la curvatura de la probeta Almen con la deflexión producida por el granallado y/o recubrimiento. El efecto de la llama es de relajación de tensiones de compresión y, según aumentan las pasadas de la llama sin polvo, más disminuye la curvatura debida al granallado de pretensión.

Existe un convenio de signos para definir el carácter de las tensiones residuales en función de la deflexión de las probetas Almen, donde las curvaturas positivas o convexas indican tensiones de compresión, mientras que las curvaturas negativas o cóncavas son indicativas de tensiones de tracción. La normativa aeronáutica PCS-

2560 [PCS04], asigna el método ALMEN como idóneo para la medición in-situ del grado de tensiones residuales de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

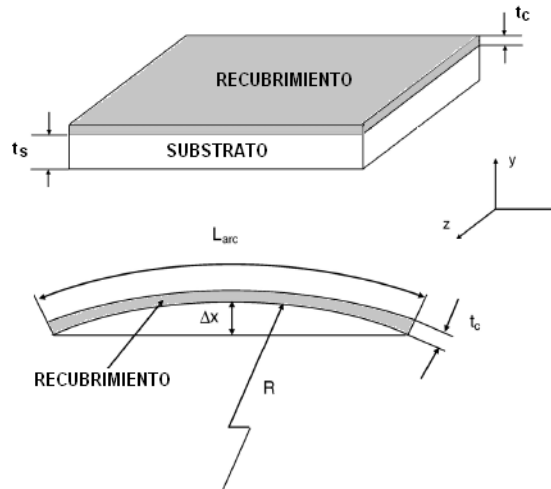


Fig.4.38: Relación geométrica entre el radio de curvatura y la deflexión Almen [YAr07].

Las tensiones residuales de los recubrimientos HVOF han sido evaluadas mediante la preparación y posterior recubrimiento de probetas Almen tipo “N”, en las mismas condiciones de proyección que los componentes finales. La altura del arco de curvatura de las probetas ha sido medida dos veces; una primera medida efectuada después de realizar el granallado de pretensión y, una segunda medida efectuada después de la aplicación del recubrimiento.

La primera medida y la subsiguiente aplicación del recubrimiento se efectuarán con la cara convexa de la probeta Almen una vez granallada en la posición superior, y la segunda medida sobre la probeta ya recubierta en posición superior. La medida del cambio de flexión experimentado por las probetas Almen como resultado de la aplicación del recubrimiento vendrá determinada por la diferencia entre las dos lecturas de arco, la segunda medida menos la primera. Si el signo de la diferencia es positivo es indicativo de la presencia de las deseables tensiones residuales compresivas en el recubrimiento.

Ambas superficies, tanto la superficie a recubrir como la cara opuesta, han sido granalladas para minimizar la curvatura inicial de las probetas por debajo de 0,002 pulgadas o 51 μm de altura de arco. La probeta se ha sujetado en la dirección transversal mediante 4 tuercas durante la proyección del recubrimiento, localizadas tal y como especifican las normas AMS-S13165 [AMS97], SAE J442 [SAE08] y SAE AMS 2432 [SAE10]. Los soportes de fijación para las probetas del ensayo de curvatura son

bloques de acero, con unas dimensiones de 76 mm x 38 mm x 20 mm y con cuatro tornillos de fijación, tal y como define la norma SAE J442 [SAE08], Fig.4.39.



Fig.4.39: Soporte de fijación para el ensayo de curvatura ALMEN.

Los valores aceptables de altura de arco de curvatura para probetas Almen tipo “N” deberán ser positivos, que implica una naturaleza compresiva de las tensiones, estando siempre comprendidos entre 75 μm y 305 μm para recubrimientos de 125 μm de espesor, tal y como especifican las normas aeronáuticas [Ams99, Ams97]. Las probetas utilizadas para los ensayos de curvatura son las descritas como “ALMEN tipo N”, que han sido suministradas por la empresa MPA (“Materias Primas Abrasivas S.L.”), con un espesor de 0,79 mm, una longitud de 79 mm y una anchura de 19 mm., con una planitud “standard” de 0,001 pulgadas.

La medida de la curvatura del ensayo ALMEN ha sido efectuada con un medidor analógico ALMEN modelo TSP-3 fabricado por la empresa MPA, con una precisión de 0,0001 pulgadas (Fig.4.40). Se han efectuado ensayos Almen por triplicado para cada condición de proyección, con el fin de obtener tanto un valor medio final representativo como posibilitar el análisis estadístico de los valores.



Fig.4.40: Medidor analógico Almen TSP-3.

El granallado se ha llevado a cabo en una granalladora de la empresa MPA (Materias Primas Abrasivas S.A.), que dispone de una boquilla de carburo de boro (Tetrabor®) de 8 mm de diámetro, de un sistema de filtrado y cribado de polvo así como de una cabina de proyección homologada. Las principales características y/o propiedades de la granalla utilizada quedan reflejadas en la Tabla 4.10. La composición química de las partículas abrasivas utilizadas en el proceso de “shot peening” aparece en la Tabla 4.11, de acuerdo con la información suministrada por el propio fabricante.

Tabla 4.10: Características principales de la granalla de corindón utilizada.

Material	Peso específico g·cm ⁻³	Densidad aparente g·cm ⁻³	Dureza Mohs	Dureza kN·mm ⁻²
Corindón blanco	3,98	1,95 a 1,80	9	21

Tabla 4.11: Composición química de la granalla.

Material	Elementos en % en peso			
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
Corindón blanco EKW	99,60	0,05	0,05	0,30

Para la obtención de valores de tensión concretos o incluso los posibles gradientes de tensiones existentes en los recubrimientos, es necesaria la utilización de modelos matemáticos [Gao06]. Estos métodos fueron introducidos por primera vez por el Dr. Stoney [Sto09], siendo desarrollados posteriormente por otros autores como Kuroda, Clyne, Gill y Tsui entre otros [GCI90, GCI94, Gil91, KCI91, KFK88, KFK90, TCI97]. Para transformar la deflexión experimental resultado del ensayo ALMEN en valores de tensión residual se pueden utilizar diferentes modelos o expresiones matemáticas, siendo la expresión de Stoney [Sto09] la más utilizada para la determinación de la tensión residual global del recubrimiento.

La expresión de STONEY (ecuación 4.7) ofrece un valor global de tensión residual en el recubrimiento sin depender del módulo de Young, sino en función del radio de curvatura Almen (R) [Sto09]:

$$\sigma_{global} = \frac{E_s \cdot H^2}{6 \cdot R \cdot h} \quad \text{Ecuación 4. 7}$$

$$\text{Intervalo de validez: } (e_r \leq 0.1 \times e_s)$$

Donde:

- Es: Módulo de Young del sustrato.
 H: Espesor del sustrato.
 h: Espesor del recubrimiento.
 R: Radio de curvatura ALMEN (m).

Las propiedades físicas del material sustrato, utilizadas para el cálculo del estado tensional de los recubrimientos mediante la aplicación de los diferentes métodos matemáticos ya comentados, se indican en la tabla 4.11.

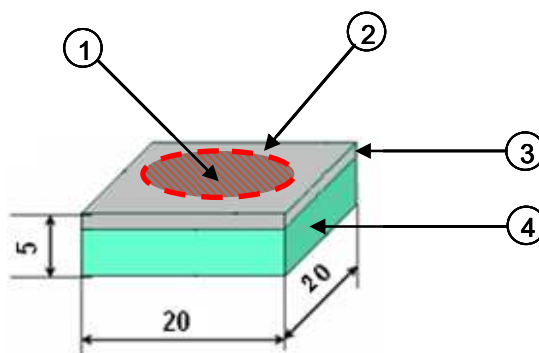
Tabla 4.11: Propiedades físicas y mecánicas del acero utilizado en los ensayos ALMEN.

Material	E / GPa	μ	CTE / (ppm/°C)	$\sigma_{0.2}$	Hv
SAE 1070	206	0,3	12,7	330	223

4.3.7 Evaluación de la resistencia a la corrosión.

4.3.7.1 Preparación de muestras.

La realización de ensayos de corrosión electroquímica requiere de etapas previas de preparación de muestras, orientadas a cumplir con las especificaciones de las normas ASTM G5-87 [AST87], así como a homogeneizar las condiciones de ensayo de las muestras. En la imagen de la Fig.4.41 se muestra un esquema de las muestras utilizadas para los ensayos de corrosión, con unas dimensiones aproximadas de 20mm x 20mm x 5mm, posibilitando la realización de los ensayos electroquímicos bajo área constante de ensayo de 1 cm² y 75 μ m de espesor de recubrimiento.



Donde:

1. Área de ensayo ($\approx 1\text{cm}^2$)
2. Límite del área de ensayo
3. Recubrimiento
4. Substrato

Fig.4.41: Plano esquemático de las probetas utilizadas para los ensayos de corrosión.

La extracción de muestras se ha llevado a cabo mediante una tronzadora manual refrigerada, extrayendo las muestras de la zona homogénea del recubrimiento

Fig.4.29. Todos los recubrimientos ensayados han sido pulidos hasta alcanzar un valor de Ra no superior a 0,02 μm [BGL08, BLG06], que es la Ra equivalente al rectificado final utilizado en aplicaciones aeronáuticas, simulando de esta manera las condiciones reales de servicio además de igualar la superficie real expuesta.

Para evitar la influencia del espesor de capa sobre los resultados de los ensayos de corrosión, todos los recubrimientos han sido primeramente desbastados y finalmente pulidos hasta alcanzar un espesor final uniforme de 75 $\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ [CHK06, GFD02]. Este espesor es equivalente al espesor final utilizado en aplicaciones aeronáuticas, más concretamente sobre trenes de aterrizaje, simulando de esta manera las condiciones reales de servicio de los recubrimientos estudiados.

Paralelamente a la homogeneización de la rugosidad y espesor de todos los recubrimientos a ensayar, el desbaste y pulido superficial de los recubrimientos elimina completamente la presencia de la típica capa superficial fuertemente oxidada de este tipo de recubrimientos, evitando de esta manera su posible influencia en los resultados de corrosión [BLB08].

Una vez efectuadas las operaciones de desbaste y pulido, se ha realizado un baño de desengrasado con ultrasonidos en etanol y acetona, seguido de un soplado con aire comprimido a temperatura ambiente, inmediatamente tras el cual se ha procedido a realizar los ensayos electroquímicos. Para evitar la contaminación del medio de trabajo, tanto las muestras como los electrodos empleados se limpiaron con agua destilada y se secaron con aire comprimido antes de sumergirlos en el electrolito.

4.3.7.2 Procedimientos electroquímicos.

4.3.7.2.1 Medio y condiciones de ensayo.

Los ensayos potenciodinámicos de polarización se han realizado mediante la inmersión de las muestras en una disolución de HCl 0,1M a una temperatura ambiente constante aproximada de 25 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Se ha utilizado una celda tipo "Tahiti" con una capacidad de 500 cm^3 , tal y como puede observarse en la Fig.4.42.

Se ha utilizado un electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodo de referencia, que presenta un potencial de +0,241 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno a 37 $^{\circ}$ C [Uhl53]. Los ensayos se han realizado en medios aireados, es decir sin burbujear nitrógeno. La distribución uniforme de corriente se ha garantizado

mediante la utilización de un contraelectrodo de platino, insertado dentro de la celda en una posición axial (Fig.4.42).

Todos los ensayos de corrosión se han realizado utilizando la misma celda de corrosión y los mismos electrodos de referencia, bajo una cantidad de disolución constante de 400 mm³ no reciclada, todo ello con la finalidad de homogeneizar las condiciones de ensayo así como de impedir la posible introducción de variables no controladas en el ensayo.



Fig.4.42: Celda de corrosión tipo "TAHITI" y disposición de los electrodos de referencia.

4.3.7.2.2 Curvas de polarización.

Se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámicas de los recubrimientos estudiados siguiendo la norma ASTM G5 [AST87], mediante el sistema de medida esquematizado en la Fig.4.43. Este ensayo se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico variable entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contraelectrodo.

La imposición del potencial eléctrico, así como la medida de la corriente que circula, se realizaron mediante un potencióstato "PRINCETON Applied Research modelo VMP3", en las condiciones y medio indicado en el apartado anterior (Fig.4.44), utilizando la configuración clásica de tres electrodos: electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia.

Las curvas de polarización se obtuvieron tras un tiempo de estabilización del potencial de circuito abierto (ECA) de 55 min, tras lo cual se realizó un barrido de potencial desde $-0,6 \cdot V_{ECS}$ hasta $-0,5 \cdot V_{ECS}$ con respecto al ECA, con una rampa de 0,166 mV/s. Estos ensayos permiten determinar el potencial (E_{corr}) y la intensidad de corrosión (I_{corr}), ésta última mediante el cálculo de las pendientes de Tafel a partir de las curvas de polarización obtenidas, además de determinar el potencial de picadura (E_{pic}) si existe y la estabilidad de la capa pasiva [ASM92].

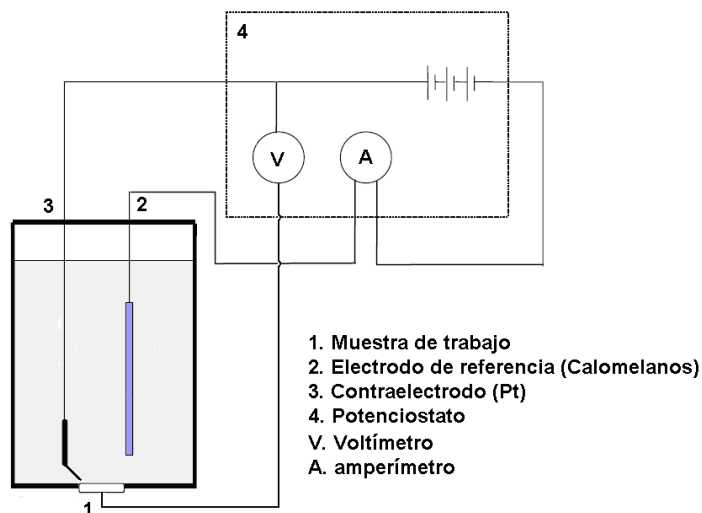


Fig.4.43: Esquema eléctrico de un ensayo de polarización [Rup07].



Fig.4.44: Potencióstato PRINCETON modelo VMP3.

Para el trazado de las curvas de polarización se procede de la siguiente forma [Bai05]: para la rama anódica se aplican potenciales cada vez mayores al material y se registran las correspondientes respuestas del sistema en intensidad. De igual manera, para el trazado de la rama catódica se imponen potenciales inferiores a los de corrosión y se registran datos de intensidad catódica, tal como se muestra en la (Fig.4.45a).

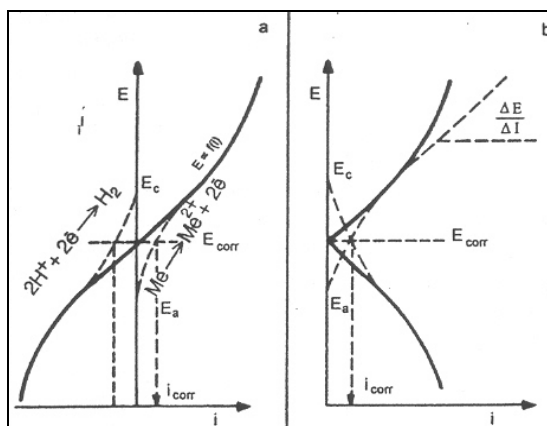


Fig.4.45: Representación de las curvas potencial-corriente para fenómenos de corrosión en los que solo participan factores de polarización por activación: (a) curva experimental por trazo continuo; en trazo discontinuo, las curvas correspondientes a los procesos anódico y catódico, y (b) diagrama de Evans (trazado discontinuo) [Ote97].

Siguiendo el procedimiento propuesto por [Eva81], para visualizar mejor gráficamente los valores de E_{corr} y de i_{corr} se puede abatir la curva catódica sobre el eje positivo de intensidades (Fig.4.45b). Las curvas obtenidas no se ajustan exactamente al proceso de corrosión, teniendo en cuenta que se ha sacado el sistema del equilibrio. Los procesos teóricos se ajustarían a un trazado como el mostrado con líneas discontinuas en la Fig.4.45 b.

4.3.8 Caracterización termocinética.

El creciente e incesante aumento en los últimos años de los requerimientos de calidad exigidos a los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica, requieren de métodos fiables de monitorización y optimización de los procesos de proyección [FSB01, MSV07].

La microestructura de los recubrimientos depende principalmente de las características de las partículas proyectadas en el momento del impacto con el sustrato, razón de la creciente importancia de los sistemas de diagnóstico termocinéticos en tiempo real "in-flight" en las últimas décadas [DMV05, FNP01, FPW01, FSB01, MSV07]. El análisis termocinético se ha llevado a cabo con el equipo "Accuraspray G3-L" (Tecnar, St. Bruno, Canadá), equipado con un software "Spraysentry TM" (Fig.4.46), capaz de proporcionar medidas de intensidad, posición y geometría del haz de proyección, así como de proporcionar medidas de T_p y V_p en el interior de la llama.



Fig.4.46: Equipo ACCURASPRAY-G3 utilizado para la caracterización termocinética.

Los dos aspectos fundamentales que se han estudiado con la ayuda del equipo Accuraspray han sido la T_p y la V_p de las partículas de polvo durante la proyección:

- La T_p se ha determinado mediante la utilización de un pirómetro de infrarrojos.
- La V_p se ha determinado mediante la correlación de dos medidas de intensidad de señal generadas por sendos detectores de fibra óptica monocromática.

El sistema de diagnosis Accuraspray-G3 proporciona directamente valores medios representativos de las características en vuelo de las partículas proyectadas, mediciones efectuadas en un volumen de medida de aproximadamente $3 \times 25 \text{ mm}^3$ [MVS07] Fig.4. 47. El captador del sensor Accuraspray-G3 visualiza el flujo de partículas proyectadas en dos puntos distintos, separados aproximadamente 3 mm y situados a lo largo del haz de proyección (2).

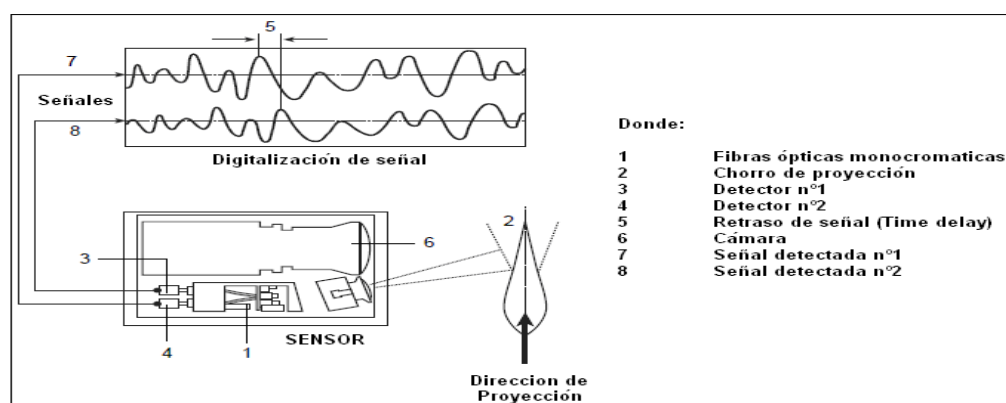


Fig.4. 47: Esquema de disposición del sistema Accuraspray-G3.

La señal proporcionada por el sensor (3) padece un retraso en el tiempo, ya que ésta proviene de las mismas partículas medidas por el sensor (4), colocado 3 mm antes. Cada sensor proporciona una señal al captador correspondiente, que posteriormente

las envía a sus respectivos detectores de señal (7 y 8). Una vez digitalizadas y representadas gráficamente las señales puede calcularse con gran exactitud el retraso de señal, medido en segundos, que permite junto con la ya conocida separación de los puntos de medida, calcular la velocidad de las partículas.

Las medidas termocinéticas se han efectuado sobre todas las recetas de proyección utilizadas en esta tesis siguiendo en todo momento los siguientes criterios:

- El encendido de la pistola se ha efectuado de forma manual.
- Las medidas se han realizado tras la estabilización de la llama, aproximadamente 1 min después del correcto encendido de la pistola.
- El tiempo de medida no ha sido inferior a 1 min en ningún caso.
- Los estudios se han llevado a cabo consecutivamente y en condiciones de servicio óptimas; cámara de combustión y barrels nuevos para cada pistola utilizada, evitando errores inducidos por el uso de componentes desgastados.
- Las condiciones de alimentación de polvo de aporte para cada pistola se han mantenido constantes en todo momento y para todas las recetas estudiadas.
- La distancia de medida para cada pistola se ha mantenido constante en todo momento, igualándose a la distancia de proyección intermedia de cada pistola.
- Se han efectuado tres medidas termocinéticas para cada receta de proyección estudiada con el fin de obtener una media final representativa.

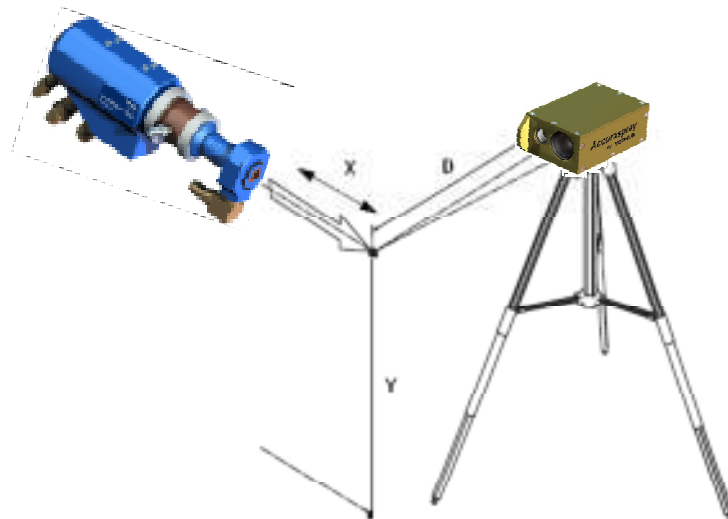


Fig.4.48: Esquema de posicionamiento del sensor Accura para las medidas termocinéticas.

En el esquema presente en la Fig.4.48 puede observarse la colocación del equipo de medida Accuraspray-G3 respecto a la pistola de proyección. La distancia de medida (D), distancia entre el sensor “*Accura spray*” respecto del centro del haz de proyección, se ha mantenido constante para todos los ensayos con un valor de 200 mm. La altura del sensor Accura (Y) se ha ajustado hasta centrarse en el centro del haz de proyección, manteniéndose constante para todos los ensayos con un valor de 85 mm. La distancia de proyección (X) se ha mantenido constante para cada pistola y configuración estudiada; 260 mm para la pistola DJH 2600, 250 mm para la pistola WokaJet 400 ST y de 300 mm para la pistola WokaJet 400 STD.

4.3.9 Análisis estadístico de resultados.

La realización del estudio ha comportado un análisis estadístico individual de todos los resultados obtenidos en cada una de las propiedades y parámetros evaluados, así como un análisis estadístico conjunto en el que se han analizado las posibles relaciones y/o dependencias entre los diferentes parámetros y las diversas propiedades evaluadas. El estudio estadístico se ha realizado mediante la utilización del software de análisis estadístico MINITAB.

La primera etapa realizada dentro del análisis estadístico ha consistido en analizar, para cada propiedad y variable evaluada en el estudio, la existencia o no de una distribución normal de resultados. Dicha etapa ha consistido en la realización de un test denominado como “test de normalidad” sobre cada variable y/o parámetro. El test de normalidad se ha realizado sobre la “hipótesis” de partida de que no existe una distribución normal “gausiana” de resultados, utilizando para ello un valor de confianza del 95%.

En función del resultado del test de normalidad y, específicamente del valor de probabilidad (p) obtenido en dicho test, se procedió a realizar un tipo u otro de análisis estadístico. El esquema lógico seguido para la realización del estudio estadístico de resultados puede observarse en la Fig.4. 49.

A continuación se describe el tipo de análisis estadístico realizado en función del resultado obtenido en el test preliminar de normalidad:

- Cuando el test de normalidad ha mostrado valores de probabilidad $p \leq 0,05$ se ha confirmado una distribución normal de resultados, con lo que se ha procedido a la realización de un test estadístico ANOVA de tipo paramétrico.

- Por el contrario, cuando el test de normalidad ha mostrado valores de probabilidad $p > 0,05$ se ha descartado una distribución normal de resultados, con lo que se ha procedido a la realización de un test estadístico KRUSTALL-WALLIS de tipo no paramétrico.

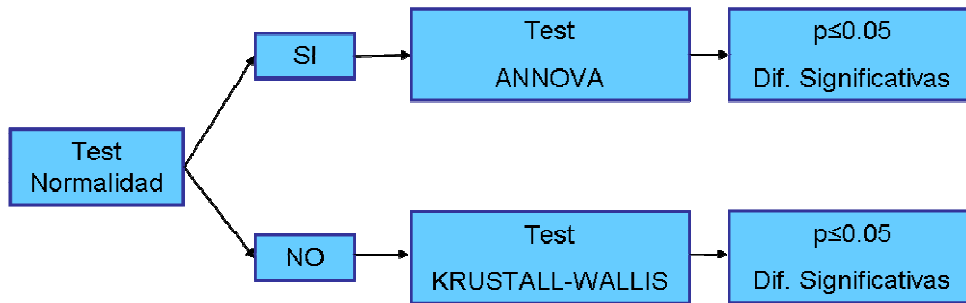


Fig.4. 49: Esquema lógico seguido para la realización del estudio estadístico de resultados.

Además del estudio estadístico individualizado sobre cada variable y propiedad estudiada, también se ha realizado un estudio estadístico conjunto para cada pistola evaluada. El análisis estadístico de resultados de cada una de las tres pistolas HVOF evaluadas en este estudio, se ha realizado en cuatro niveles bien diferenciados, que aparecen descritos de forma esquemática en la imagen de la Fig.4. 50. A continuación se describen las diferentes etapas del análisis estadístico realizado, que se muestran de forma enumerada y respetando el orden secuencial seguido en el estudio:

1. La primera etapa del estudio estadístico ha consistido en el análisis del efecto de los parámetros de proyección de las pistolas HVOF (caudales de gases, caudal de combustible y distancia de proyección) sobre las variables termocinéticas del polvo de aporte proyectado (V_p y T_p).
2. La segunda etapa del estudio estadístico ha consistido en el análisis del efecto de las variables termocinéticas del polvo de aporte proyectado (V_p y T_p) sobre las diferentes propiedades evaluadas de los recubrimientos generados.
3. La tercera etapa del estudio estadístico ha consistido en el análisis del efecto de los parámetros de proyección de las pistolas HVOF (caudales de gases y combustibles y distancias de proyección) sobre las propiedades de los recubrimientos generados.
4. La cuarta etapa del estudio estadístico ha consistido en el análisis de los efectos y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos generados.

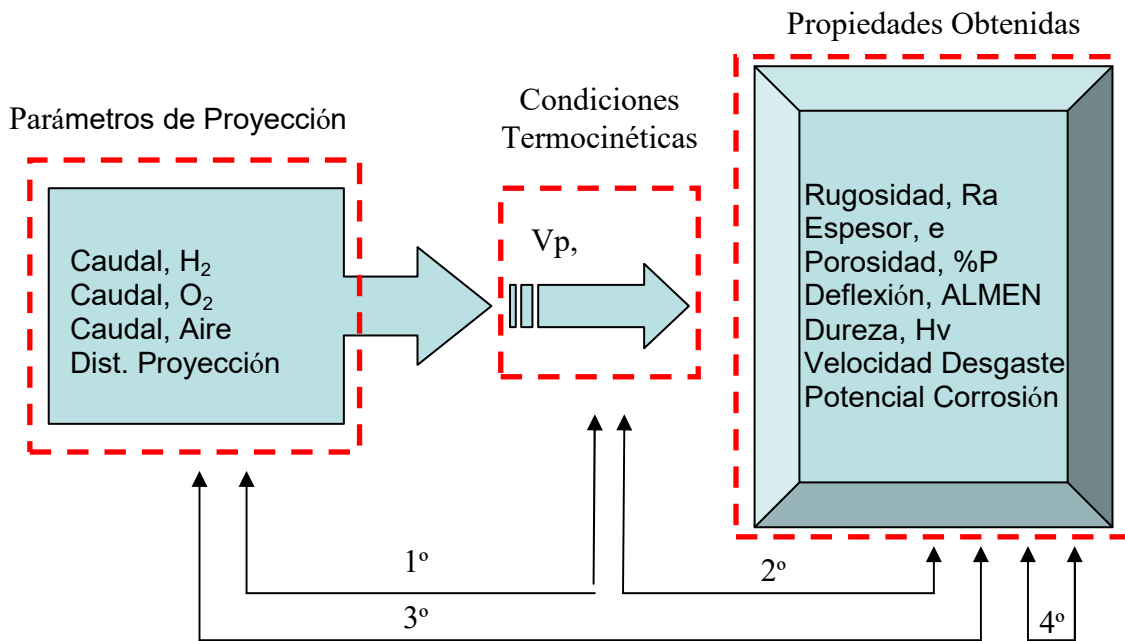


Fig.4. 50: Esquema general del proceso HVOF con detalle de los 4 niveles de análisis estadístico realizado para cada pistola HVOF evaluada.

El análisis del efecto y/o dependencia entre las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos ha permitido determinar la existencia o no de efectos significativos entre las diferentes propiedades, así como establecer un orden de importancia/efecto en función del grado/nivel de dependencia. La herramienta estadística utilizada para la realización del estudio de dependencia entre variables y propiedades se ha llevado a cabo mediante los diagramas de efecto, comúnmente conocidos como “diagramas de paretto”.

Este análisis se ha llevado a cabo en cuatro niveles bien diferenciados, dividiendo las propiedades evaluadas en cuatro grupos (ordenes), tal y como aparece descrito en la imagen presente en la Fig.4. 51 y, que se describen a continuación:

- El primer nivel ha consistido en dos propiedades, más concretamente en la rugosidad y el espesor, que dependerían directamente de las condiciones termocinéticas experimentadas por el polvo de aporte proyectado, que a su vez son fruto de los parámetros de proyección “receta” utilizados para la obtención de cada recubrimiento.
- El segundo nivel ha consistido en otras dos propiedades, más concretamente en la porosidad y la deflexión Almen, que además de depender de las propiedades de primer orden también dependerían de las condiciones termocinéticas experimentadas por el polvo de aporte proyectado fruto de los

parámetros de proyección “receta” utilizados para la obtención de cada recubrimiento.

- El tercer nivel ha consistido en la dureza como única propiedad, que además de depender de las propiedades de primer y segundo orden también dependería de las condiciones termocinéticas experimentadas por el polvo de aporte proyectado fruto de los parámetros de proyección “receta” utilizados para la obtención de cada recubrimiento.
- El cuarto y último nivel ha consistido en dos propiedades, más concretamente en la velocidad de desgaste y el potencial de corrosión de los recubrimientos, que además de depender del resto de propiedades también dependería de las condiciones termocinéticas experimentadas por el polvo de aporte proyectado, que a su vez son fruto de los parámetros de proyección “receta” utilizados para la obtención de cada recubrimiento.

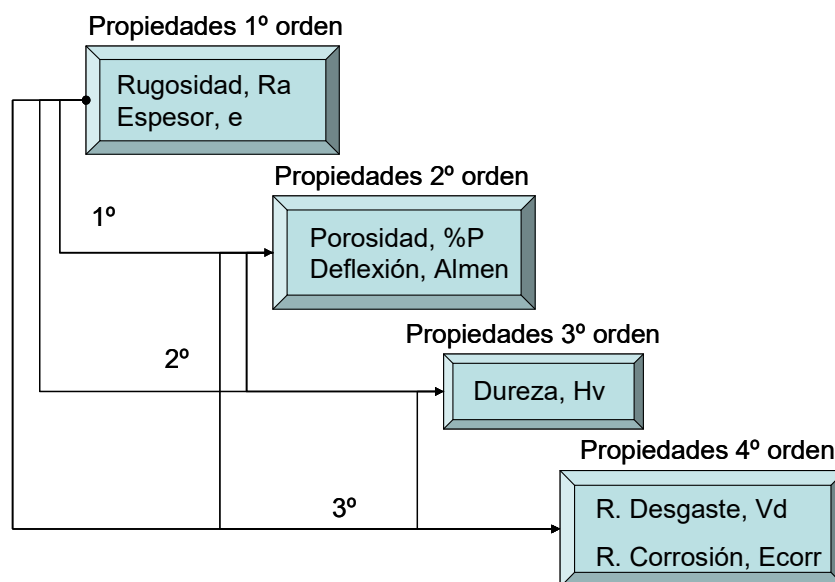


Fig.4. 51: Esquema del análisis estadístico realizado del efecto entre propiedades.

Finalmente, también se ha realizado un estudio estadístico general y comparativo entre las tres pistolas HVOF evaluadas en este estudio, en el que se ha analizado la existencia de posibles diferencias estadísticas en cuanto a propiedades entre las tres pistolas HVOF estudiadas. En esta etapa del estudio se han comparado las tres poblaciones enteras de recetas de proyección utilizadas en las respectivas pistolas HVOF, realizando un test previo de normalidad para asegurar una distribución normal de resultados dentro de cada pistola para posteriormente analizar la existencia o no de diferencias estadísticamente significativas entre ellas mediante la utilización en paralelo de dos test estadísticos de tipo paramétrico; FISHER y BONFERRONI.

Ambos test han utilizado un nivel de confianza del 95%, aceptando la existencia de diferencias estadísticamente significativas de propiedades en función de la pistola HVOF utilizada en aquellos casos en que ambas hayan obtenido valores de probabilidad ($p < 0,05$).

Capítulo 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN TERMOCINÉTICA

5.1.	Introducción.	142
5.2.	Pistola WokaJet 400 (STD)	142
5.2.1.	Introducción a la combustión de la pistola WokaJet 400 (STD).	143
5.2.1.1.	Combustión del queroseno.	144
5.2.1.2.	Evaluación de la densidad del queroseno utilizado.	146
5.2.1.3.	Consideraciones iniciales para los cálculos de combustión.	147
5.2.2.	Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 (STD).	150
5.2.2.1.	Efecto de caudal de combustible líquido sobre Vp y Tp.	151
5.2.2.2.	Efecto del caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	152
5.2.2.3.	Efecto del FTC sobre Vp y Tp.	154
5.2.2.4.	Efecto del Ce sobre Vp y Tp bajo FTC constante.	155
5.2.2.5.	Efecto de la distancia de proyección sobre Vp y Tp.	156
5.2.2.6.	Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet STD.	159
5.3.	Pistola WokaJet 400 (Small-Target)	159
5.3.1.	Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target).	161
5.3.1.1.	Efecto de caudal de combustible sobre Vp y Tp.	161
5.3.1.2.	Efecto del caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	163
5.3.1.3.	Efecto del FTC sobre Vp y Tp.	165
5.3.1.4.	Efecto de los gases y Ce sobre Vp y Tp, para un FTC constante.	166
5.3.1.5.	Efecto de la Dp sobre Vp y Tp.	167
5.3.1.6.	Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet ST.	169
5.4.	Pistola DJH 2600 DJM	170
5.4.1.	Consideraciones termocinéticas de la pistola DJH-2600-DJM.	170
5.4.2.	Evaluación termocinética de la Pistola DJH 2600DJM.	172
5.4.2.1.	Efecto de caudal de H ₂ sobre Vp y Tp.	172
5.4.2.2.	Efecto de caudal de O ₂ sobre Vp y Tp.	173
5.4.2.3.	Efecto de caudal de Aire sobre Vp y Tp.	174
5.4.2.4.	Efecto del FTC bajo Ce y caudal de aire constantes.	175
5.4.2.5.	Efecto del Ce bajo FTC y caudal de aire constantes.	176
5.4.2.6.	Efecto de Dp sobre Vp y Tp.	177
5.4.2.7.	Análisis estadístico termocinético de la pistola DJH-2600.	179
5.4.3.	Análisis comparativo de resultados termocinéticos.	180

5.1. Introducción.

A continuación se presentan los resultados experimentales fruto de la caracterización termocinética llevada a cabo con las tres pistolas evaluadas en esta tesis Fig. 5.1.



Fig. 5.1: Etapa de análisis de resultados del diagrama de flujo experimental

La presentación de los resultados experimentales resultantes del estudio termocinético se ha estructurado en tres bloques principales, en función del tipo de pistola HVOF y/o de la configuración interna de combustión utilizada, quedando de la siguiente forma:

- Pistola WokaJet 400 con configuración Standard (STD)
- Pistola WokaJet 400 con configuración Small-Target (ST)
- Pistola DJH2600.

Dentro de cada bloque de resultados experimentales, divididos en los subapartados correspondientes, aparecerán detallados los valores finales representativos de cada una de los diferentes parámetros termocinéticos evaluados.

5.2. Pistola WokaJet 400 (STD).

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes al estudio termocinético efectuado sobre las diferentes recetas de proyección utilizadas con la pistola de combustible líquido "WokaJet 400" con la configuración de combustión Standard "STD".

5.2.1. Introducción a la combustión de la pistola WokaJet 400 (STD).

En las refinerías, el petróleo crudo se separa en fracciones de destilación con base a los diferentes puntos de ebullición, donde a través de procesos de “craqueo” térmico y catalítico se rompen las moléculas grandes a fin de convertir los alcanos de cadena lineal en moléculas de cadena ramificada, más deseables, ver Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tipo de combustible en función del punto de ebullición.

Fracción	nº átomos C	T ebullición / °C	Utilización
Mezcla gaseosa	1 a 4	< 20	Combustible de propano, Gas LP y gas en cilindros.
Gasolina	5 a 12	30 a 200	Combustibles para motores
Queroseno	12 a 18	180 a 350	Combustible para aviación, hornos y turbo reacción.
Lubricantes	> 18	> 350	Lubricantes, material para craqueo
Parafina	> 20	Sólidos de bajo punto de fusión.	Velas, papel encerado
Asfalto	> 40	Residuo viscoso	Pavimento, alquitrán, revestimiento.

Actualmente existen tres tipos y/o gamas esenciales de combustibles convencionales para motores a reacción; el denominado “*Kerosene type*”, el “*High-flash kerosene*” y el denominado como “*Broad cut*”. La mayoría de las compañías internacionales de aviación civil utilizan el queroseno tipo “Jet A-1”, mientras que en el campo de la aviación militar se utilizan combustibles muy parecidos al “Jet A-1”, pero incluyendo diferentes aditivos; recibiendo la denominación “TRO” en Francia, la denominación “AVTUR” en el Reino Unido (UK) y la denominación “JP-8” en Estados Unidos (EEUU).

Todos los combustibles para motores de reacción deben de cumplir una serie de especificaciones generales en cuanto a sus propiedades físicas. Aquellas establecidas para el tipo Jet A-1 fueron incorporadas en el año 1994 en la norma conocida como (AFQRJOS) “Fuel Quality Requirement for Jointly Operated Systems” [AFQ02]. Entre las propiedades unidas a la calidad de la combustión, los requerimientos de las especificaciones hacen especial énfasis en la volatilidad, viscosidad y punto de congelación, densidad, valor de calentamiento, punto de humo y factor de luminosidad, contenido de aromáticos, y estabilidad térmica del combustible tal y como se refleja en la normativa internacional ASTM D-1655 [AST55].

Los requerimientos exigidos por las especificaciones de la (AFQRJOS) [AFQ02] para el combustible “Jet A-1” están basados en los requerimientos más restrictivos de las diferentes normativas internacionales vigentes, de entre las cuales destacan las siguientes:

- ASTM D1655: Standard Specification D-1655–04a for Aviation Turbine Fuels "Jet A-1." Vigente en (EEUU) [AST55].
- DEF-STAN 91-91: British Ministry of Defence Standard for Jet A-1 fuels: vigente en (UK) [Bri11].
- GOST 10227-86 : Standard for Soviet Union and East European jet fuels, TS-1 y RT (kerosene type fuels): Vigente en RUSIA y en la Europa del este [GOS86].
- NATO Code F-35, IATA Guidance Material (Kerosine Type) [NAT97].

La combustión que tiene lugar en los motores de turbo-reacción actuales se caracteriza por la posible formación de hollín, cuya presencia debe de ser minimizada por diversas razones;

- El hollín es perjudicial dado que los depósitos de carbón y las pérdidas de calor radiante pueden generar puntos calientes en la cámara de combustión.
- Las emisiones de hollín de los motores a reacción afectan a la química atmosférica a elevadas altitudes.
- El hollín favorece la detección por radar de la aviación militar.

Los combustibles con elevados contenidos de aromáticos, especialmente los poliaromáticos, producen más hollín, razón por la cual se limita el contenido total de aromáticos (de 22 y 25% en volumen) y de naftaleno (3% en volumen).

5.2.1.1. Combustión del queroseno.

El estudio de la combustión del queroseno líquido empleado en la proyección HVOF en este estudio se basa en el queroseno de aviación "Kerosene Type Jet-A1". El queroseno de aviación tipo Jet-A1 es una mezcla compleja de alcanos (50 % a 65 % vol.), mono y poliaromáticos (10 % a 20 % vol.) y cicloalcanos o naftenos (mono y policíclicos, 20 a 30% vol.), extensamente utilizado en motores de aviación [BSP03, DBR06]. Los compuestos identificados en el combustible Jet-A1 en los niveles más elevados de concentración son los "n-alcanos".

En la Fig. 5.2 puede observarse un esquema comparativo entre el peso molecular de los alcanos puros respecto de los combustibles reales de aviación [BSP03]. El estudio del comportamiento a combustión de los combustibles de aviación requiere de mezclas bien definidas y de composición reproducible, comúnmente denominadas como "combustibles modelo" [DBR06, DCa06]. Por motivos de simplicidad, estos modelos de combustible deben de incluir un número limitado de hidrocarburos con una composición definida y, presentar un comportamiento similar al de un combustible comercial [DBR06, DCa06].

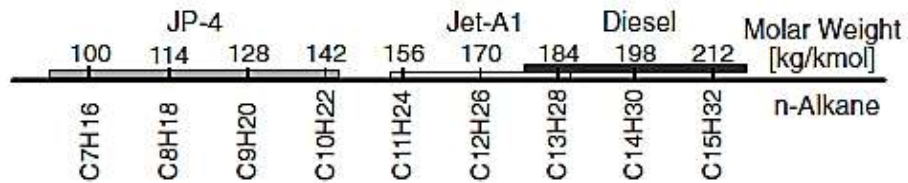


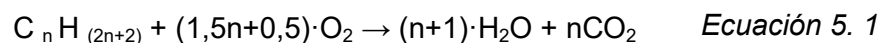
Fig. 5.2: Comparativa de combustibles en función de su peso molecular medio.

En este sentido, tras una minuciosa búsqueda bibliográfica en torno a las diferentes composiciones y modelos de combustible existentes, en la Tabla 5.2 se presenta un resumen de los diferentes modelos de formulaciones químicas promedio para el queroseno (Jet A, Jet A-1, TRO, JP-8) más utilizados.

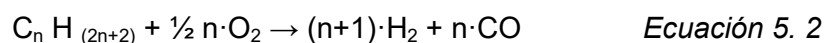
Tabla 5.2: Tabla de formulaciones modelo para el queroseno de aviación.

Ref. Bibliográfica	Composición modelo
Mar88	C _(10,9) —H _(20,9)
GBM88	C ₍₁₂₎ —H ₍₂₃₎
EMa01	C ₍₁₁₎ —H ₍₂₁₎
Mar88	C _(11,6) —H ₍₂₂₎
GDa07, Gue89	C ₍₁₁₎ —H ₍₂₂₎
NYi90	C ₍₁₁₎ —H ₍₂₃₎
GWS06, KGu06, KGZ08, TGu12	C ₍₁₂₎ —H ₍₂₆₎
KKW08	C ₍₁₀₎ —H ₍₂₀₎
DRB94, CVE98, DBR06	C ₍₁₀₎ —H ₍₂₂₎
Wan00	C ₍₁₂₎ —H ₍₂₄₎

Todos los alcanos reaccionan con oxígeno en una reacción de combustión, si bien se vuelven más difíciles de inflamar al aumentar el número de átomos de carbono. La ecuación empírica general para la combustión completa del queroseno líquido es:



En ausencia de oxígeno suficiente, puede formarse monóxido de carbono o inclusive negro de humo, como se muestra a continuación:



5.2.1.2. Evaluación de la densidad del queroseno utilizado.

La determinación de la densidad del combustible líquido utilizado ha sido uno de los aspectos clave para efectuar los cálculos estequiométricos de combustión. Una vez analizadas las recetas proporcionadas por el fabricante del equipo HVOF, el intervalo de validez de densidades del combustible Jet A-1 especificado en la norma AFQRJOS, así como los diferentes “compuestos modelo”, se ha realizado un estudio a fin de evaluar cuál de estas formulaciones modelo se ajusta mejor a nuestro combustible.

El estudio comparativo final se ha efectuado a partir de los siguientes datos:

- El intervalo de validez de la densidad del queroseno Jet A-1 establecido por la norma AFQRJOS [AFQ02], comprendido entre $0,775 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $0,840 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- El valor de densidad proporcionado por el propio análisis del combustible líquido y efectuado mediante densitometría de mercurio, con un valor de $0,785 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Los valores de C_e de las recetas del fabricante “SULZER-METCO”; $C_e = 1,15$ para un caudal de $O_2 = 900 \text{ nlpm}$ y Queroseno = $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y, $C_e = 1,05$ para un caudal de $O_2 = 900 \text{ nlpm}$ y Queroseno = $25,3 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$.

En la Tabla 5.3 puede observarse el estudio comparativo efectuado con la primera recetas proporcionada por “SULZER-METCO”, respecto de los valores límite de densidad indicados por la norma (AFQRJOS), a fin de evaluar el nivel de concordancia entre el valor real y calculado para las diferentes formulaciones modelo. El resultado del análisis refleja que los valores próximos al límite máximo de densidad son los que mejor ajustan el valor calculado al valor real de C_e .

Tabla 5.3: Estudio comparativo (densidad- C_e -Modelo) para la receta SULZER $C_e = 1,15$.

Receta 15	$\rho_{\text{Queroseno}}$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
	0,775	0,840
Formulación Modelo		
C_{10.9} H_{20.9}	1,212	1,119
C₁₁ H₂₁	1,212	1,118
C₁₁ H₂₂	1,220	1,125
C_{11.6} H₂₂	1,213	1,119
C₁₂ H₂₃	1,335	1,231
C₁₂ H₂₆	1,237	1,142

En la Tabla 5.4 se muestra el estudio comparativo efectuado con la segunda receta proporcionada por “SULZER-METCO”, donde nuevamente se demuestra que los valores próximos al límite máximo son los que cumplen mejor.

Tabla 5.4: Estudio comparativo (densidad-Ce-Modelo) para la receta SULZER Ce = 1,05.

Receta 45	$\rho_{\text{Queroseno}}$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
	0,775	0,840
Formulación Modelo		
$\text{C}_{10.9} \text{H}_{20.9}$	1,107	1,021
$\text{C}_{11} \text{H}_{21}$	1,107	1,021
$\text{C}_{11} \text{H}_{22}$	1,114	1,028
$\text{C}_{11.6} \text{H}_{22}$	1,107	1,022
$\text{C}_{12} \text{H}_{23}$	1,219	1,124
$\text{C}_{12} \text{H}_{26}$	1,130	1,042

El análisis de resultados refleja que para ambas recetas de proyección; el valor de densidad de $0,835 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ es el que ajusta mejor los valores de “Ce” calculados a los reales aportados por el fabricante SULZER (Tabla 5.5), siendo la formulación modelo ($\text{C}_{12}\text{-H}_{26}$) la escogida para llevar a cabo los cálculos estequiométricos de combustión al igual que en otras múltiples referencias [GWS06, KGu06, KGZ08, TGu12].

Tabla 5.5: Estudio comparativo (densidad-Ce- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) para las recetas SULZER.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Ce	
	Receta 15	Receta 45
$\rho_{\text{Queroseno}} / \text{g}/\text{cm}^3$		
0,775	1,237	1,130
0,785	1,222	1,115
0,795	1,206	1,101
0,805	1,191	1,088
0,815	1,177	1,074
0,825	1,162	1,061
0,835	1,148	1,049
0,840	1,142	1,042

La realización final del análisis de la densidad del queroseno mediante la utilización de densímetros de mercurio a temperatura ambiente, ha aportado un valor de densidad de $0,834 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, acorde con los cálculos expresados anteriormente.

5.2.1.3. Consideraciones iniciales para los cálculos de combustión.

Una vez analizadas y justificadas tanto las reacciones de combustión como su estequiometría junto con la formulación modelo correspondiente al queroseno, se ha procedido a realizar el análisis termocinético de las recetas de proyección, tomando en consideración todo un paquete de supuestos o simplificaciones para los cálculos. En la Tabla 5.6 se presentan las suposiciones aceptadas a la hora de realizar los cálculos de combustión correspondiente a la pistola WOKAJET-400.

Tabla 5.6: Suposiciones efectuadas en los análisis de combustión.

Suposiciones:
1.- Todo el caudal de queroseno se quema.
2.- Todo el oxígeno se quema.
3.- Todo el queroseno es $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{26}$
4.- Densidad del combustible $\rho = 0,835 \text{ gr}\cdot\text{cm}^{-3}$
5.- Reacción de combustión: $n1\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{26} + n2\cdot\text{O}_2 \rightarrow n3\cdot\text{CO}_2 + n4\cdot\text{H}_2\text{O} + n5\cdot\text{CO} + n6\cdot\text{OH} + n7\cdot\text{O}_2 + n8\cdot\text{O} + n9\cdot\text{H}_2 + n10\cdot\text{H}$
6.- Reacción de combustión completa (simplificada): $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 18,5 \text{ O}_2 \rightarrow 13 \text{ H}_2\text{O} + 12\text{CO}_2 + \text{E}$
7.- Coeficiente estequiométrico (Ce): $\text{Ce} = (\text{O}_2 / 18,5) / \text{Moles } \text{C}_{12}\text{H}_{26}$

A continuación se exponen las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los caudales de alimentación de los productos de combustión:

$$\text{Caudal } Q = Q \frac{[l]}{[h]} \times 0,835 \frac{[g]}{[cm^3]} \times \frac{10^3 [cm^3]}{1[l]} \times \frac{1[h]}{60[\text{min}]} \times \frac{1[mol]}{170[g]} = Q \frac{[mol]}{[\text{min}]} \quad \text{Ecuación 5. 3}$$

$$\text{Caudal } O_2 [NLPM] \times \frac{1[mol]}{22,4[l]} = O_2 \frac{[mol]}{[\text{min}]} \quad \text{Ecuación 5. 4}$$

Ecuación para el cálculo del coeficiente estequiométrico de combustión “*Estequiometric Ratio, (Ce)*”, para queroseno del tipo $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$:

$$Ce = \frac{Q(O_2)[mol / \text{min}]}{18,5 \cdot Q(C_{12}H_{26})[mol / \text{min}]} \quad \text{Ecuación 5. 5}$$

Ecuación para el cálculo del índice de equivalencia de combustión “*Equivalence Ratio (Φ)*” para queroseno del tipo $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$:

$$\phi = \frac{Q(C_{12}H_{26})[mol / \text{min}]}{Q(C_{12}H_{26})[mol / \text{min}] \cdot \frac{O_2[mol / \text{min}]}{O_2ST[mol / \text{min}]}} \quad \text{Ecuación 5. 6}$$

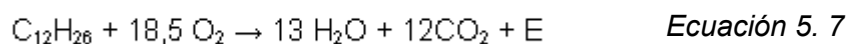
En la Tabla 5.7 se muestran los valores de Ce de las recetas estudiadas, donde puede apreciarse que todas son de carácter oxidante con valores de $\text{Ce} > 1$, con el objetivo de evitar la perjudicial formación de hollín durante la combustión.

Tabla 5.7: Valores de C_e de las recetas estudiadas para $C_{12}H_{26}$ con $\rho=0,835 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	C _e
Nº	n/lpm	l·h ⁻¹	Ad.
23	820	23,1	1,046
33	850	23,1	1,085
46	875	23,1	1,117
15	900	23,1	1,148
47	950	23,1	1,212
24	990	23,1	1,263
49	800	20,5	1,150
19	850	20,5	1,222
32	900	20,5	1,294
48	705	18,1	1,148
25	900	18,1	1,466
45	900	25,3	1,049

La realización del estudio termocinético de proyección se ha llevado a cabo mediante el uso de un equipo "Accuraspray-g3L", dotado con un software de análisis "SpraySentry™", que permite la medición y control de la temperatura y velocidad media de las partículas de polvo proyectado durante el proceso de proyección térmica. La utilización de este tipo de equipos se ha ido extendiendo a nivel industrial y científico durante la última década [BCL12, CWK072, GLM08, HCF98, KGL08, KGS04, Kor04, KGu06, LCh06, MMH07, MSa01, MVB01, ZMF04, ZMF042], puesto que permiten la medición, control e incluso la regulación de V_p y T_p en tiempo real. La pistola de proyección HVOF WokaJet-400 del fabricante SULZER METCO opera mediante la introducción de queroseno líquido y oxígeno gas. La introducción de un flujo constante de nitrógeno en la zona de salida del inyector convergente-divergente, introducido como gas portador del polvo de aporte, no tiene repercusión en la reacción de combustión aunque sí ejerce una cierta influencia sobre la velocidad y temperatura tanto de la llama como de las partículas proyectadas.

La reacción de combustión que tiene lugar es la siguiente:



En las curvas presentes en la gráfica de la Fig. 5.3 se observa la dependencia de la temperatura máxima de la llama de combustión con el tipo y estequiometría del combustible. Para la relación de combustión (queroseno/oxígeno), la máxima temperatura teórica de la llama se alcanzaría bajo condiciones teóricamente estequiométricas ($C_e=1$). Las condiciones de proyección de la pistola "WokaJet 400"

analizadas en este estudio dan lugar a la generación de llamas de combustión principalmente oxidantes ($Ce \geq 1$), evitando la nefasta formación de hollín/grafito en las paredes internas de la pistola [LOH96, Paw08, SBD06, SGN04, TST05]. No obstante, se han incluido recetas reductoras ($Ce < 1$) a fin de analizar su efecto sobre la termocinética y propiedades de capa.

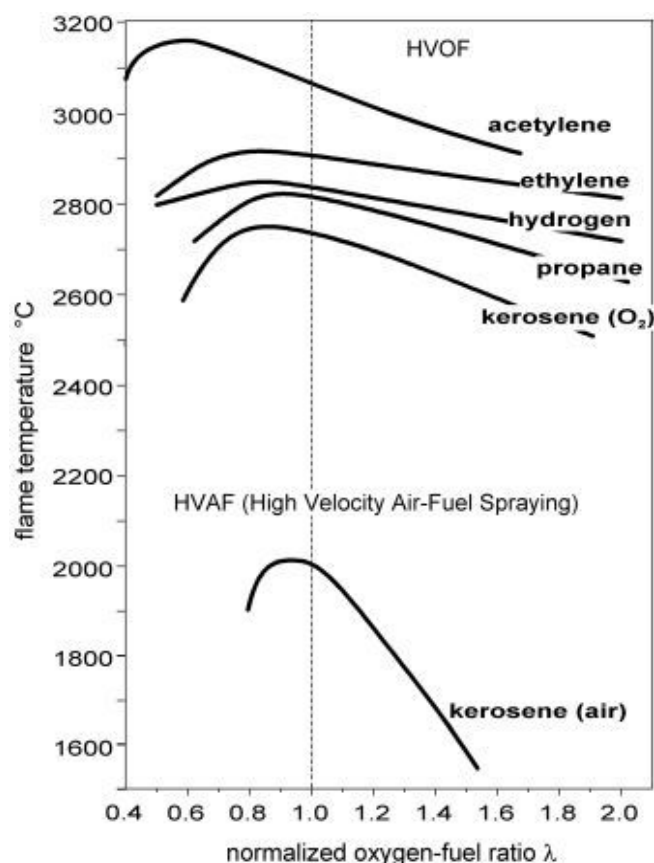


Fig. 5.3: Temperatura de llama en función del tipo de combustible y de la estequiometría [KKG00, Kla08, Ram08, Wan00,].

5.2.2. Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 (STD).

En este apartado se presentan los resultados de la evaluación termocinética de la pistola "WokaJet 400" con configuración "STD", a fin de estudiar los siguientes efectos:

- Efecto de caudal de $C_{12}H_{26}$ sobre V_p y T_p (Tabla 5.8).
- Efecto del caudal de O_2 sobre V_p y T_p (Tabla 5.9).
- Efecto de la estequiometría Ce , sobre V_p y T_p (Tabla 5.10).
- Efecto del FTC, sobre V_p y T_p (Tabla 5.11).
- Efecto de la D_p sobre V_p y T_p (Tabla 5.12).
- Análisis estadístico de resultados termocinéticos (Tabla 5. 14 y Tabla 5. 15).

5.2.2.1. Efecto de caudal de combustible líquido sobre Vp y Tp.

Tabla 5.8: Recetas de proyección para el estudio del efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos								
					Nº	nlpm	l·h ⁻¹	[ad]	bar	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
										Vp	D. Std.	Tp	D. Std.
25	900	18,1	1,47	7,4	741	1,6	1741	1,8					
32		20,5	1,29	7,7	767	4,9	1797	3,9					
15		23,1	1,15	8,1	779	1,0	1835	3,4					
45		25,3	1,05	8,5	789	3,8	1850	2,3					

Del análisis de la gráfica presente en la Tabla 5.4, destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo y continuo de Vp con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque con tendencia a una cierta estabilización a medida que se alcanzan valores de Ce cercanos al valor teóricamente estequiométrico (Ce=1).
- El aumento progresivo de Tp con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque con tendencia a una cierta estabilización a medida que se alcanzan valores de Ce cercanos al valor teóricamente estequiométrico (Ce=1).

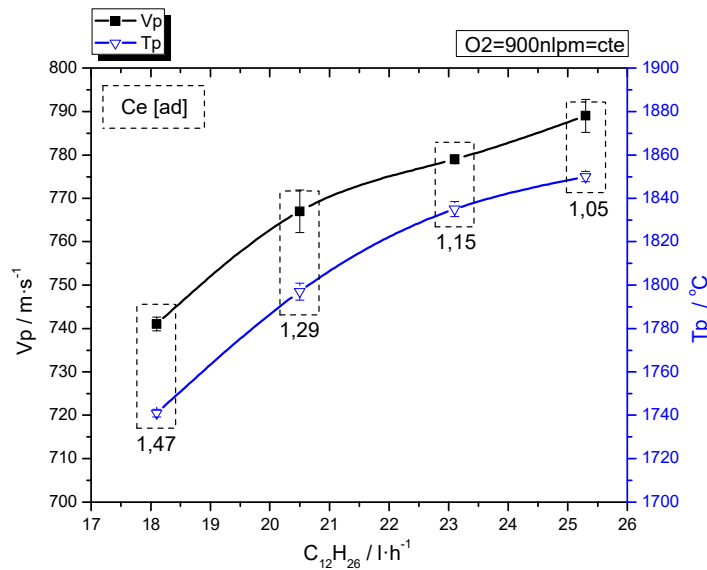


Fig. 5.4: Efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$ sobre Tp y Vp, bajo O₂ constante.

El análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.5 ha reflejado un lógico incremento progresivo tanto de Pcc como de FTC de forma paralela al incremento del caudal de combustible $C_{12}H_{26}$.

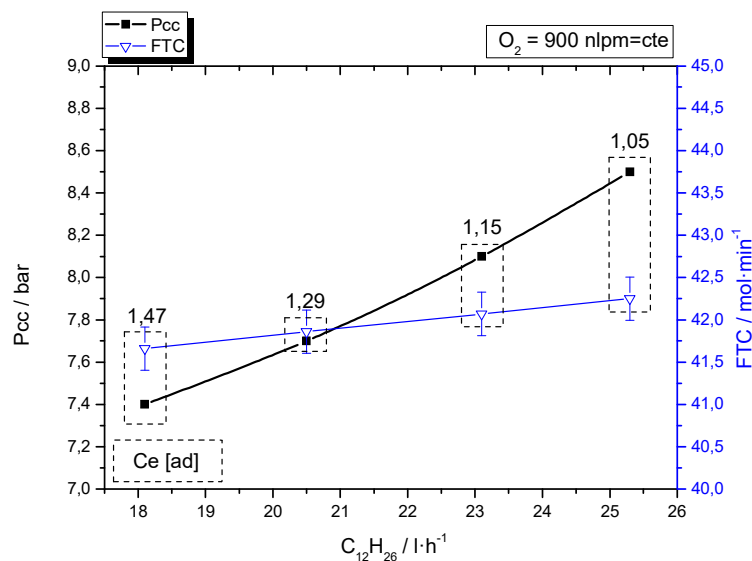


Fig. 5.5: Efecto del caudal $C_{12}H_{26}$ sobre P_{cc} , bajo O_2 constante y FTC variable.

5.2.2.2. Efecto del caudal de O_2 sobre V_p y T_p .

Tabla 5.9: Recetas de proyección para el estudio del efecto del caudal de O_2 .

Receta	O_2	$C_{12}H_{26}$	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos								
					Nº	nlpm	$l \cdot h^{-1}$	[ad]	bar	$V_p / m \cdot s^{-1}$		$T_p / ^\circ C$	
										V_p	D. Std	T_p	D. Std
50	709	23,1	0,90	6,6	730	3,6	1828	4,1					
51	749		0,96	6,9	741	2,0	1836	2,1					
52	769		0,98	7,0	747	1,9	1838	1,8					
53	788		1,01	7,1	750	3,0	1838	2,9					
55	800		1,02	7,2	754	1,6	1839	2,1					
23	820		1,05	7,5	761	1,8	1840	1,5					
33	850		1,08	7,9	770	1,6	1842	2,2					
46	875		1,12	7,9	773	1,3	1838	1,7					
15	900		1,15	8,1	779	1,0	1835	3,4					
47	950		1,21	8,4	786	2,3	1830	2,8					
24	990		1,26	8,7	793	2,5	1814	3,4					

Del análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.6 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo de V_p con el aumento del caudal de O_2 , que se relaciona directamente con el aumento de FTC y de Ce [SFH94, SGN04] y, que provoca el consecuente aumento del P_{cc} , caudal y velocidad de los gases de combustión.

- El aumento de T_p al aumentar el caudal de O_2 hasta alcanzar los 850 nlpm, por encima del cual se produce la inversión de la tendencia, cuya reducción podría estar atribuida al efecto refrigerante del exceso de O_2 .
- La T_p máxima se alcanza para una estequiometría ($C_e = 1,08$), que implica que la temperatura máxima se alcanza bajo condiciones de llama teóricamente oxidantes y, que podría estar explicado por dos aspectos principales:
 - Por el efecto de la temperatura de llama sobre el O_2 y otras especies gaseosas en forma de fenómenos de disociación, que reducirían la cantidad final de O_2 disponible para la combustión del $C_{12}H_{26}$ [LML06, Rac10].
 - Por la composición del queroseno, que podría diferir de la composición del combustible modelo teórico considerado $C_{12}H_{26}$ incluyendo la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de mayor peso molecular, que harían necesaria mayores cantidades de O_2 para su combustión completa, [SFH94, Tur96].

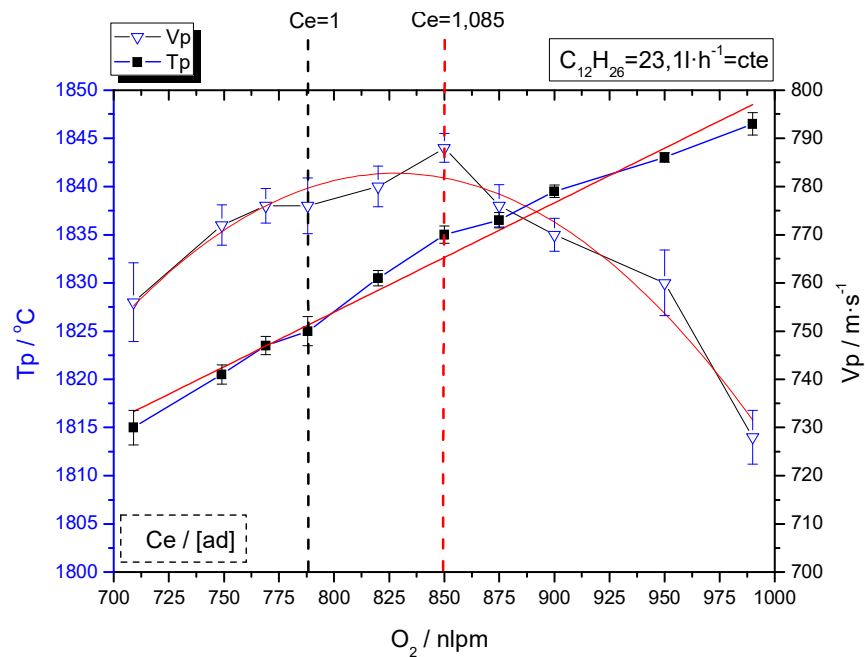


Fig. 5.6: Efecto del caudal O_2 sobre T_p y V_p bajo $C_{12}H_{26}$ constante.

El análisis de la gráfica presente en la Fig. 5. 7 ha reflejado un lógico incremento progresivo y prácticamente lineal tanto de Pcc como de FTC con el incremento del caudal de O_2 .

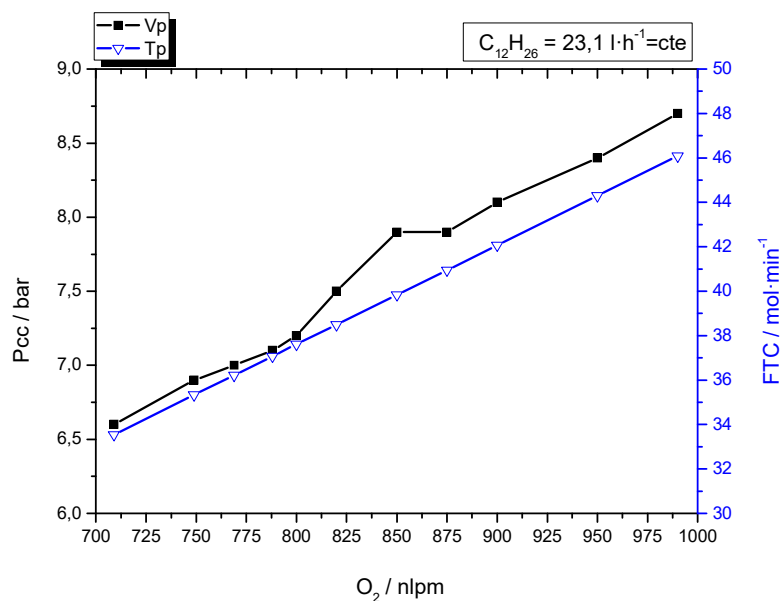


Fig. 5. 7: Efecto del caudal de O₂ sobre FTC y Pcc, bajo C₁₂H₂₆ constante.

5.2.2.3. Efecto del FTC sobre Vp y Tp.

Tabla 5.10: Recetas de proyección para el estudio del efecto del FTC sobre Vp y Tp.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos							
					Nº	nlpm	l·h ⁻¹	[ad]	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
									V med	D. Std	Tmed	D. Std
48	705	18,1	1,15	5,9	683	0,9	1762	2,8				
49	800	20,5		6,9	729	0,9	1810	2,2				
15	900	23,1		8,1	779	1,0	1835	3,4				

Del análisis de los datos de la Tabla 5.10 y Fig. 5.8, destacan los siguientes aspectos:

- El aumento del FTC produce un consecuente aumento de la Pcc, que a su vez provoca el aumento de la velocidad de los gases y de Vp del material proyectado.
- El aumento del caudal de C₁₂H₂₆ aumenta la temperatura de la llama de combustión, que a su vez aumenta la Tp.
- Para un caudal de alimentación de polvo de aporte y un valor de Ce constantes, el aumento del FTC aumenta la Tp al haber mayor cantidad de energía calorífica disponible, a pesar de disminuir el tiempo de residencia del material proyectado en el interior de la llama.

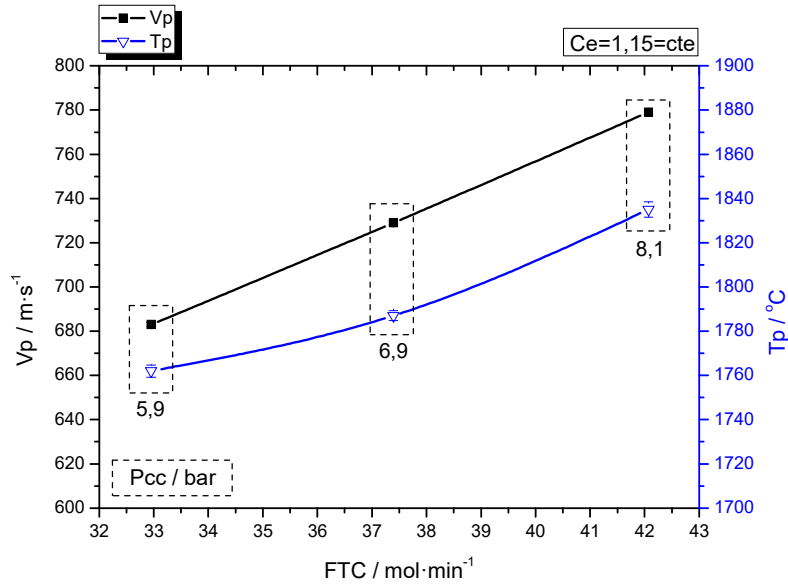


Fig. 5.8: Efecto del FTC sobre Tp y Vp, bajo Ce constante.

5.2.2.4. Efecto del Ce sobre Vp y Tp bajo FTC constante.

Tabla 5.11: Recetas para el estudio del efecto del coeficiente estequiométrico sobre Vp y Tp.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos								
					Nº	nlpm	l·h ⁻¹	[ad]	bar	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
										V med	D. Std	T med	D. Std
57	909	18,1	1,48	7,4	745	1,4	1739	2,7					
60	907	19,3	1,39	7,5	758	1,5	1764	2,7					
58	905	20,5	1,30	7,7	769	1,5	1795	2,6					
61	902	21,8	1,22	7,9	777	1,7	1808	1,8					
15	900	23,1	1,15	8,1	779	1,0	1835	3,4					
62	898	24,2	1,09	8,4	784	1,7	1847	2,1					
59	896	25,3	1,04	8,5	788	2,0	1852	2,9					
63	891	27,5	0,96	8,9	799	2,7	1863	1,9					

Del análisis de los datos de la Tabla 5.11 y la Fig. 5.9, destacan los siguientes aspectos:

- El aumento de Vp al disminuir el valor de Ce. La disminución de Ce que se produce por el aumento del caudal de C₁₂H₂₆ y la disminución del caudal de O₂, provoca un aumento de la Pcc que origina una mayor velocidad de los gases.
- El aumento de Tp al disminuir el valor de Ce. La reducción de Ce al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆ y reducir el caudal de O₂, proporciona una mayor energía térmica y mayor calentamiento del material proyectado.

- El aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$, para un FTC constante, produce el incremento de la Pcc y en consecuencia también de la velocidad y temperatura de la llama de combustión así como también del material proyectado.
- Una cierta tendencia a la estabilización tanto de V_p como de T_p , con la utilización de elevados caudales de $C_{12}H_{26}$.

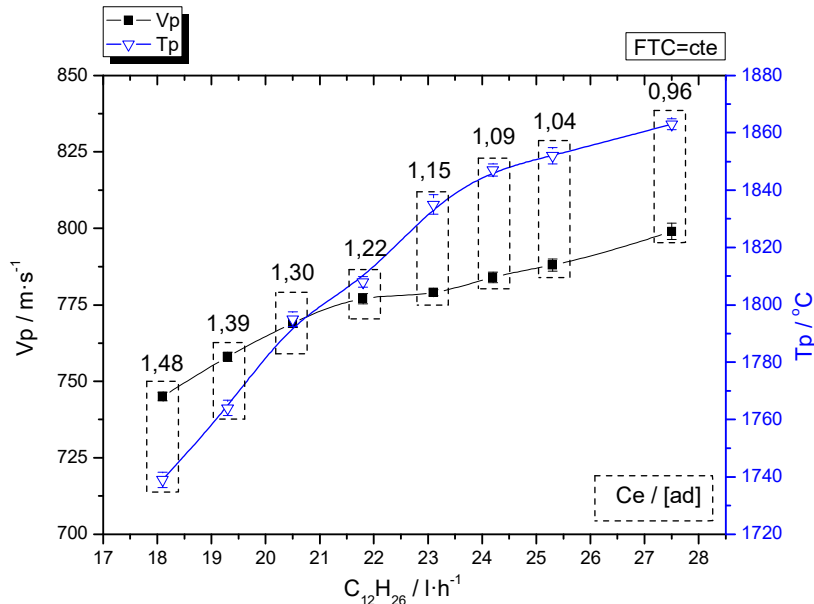


Fig. 5.9: Efecto del C_e variable sobre V_p y T_p , bajo un FTC constante.

5.2.2.5. Efecto de la distancia de proyección sobre V_p y T_p .

Del análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.10, destacan los siguientes aspectos:

- El aumento de V_p y T_p hasta una D_p de 250 mm, que se debería a la aceleración de los gases provocada por la diferencia de presiones entre la Pcc y la atmosfera externa, en línea con [SGN04]. La adaptación progresiva de la presión de los gases hasta alcanzar la presión atmosférica provoca la formación de las denominadas como ondas de choque o "Shock Diamonds", que producen la sobreaceleración de gases y partículas proyectadas, en línea con [LAL02].
- La disminución progresiva y prácticamente lineal de V_p con el incremento progresivo de D_p a partir de 250 mm, con una disminución de V_p del 2,82 % para un aumento del 8,3% de D_p respecto a la inicial, en línea con [LAL02].
- La disminución progresiva y prácticamente lineal de T_p con el aumento progresivo de D_p , por el efecto de enfriamiento producido por el contacto directo con el aire atmosférico a temperatura ambiente. Se ha producido una

disminución de T_p del 2,2 % para un aumento del 8,3% de D_p respecto a la inicial, en línea con [LAL02].

- Gran fiabilidad de los resultados de V_p y T_p , que se ha reflejado con los valores de desviación estándar siempre inferiores al 2,5 % y 3,5 %, respectivamente.

Tabla 5.12: Recetas para el estudio del efecto de D_p sobre V_p y T_p .

Receta	O_2	$C_{12}H_{26}$	D_p	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos									
						Nº	nlpm	$l \cdot h^{-1}$	mm	[ad]	bar	$V_p / m \cdot s^{-1}$		$T_p / ^\circ C$	
												Vp	D. Std	T_p	D. Std
15	900	23,1	200	1,15	8,1	838	3,9	1872	6,3						
			250			841	3,2	1910	4,2						
			280			795	0,8	1882	2,7						
			300			779	1,0	1835	3,4						
			305			775	1,2	1825	1,5						
			310			770	2,4	1816	1,7						
			315			767	1,3	1814	1,7						
			320			763	1,9	1807	4,7						
			325			757	1,5	1795	2,2						

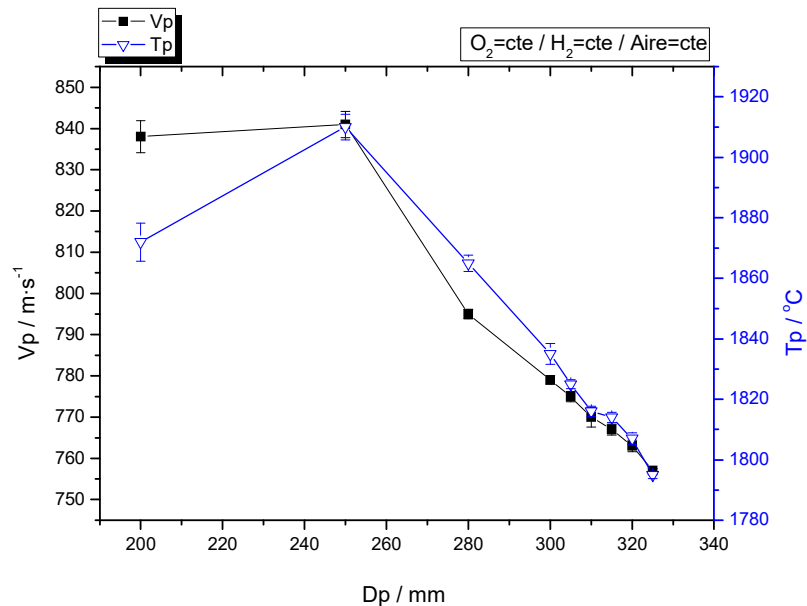


Fig. 5.10: Efecto de D_p sobre V_p y T_p para la receta R15.

Tabla 5.13: Resultados termocinéticos generales obtenidos con la pistola WokaJet400-STD.

		O ₂ / nlpm		
		800	850	900
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	1,30 ⁽¹⁾	1,38 ⁽¹⁾	1,47 ⁽¹⁾
		710 ± 2,1 ⁽²⁾	735 ± 2,5 ⁽²⁾	741 ± 2,6 ⁽²⁾
		1750 ± 2,8 ⁽³⁾	1746 ± 3,1 ⁽³⁾	1741 ± 3,5 ⁽³⁾
	20,5	1,15 ⁽¹⁾	1,22 ⁽¹⁾	1,29 ⁽¹⁾
		729 ± 0,9 ⁽²⁾	745 ± 2,5 ⁽²⁾	767 ± 4,9 ⁽²⁾
		1810 ± 2,2 ⁽³⁾	1805 ± 2,2 ⁽³⁾	1797 ± 3,9 ⁽³⁾
	23,1	1,02 ⁽¹⁾	1,08 ⁽¹⁾	1,15 ⁽¹⁾
		754 ± 1,6 ⁽²⁾	770 ± 1,6 ⁽²⁾	779 ± 1,0 ⁽²⁾
		1839 ± 2,1 ⁽³⁾	1842 ± 2,2 ⁽³⁾	1835 ± 3,4 ⁽³⁾
Dónde:				
(1) Ce de combustión.				
(2) Temperatura de calentamiento de partícula (Tp) en °C.				
(3) Velocidad de proyección de partícula (Vp) en m·s ⁻¹ .				
(*) Dp = 300 mm.				

El análisis detallado de los valores presentes en la Tabla 5.13, permite determinar la contribución de los caudales de C₁₂H₂₆ y O₂ sobre Vp y Tp:

- El caudal de O₂ afecta significativamente tanto a la Vp como a la Tp, provocando un incremento de Vp con el aumento del caudal de O₂ mientras que la Tp disminuye. Al aumentar un 12,5 % el caudal de O₂ la Vp ha aumentado un 4,7% en comparación a la Vp inicial. Paralelamente, al aumentar un 12,5% el caudal de O₂ la Tp ha disminuido un 0,5% en comparación a la Tp inicial.
- El caudal de C₁₂H₂₆ afecta significativamente tanto a la Vp como a la Tp, provocando un aumento conjunto de Vp y Tp. Al aumentar un 27,6 % el caudal de O₂ la Vp ha aumentado un 6,2 % respecto a la Vp inicial. Al aumentar un 27,6% el caudal de O₂ la Tp ha aumentado un 5,1% respecto a la Tp inicial.

En conclusión, a la vista de los resultados obtenidos, el caudal de C₁₂H₂₆ es el parámetro que determinaría principalmente la Tp, mientras que el caudal de O₂ proporcionaría una mayor Vp.

5.2.2.6. Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet STD.

Una vez determinados los parámetros termocinéticos de todas las recetas de proyección utilizadas con la pistola WokaJet STD se ha procedido a realizar un estudio estadístico, con el fin de determinar la existencia o no de efectos significativos de las diferentes parámetros de proceso sobre ambos parámetros termocinéticos Vp y Tp.

En la Tabla 5. 14 se muestran los valores de probabilidad “p valor” obtenidos con el test de normalidad, que se han realizado sobre cada una de las variables y respuestas analizadas en el estudio termocinético en la pistola WokaJet-400 con configuración STD. El análisis de los valores de probabilidad presentes en la Tabla 5. 14 ha confirmado una distribución normal de valores ambas variables termocinéticas evaluadas, independientemente de la distancia de proyección utilizada.

Tabla 5. 14: Resultados del test de normalidad para la pistola Woka-STD.

Variable, p valor	Dp / mm		
	280	300	320
Vp	<0,005	<0,005	<0,005
Tp	<0,005	<0,005	<0,005

En la Tabla 5. 15 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos a través de los tests estadísticos realizados con el fin de analizar el efecto de los parámetros de proyección sobre las condiciones termocinéticas del polvo proyectado.

Tabla 5. 15: Análisis estadístico del efecto de los parámetros de proyección sobre las condiciones termocinéticas del material proyectado con la pistola Woka-STD.

Factores\Respuesta	Dp / mm					
	280		300		320	
	Vp	Tp	Vp	Tp	Vp	Tp
Caudal O ₂ / nlpm	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001
Caudal C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

El análisis de los resultados presentes en la Tabla 5. 15 confirman un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de los tres parámetros principales de proyección en ambos parámetros termocinéticos evaluados (Tp y Vp), independientemente de la Dp utilizada

5.3. Pistola WokaJet 400 (Small-Target)

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes al estudio termocinético efectuado con las diferentes recetas de proyección utilizadas con

la pistola de combustible líquido “WokaJet 400” con la configuración de combustión “Small Target, ST”.

Tabla 5.16: Valores termocinéticos de la matriz experimental principal WokaJet-ST.

		Caudal O ₂ / nlpm		
		508	535	562
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	1,11 ⁽¹⁾	1,17 ⁽¹⁾	1,23 ⁽¹⁾
		R76 ⁽²⁾	R77 ⁽²⁾	R78 ⁽²⁾
		S133 ⁽³⁾	S119 ⁽³⁾	S124 ⁽³⁾
	15	1 ⁽¹⁾	1,05 ⁽¹⁾	1,10 ⁽¹⁾
		R70 ⁽²⁾	R71 ⁽²⁾	R72 ⁽²⁾
		S123 ⁽³⁾	S118 ⁽³⁾	S122 ⁽³⁾
	16,5	0,91 ⁽¹⁾	0,96 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾
		R79 ⁽²⁾	R80 ⁽²⁾	R81 ⁽²⁾
		S130 ⁽³⁾	S120 ⁽³⁾	S131 ⁽³⁾
Donde:				
(1) Ce de combustión.				
(2) Receta de proyección utilizada.				
(3) Serie de proyección realizada.				
(*) Dp utilizadas: 230mm, 250mm y 270 mm.				

Tal y como se puede observar en los valores presentes en la Tabla 5.16, para la confección de la denominada “Matriz experimental principal” de la pistola “Wokajet 400 ST” se han utilizado un total de tres variables de proyección con tres niveles o valores diferentes; nivel bajo, medio y elevado para cada una de las tres variables:

- Se han utilizado tres niveles de caudal de O₂:
508 nlpm, 535 nlpm y 562 nlpm.
- Se han utilizado tres niveles de caudal de C₁₂H₂₆:
13,5 l·h⁻¹, 15 l·h⁻¹ y 16,5 l·h⁻¹.
- Se han utilizado tres niveles de Dp:
230 mm, 250 mm y 270 mm.
- En lo referente a Ce, las recetas presentes en la Tabla 5.16 incluyen valores comprendidos entre $0,91 \leq Ce \leq 1,23$, con el fin de analizar el efecto de la naturaleza de combustión (reductora, neutra y oxidante) sobre las condiciones termocinéticas y las propiedades de los recubrimientos.

5.3.1. Evaluación termocinética de la Pistola WokaJet 400 ST (Small-Target).

En este apartado se presentan los resultados de la evaluación termocinética de la pistola "WokaJet 400" con configuración "ST", con el fin de estudiar los siguientes efectos;

- Efecto de caudal de queroseno sobre Vp y Tp (Tabla 5.17).
- Efecto del caudal de oxígeno, sobre Vp y Tp (Tabla 5.18).
- Efecto de la estequiometría (Ce), sobre Vp y Tp (Tabla 5.19).
- Efecto del FTC sobre Vp i Tp (Tabla 5. 20).
- Efecto de Dp sobre Vp y Tp (Tabla 5.21).
- Análisis estadístico de resultados termocinéticos (Tabla 5. 23 y Tabla 5. 24).

5.3.1.1. Efecto de caudal de combustible sobre Vp y Tp.

Tabla 5 17: Recetas de proyección para el estudio del efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos								
					Nº	nlpm	l·h ⁻¹	[ad]	bar	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
										Vp	D. Std.	Tp	D. Std
77	535	13,5	1,17	7,8	666	2,42	1621	6,78					
84		14	1,13	7,8	670	1,99	1632	4,28					
71		15	1,05	8,1	670	0,52	1689	1,03					
85		16	0,99	8,4	673	1,91	1652	1,93					
80		16,5	0,96	8,4	673	1,35	1651	3,03					

Del análisis del gráfico presente en la Fig. 5.11 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$ provoca una disminución del Ce, pasando de valores oxidantes a valores reductores.
- El aumento progresivo de Vp con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque con tendencia a una cierta estabilización, reflejado en el aumento de la Pcc. La contribución del caudal de $C_{12}H_{26}$ a la Vp, a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$ es cada vez menor aunque siempre positiva, intuyéndose una cierta tendencia a la estabilización.
- El aumento progresivo de Tp con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$ para estequiometría reductora (Ce < 1,08).

- La reducción progresiva de T_p con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$ bajo C_e oxidante, como resultado del efecto refrigerante del exceso de O_2 .

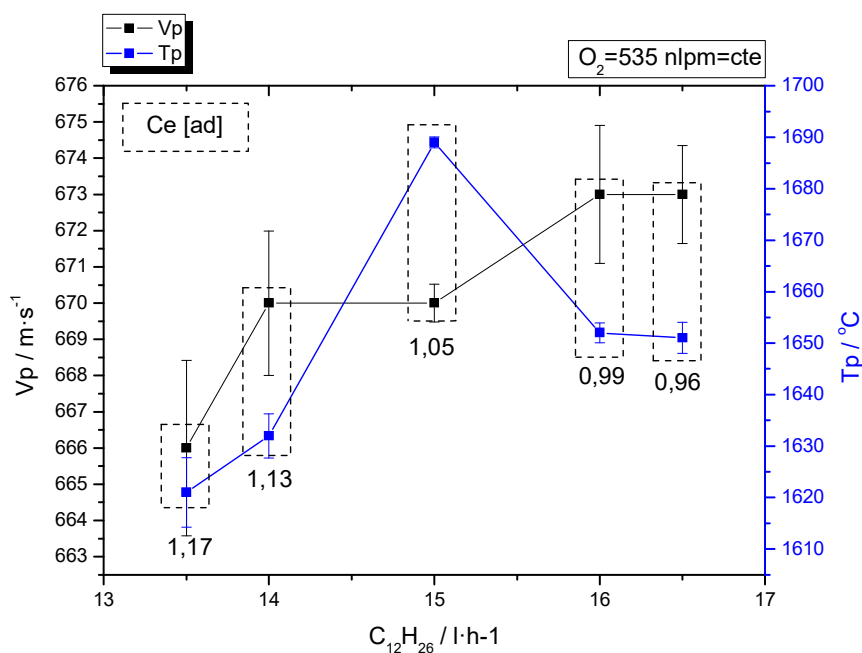


Fig. 5.11: Efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$ sobre T_p y V_p , para un caudal de O_2 constante.

El análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.12 ha reflejado un lógico incremento progresivo tanto de P_{cc} como de FTC con el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$.

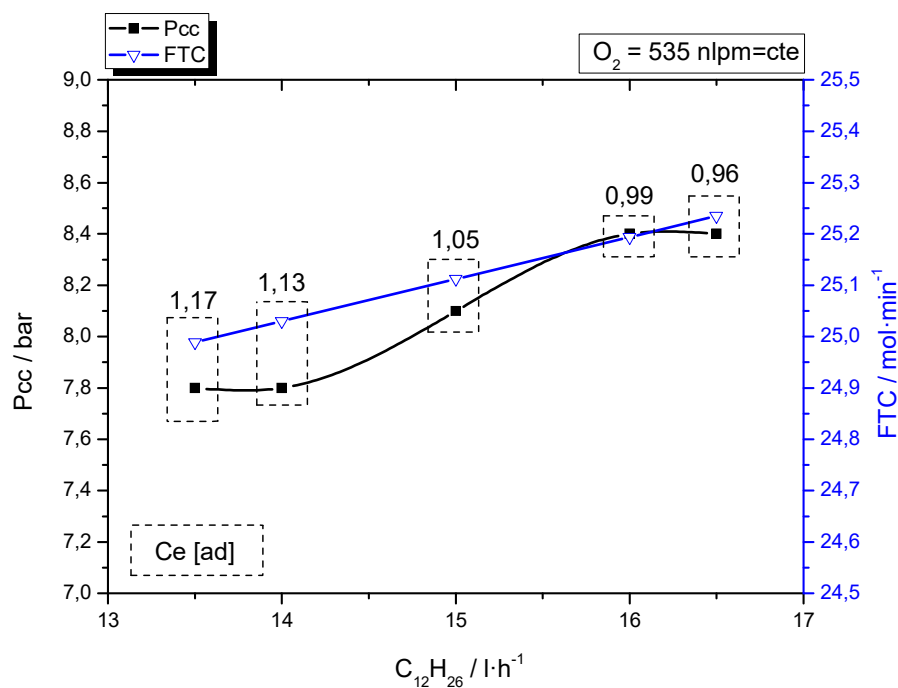


Fig. 5.12: Efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$ sobre P_{cc} y FTC , para un caudal de O_2 constante.

5.3.1.2. Efecto del caudal de O₂ sobre Vp y Tp.

Tabla 5.18: Recetas para el estudio del efecto del caudal de O₂ sobre Vp y Tp.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos						
					Nº	nlpm	l·h ⁻¹	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
								Vp	D. Std	Tp	D. Std
90	458	15	0,900	7,4	644	1,75	1636	1,97			
86	482		0,951	7,6	657	2,00	1658	4,34			
91	494		0,971	7,8	658	1,16	1673	2,60			
70	508		1,000	7,8	660	3,37	1663	5,85			
92	519		1,020	8	656	1,64	1686	4,42			
71	535		1,051	8,1	670	0,52	1689	1,03			
93	550		1,081	8,4	672	1,97	1694	2,88			
72	562		1,101	8,4	675	1,65	1677	1,78			
94	570		1,120	8,7	677	1,35	1668	1,77			
73	585		1,150	8,8	679	2,12	1665	1,40			
87	588		1,157	8,8	679	0,97	1664	1,70			
74	636		1,250	9,1	685	1,15	1639	2,27			
75	695		1,366	9,9	694	1,72	1630	1,57			

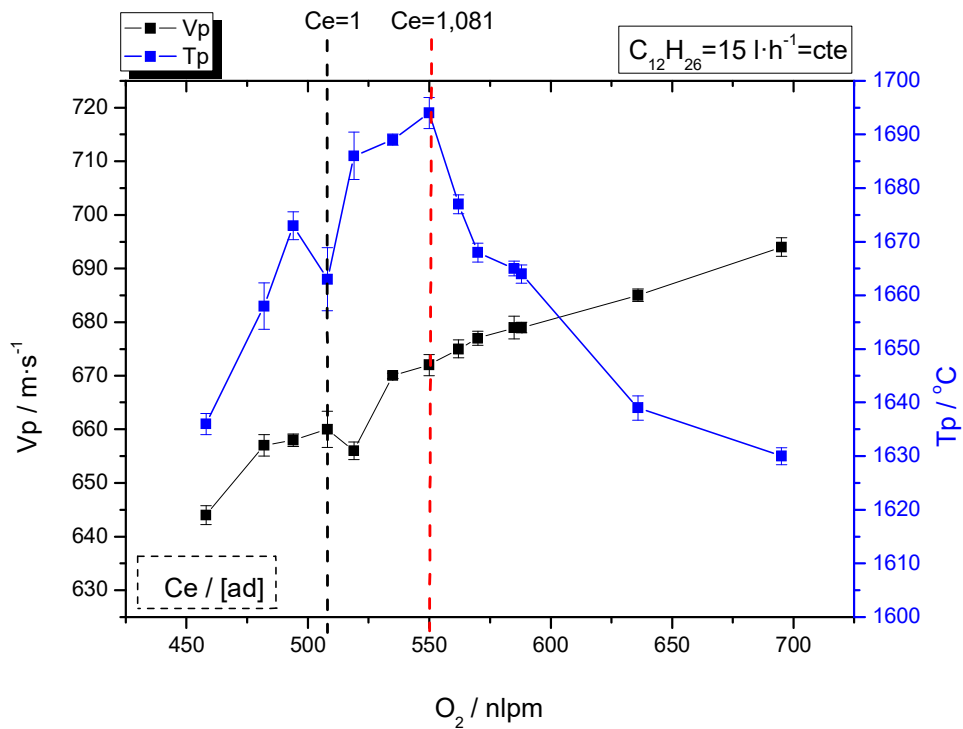


Fig. 5.13: Efecto del caudal de O₂ sobre Vp y Tp, bajo caudal constante de C₁₂H₂₆.

Del análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.13 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo de V_p con el aumento del caudal de O_2 , que se relaciona directamente con el aumento de FTC, y el consecuente aumento de P_{cc} y del caudal de salida de los gases de la combustión.
- El aumento de T_p con el aumento del caudal de O_2 , hasta alcanzar los 550 nlpm, a partir del cual se produce la inversión de dicha tendencia.
- La T_p máxima se ha obtenido para una estequiometría $C_e = 1,08$, superior al estequiométrico teórico $C_e = 1$, que implica condiciones teóricas de llama oxidante.

Este efecto podría explicarse desde dos puntos de vista contrapuestos:

- Por el efecto de la temperatura de llama sobre el O_2 , que produciría fenómenos de disociación, reduciendo la cantidad de O_2 disponible para la combustión del queroseno [LML06, Rac10], que haría necesario un aporte suplementario de O_2 para garantizar la combustión total del $C_{12}H_{26}$.
- Por la composición real del combustible líquido, que podría diferir de la del modelo simplificado ($C_{12}H_{26}$) y que podría incluir la presencia de pequeñas cantidades de compuestos de mayor peso molecular, que harían aumentar la cantidad de O_2 necesaria para quemar completamente el combustible, en línea con [Tur96].

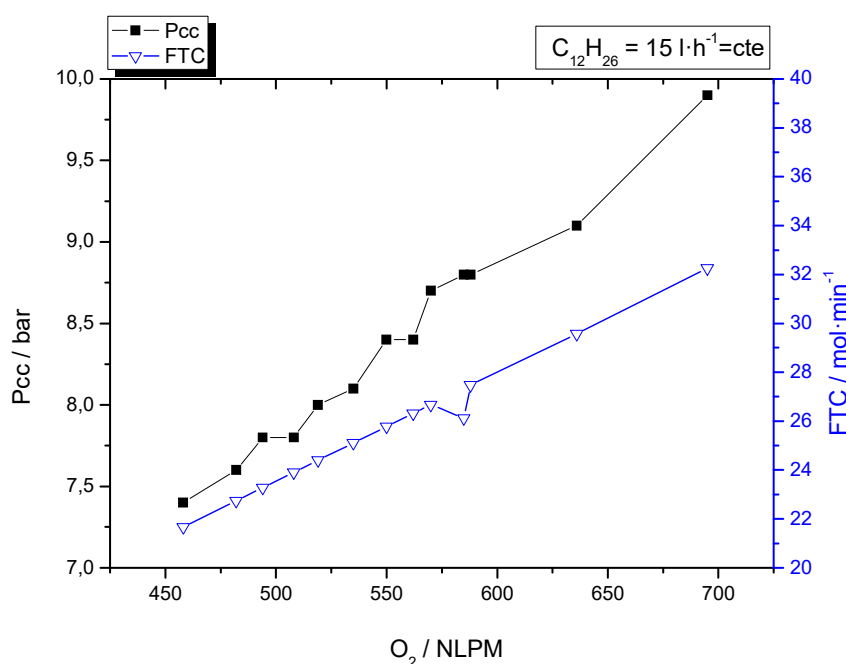


Fig. 5.14: Efecto del caudal de O_2 sobre P_{cc} y FTC, bajo caudal constante de combustible.

El análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.14 ha reflejado un lógico incremento progresivo tanto de Pcc como de FTC con el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$, que ha reflejado una proporcionalidad casi lineal respecto al caudal de $C_{12}H_{26}$ utilizado.

5.3.1.3. Efecto del FTC sobre Vp y Tp.

Tabla 5.19: Recetas para el estudio del efecto del FTC sobre Vp y Tp, para Ce constante.

Receta	O ₂	C ₁₂ H ₂₆	FTC	Ce	Pcc	Parámetros Termocinéticos			
						Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
						Vp	D. Std	Tp	D. Std
82	482	13,5	22,623	1,05	7,2	651	0,67	1600	2,07
71	535	15	25,112		8,1	670	0,52	1689	1,03
83	588	16,5	27,601		9,3	682	1,57	1695	3,57

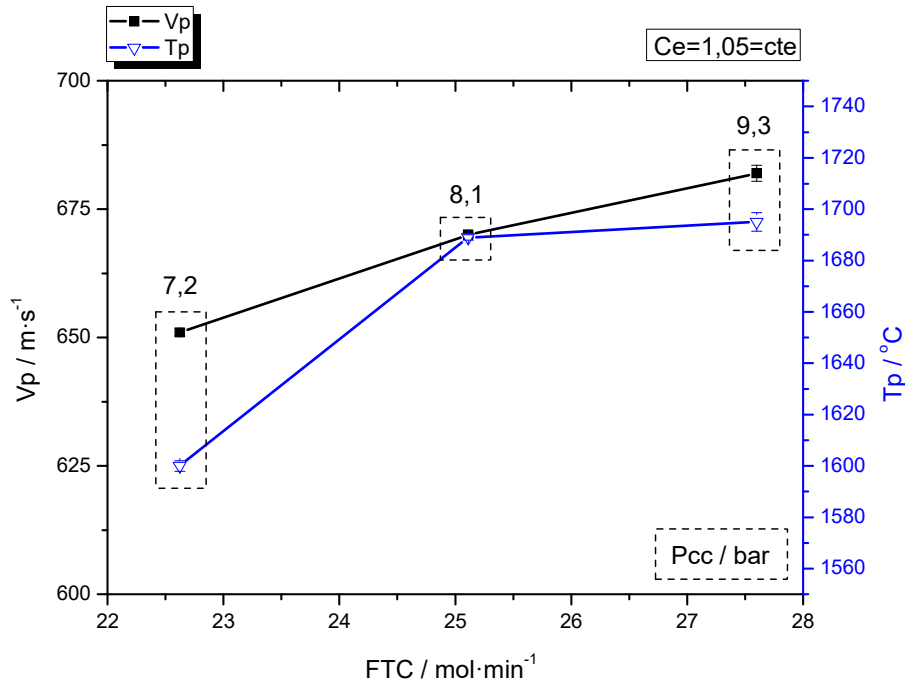


Fig. 5.15: Efecto del sobre Tp y Vp, bajo estequiometría (Ce) constante.

Del análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.15 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento del FTC provoca un incremento de la Pcc, que a su vez provoca el aumento prácticamente proporcional de la Vp.
- El aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$ aumenta la temperatura de la llama de combustión, que a su vez aumenta la Tp.
- Para un caudal de alimentación de polvo de aporte y un valor de Ce constantes, el aumento del FTC produce un incremento de la Tp al haber mayor cantidad de

energía térmica disponible. A partir de $15 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, el incremento de V_p y T_p por unidad de combustible añadido parece menguar, hecho que pone en duda la viabilidad económica de utilizar caudales superiores.

5.3.1.4. Efecto de los gases y C_e sobre V_p y T_p , para un FTC constante.

Tabla 5. 20: Recetas de proyección para el estudio del C_e sobre V_p y T_p .

Receta	O_2	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	FTC	C_e	Pcc	Parámetros Termocinéticos									
						Nº	nlpm	$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$	[ad]	bar	$V_p / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		$T_p / ^\circ\text{C}$	
												V_p	D. Std	T_p	D. Std
88	533	16,1	25,113	0,98	8,5	671	1,89	1655	3,08						
71	535	15	25,112	1,05	8,1	670	0,52	1689	1,03						
89	537	13,9	25,111	1,06	7,8	668	1,93	1621	5,22						

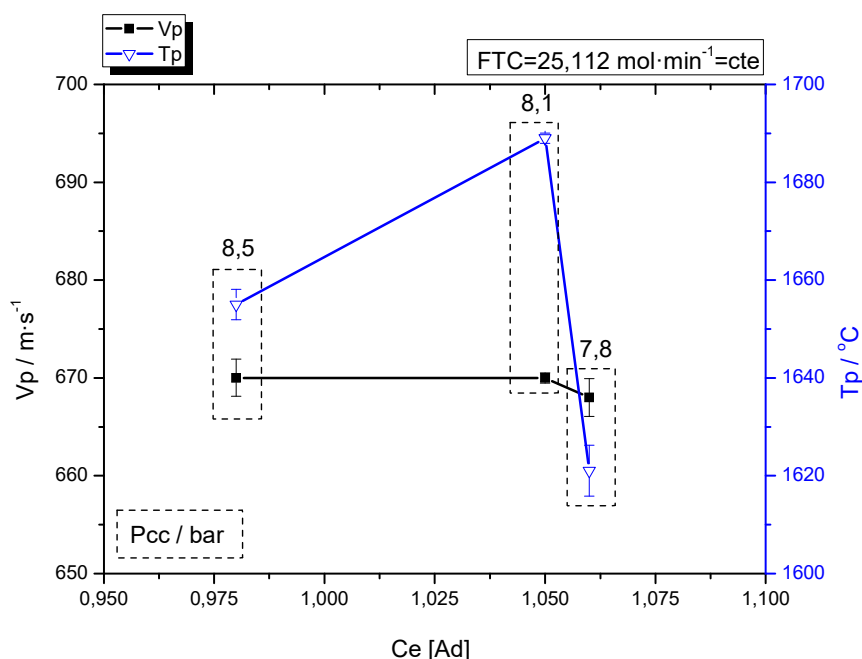


Fig.5.16: Efecto del C_e sobre V_p y T_p , bajo FTC constante.

Del análisis de la gráfica presente en la Fig.5.16 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento de la V_p al reducir C_e , que produciría un aumento de la P_{cc} originando una mayor velocidad y densidad de los gases proyectados.
- El aumento de la T_p al reducir C_e , que proporcionaría una mayor energía de combustión y una consecuente mayor T_p .
- El aumento de la proporción combustible/oxígeno (C_e) para un FTC constante, produce el aumento de la P_{cc} y, consecuentemente, de la V_p y de T_p además de la de la temperatura de llama.

- Se observa una variación casi imperceptible de la V_p , pero una gran variabilidad de la T_p , con la variación de C_e bajo FTC constante

5.3.1.5. Efecto de la D_p sobre V_p y T_p .

Tabla 5.21: Recetas para el estudio del efecto de D_p sobre V_p y T_p .

Receta	O_2	$C_{12}H_{26}$	D_p	C_e	Pcc	Parámetros Termocinéticos									
						Nº	nlpm	$L \cdot h^{-1}$	mm	[ad]	bar	$V_p / m \cdot s^{-1}$		$T_p / ^\circ C$	
												Vp	D. Std	Tp	D. Std
71	535	15	100	1,051	8,1	665	2,0	1654	1,9						
			200			680	2,2	1675	4,3						
			230			675	1,1	1703	2,0						
			250			670	0,5	1689	1,0						
			270			656	1,5	1642	1,6						
			300			635	1,5	1584	4,6						

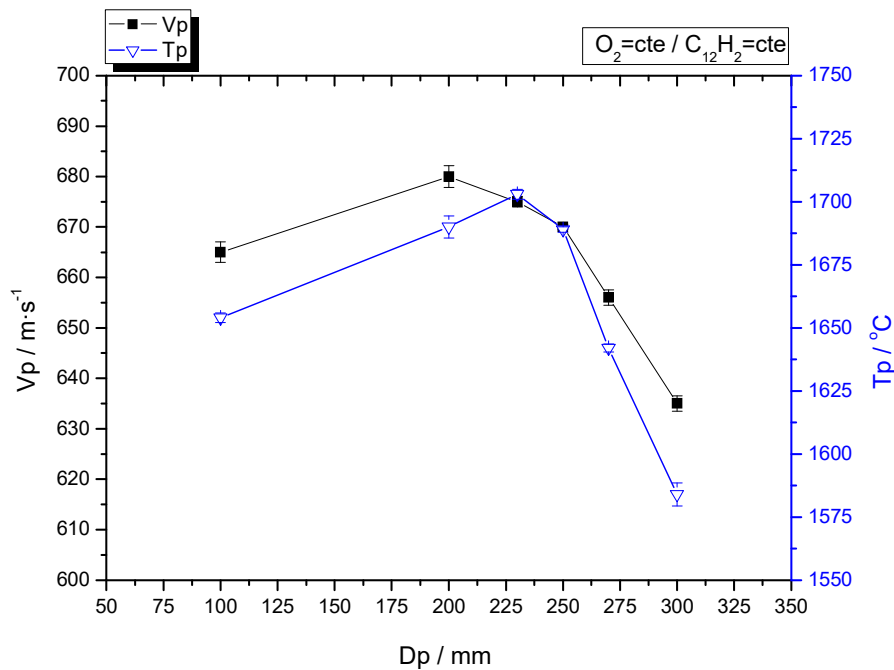


Fig. 5.17: Efecto de la D_p sobre V_p y T_p para la receta R15.

Del análisis de la gráfica de la Fig. 5.17 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento de V_p y T_p desde la boca de la pistola hasta una distancia comprendida entre 200 mm y 225 mm, que se debería muy probablemente a la aceleración de los gases provocada por la diferencia de presiones entre el interior del cañón de la pistola y la presión atmosférica externa [SGN04]. La adaptación progresiva de la presión de los gases de combustión desde el interior

de la pistola hasta alcanzar la presión atmosférica provoca la formación de las denominadas ondas de choque o “Shock Diamonds” en el interior de la llama de proyección, que producen la sobre-aceleración y sobrecalentamiento tanto de los gases de combustión como de las partículas proyectadas, en línea con [LAL02].

- La reducción progresiva de V_p con el incremento de D_p para distancias superiores a 200 mm, por efecto de frenado por el impacto con la atmósfera.
- La reducción progresiva de T_p con el incremento de D_p para distancias superiores a 230 mm, por el efecto refrigerante producido por el contacto con el aire atmosférico, en línea con [LAL02].
- La T_p máxima alcanzada con esta pistola ($T_p=1703$ °C) se ha presentado para una D_p de 225 mm.
- La V_p máxima alcanzada con esta pistola ($V_p=680$ m·s⁻¹) se ha presentado para una D_p de 200 mm.
- Una gran fiabilidad de resultados de V_p y T_p , reflejada en unos valores de desviación estándar siempre inferiores al 2,2% y 4,6 %, respectivamente.

Tabla 5.22: Resultados termocinéticos de proyección de la pistola WokaJet400-ST.

		O ₂ / nlpm		
		508	535	562
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	1,11 ⁽¹⁾	1,17 ⁽¹⁾	1,23 ⁽¹⁾
		657 ± 3,5 ⁽²⁾	666 ± 2,4 ⁽²⁾	675 ± 1,9 ⁽²⁾
		1643 ± 5,0 ⁽³⁾	1624 ± 5,5 ⁽³⁾	1614 ± 3,1 ⁽³⁾
	15	1 ⁽¹⁾	1,05 ⁽¹⁾	1,10 ⁽¹⁾
		660 ± 3,4 ⁽²⁾	670 ± 0,5 ⁽²⁾	675 ± 1,6 ⁽²⁾
	1663 ± 5,9 ⁽³⁾	1689 ± 1,0 ⁽³⁾	1677 ± 1,8 ⁽³⁾	
16,5	0,91 ⁽¹⁾	0,96 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	
	663 ± 1,4 ⁽²⁾	673 ± 1,3 ⁽²⁾	677 ± 1,1 ⁽²⁾	
	1630 ± 3,00 ⁽³⁾	1651 ± 3,0 ⁽³⁾	1683 ± 3,2 ⁽³⁾	
Donde:				
(1) Ce.				
(2) Valor de T_p expresada en °C.				
(3) Valor de V_p expresada en m·s ⁻¹				
(4) D_p utilizada: 250 mm.				

El análisis de los valores de la Tabla 5.22 refleja los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de O_2 provoca un incremento significativo de V_p junto a una reducción significativa de T_p .
- El aumento del caudal de combustible afectaría significativamente tanto a la V_p como a la T_p , provocando un incremento conjunto de V_p y T_p .
- En términos generales, el caudal de $C_{12}H_{26}$ quemado y el C_e determinarían la T_p alcanzada, mientras que el FTC determinaría la V_p y el tiempo de residencia del material proyectado en el interior del haz de proyección.

5.3.1.6. Análisis estadístico termocinético de la pistola WokaJet ST.

Una vez determinados los parámetros termocinéticos de todas las recetas de proyección utilizadas con la pistola WokaJet ST se ha procedido a realizar un estudio estadístico, con el fin de determinar la existencia o no de efectos significativos de las diferentes parámetros de proceso sobre ambos parámetros termocinéticos V_p y T_p . En la Tabla 5. 23 se muestran los valores de probabilidad “p valor” obtenidos en el test de normalidad, que se han realizado con cada una de las variables y respuestas analizadas en el estudio termocinético en la pistola WokaJet-400 con configuración STD. El análisis de los valores de probabilidad presentes en la Tabla 5. 23 ha confirmado una distribución normal de valores ambas variables termocinéticas evaluadas (V_p , T_p), independientemente de la D_p utilizada.

Tabla 5. 23: Resultados del test de normalidad para la pistola Woka-ST.

Variable, p valor	Dp / mm		
	280	300	320
V_p	<0,005	<0,005	<0,005
T_p	<0,005	<0,005	<0,005

En la Tabla 5. 24 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos con los tests estadísticos realizados con el fin de analizar el efecto de los parámetros de proyección sobre las condiciones termocinéticas del polvo proyectado.

Tabla 5. 24: Resultados del análisis estadístico de primer nivel de la pistola Woka-ST.

Factores\Respuesta	Dp / mm					
	230		250		270	
	V_p	T_p	V_p	T_p	V_p	T_p
Caudal O_2 /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal $C_{12}H_{26}$ / l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C_e / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

El análisis de los resultados mostrados en la Tabla 5. 24 confirman un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de los tres parámetros principales de proyección en ambos parámetros termocinéticos evaluados (T_p y V_p), independientemente de la D_p utilizada.

5.4. Pistola DJH 2600 DJM

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes al estudio termocinético efectuado con las diferentes recetas de proyección utilizadas con la pistola de combustible fas “DJH-2600”.

5.4.1. Consideraciones termocinéticas de la pistola DJH-2600-DJM.

En la pistola DJ2600 se introducen un total de cuatro gases distintos en el interior de la cámara de combustión: H_2 como combustible, O_2 como gas comburente, N_2 como gas portador del polvo de aporte, además de aire como gas envolvente.

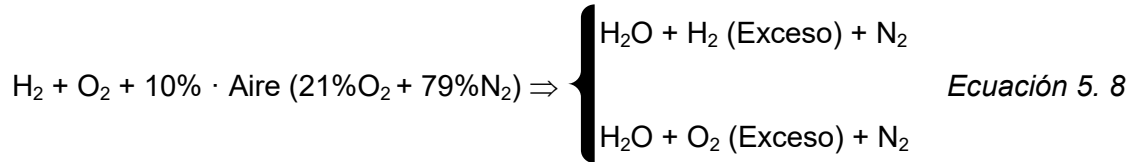
Para la realización de los cálculos estequiométricos se ha considerado que parte del aire envolvente también interviene en la reacción de combustión. Teniendo en cuenta que el aire se compone aproximadamente por un 21% de O_2 y un 79% de N_2 , ambas especies afectan tanto a las condiciones térmicas como cinéticas de combustión, participando el O_2 en la combustión, mientras que el N_2 actúa como refrigerante de la llama, inyector, cañón y cámara de combustión [VBC10].

Debido a las diferencias de densidad y presión, el aire envolvente se sitúa alrededor de las paredes de la cámara de combustión formando una especie de anillo exterior que confina la llama de combustión, favoreciendo el efecto refrigerante sobre las paredes internas de la pistola y limitando la intervención del oxígeno del aire en la combustión [LCh09]. A nivel general, a pesar de la existencia de diferentes estudios que por simplificación consideran que el 100% del O_2 del aire interviene en la combustión [Rus07], a nivel general se acepta la idea de que la totalidad del oxígeno contenido en el aire no interviene en la reacción de combustión [IDA07, VBC10].

Del aire que se introduce en la cámara de combustión, tanto el fabricante (SULZER METCO) como diferentes autores [Gao07, Nin05], estiman que solo un 10% participa en la combustión, actuando el 90% restante como barrera térmica para proteger las paredes de la cámara de combustión. Los cálculos estequiométricos de combustión

efectuados en esta tesis doctoral, se han llevado a cabo teniendo en cuenta que solo un 10% del O₂ del aire envolvente interviene en la combustión.

Las reacciones de combustión que pueden tener lugar son las siguientes:



La energía que se desprende durante la combustión depende de la relación estequiométrica (Ce), mientras que el FTC influye sobre la velocidad del sistema.

En las curvas presentes en la Fig. 5.3 puede verse que la temperatura máxima no se alcanza para la relación estequiométrica, que para el caso del oxígeno y el hidrógeno correspondería a una estequiometría Ce = 0,5, sino que se alcanza para un valores inferiores que serían equivalentes a una estequiometría Ce ≈ 0,43, tal y como indican diversos autores [Ekl78, Gao07, Hew72, Hew723, Hew724, KGK00, Kla08, Nin05, Rus07].

La obtención de temperaturas máximas de la llama en la combustión de H₂ con O₂ por debajo de su punto estequiométrico teórico estaría asociado a la aparición de fenómenos de disociación de gases, tal y como argumentan diferentes fuentes bibliográficas [Kla08, Nin05, Ram08, Rus07, Wan00].

El incremento de temperatura de la llama de combustión hasta temperaturas cercanas a los 3000 °C provoca fenómenos de disociación, tanto en los gases de combustión (H₂ y O₂) como de los gases producto de la combustión (CO₂, H₂O), dando lugar a la formación de diferentes especies como CO, H⁺, O, OH⁻, C. El carácter endotérmico de las reacciones de disociación produciría la absorción de parte de la energía térmica generada por la combustión, que explicaría la pérdida de temperatura de la llama.

Las condiciones de proyección analizadas en este estudio, teniendo en cuenta que el 10% del oxígeno presente en el aire envolvente interviene en la reacción de combustión, dan lugar a llamas de naturaleza reductora con coeficientes Ce ≤ 0,5.

5.4.2. Evaluación termocinética de la Pistola DJH 2600DJM.

En este subapartado de la caracterización experimental efectuada sobre la pistola de combustible gaseoso “DJH 2600”, se presentan los resultados obtenidos en la evaluación termocinética, con el fin de estudiar los siguientes aspectos:

- Efecto de caudal de H₂ sobre Vp y Tp (Tabla 5.25).
- Efecto del caudal de O₂ sobre Vp y Tp (Tabla 5.26).
- Efecto del caudal de Aire sobre Vp y Tp (Tabla 5.27).
- Efecto de Ce sobre Vp y Tp, bajo FTC constante (Tabla 5.29).
- Efecto del FTC bajo Ce y caudal de aire constantes (Tabla 5.28).
- Efecto de la Dp sobre Vp y Tp (Tabla 5.30).
- Análisis estadístico de resultados termocinéticos (Tabla 5.32 y Tabla 5.33).

5.4.2.1. Efecto de caudal de H₂ sobre Vp y Tp.

Tabla 5.25: Recetas de proyección para el estudio del efecto del caudal de H₂.

Receta	O ₂ nlpm	H ₂ nlpm	Aire nlpm	Ce [ad]	Parámetros Termocinéticos			
					Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
					Vp	D. Std	Tp	D. Std
8	280	600	343	0,479	654	1,2	1779	2,9
18		617		0,465	656	1,5	1807	2,3
17		634		0,453	663	0,9	1852	0,9
5		651		0,440	665	1,0	1858	1,1

Del análisis de la gráfica de la Fig. 5. 18 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo y continuo de Vp con el aumento del caudal de H₂, aunque con tendencia a una cierta estabilización a medida que se alcanzan valores de Ce cercanos al valor teóricamente estequiométrico (Ce=0,5).
- El aumento progresivo de Tp con el aumento del caudal de H₂, aunque con tendencia a una cierta estabilización a medida que se alcanzan valores de Ce cercanos al valor teóricamente estequiométrico (Ce=0,5).

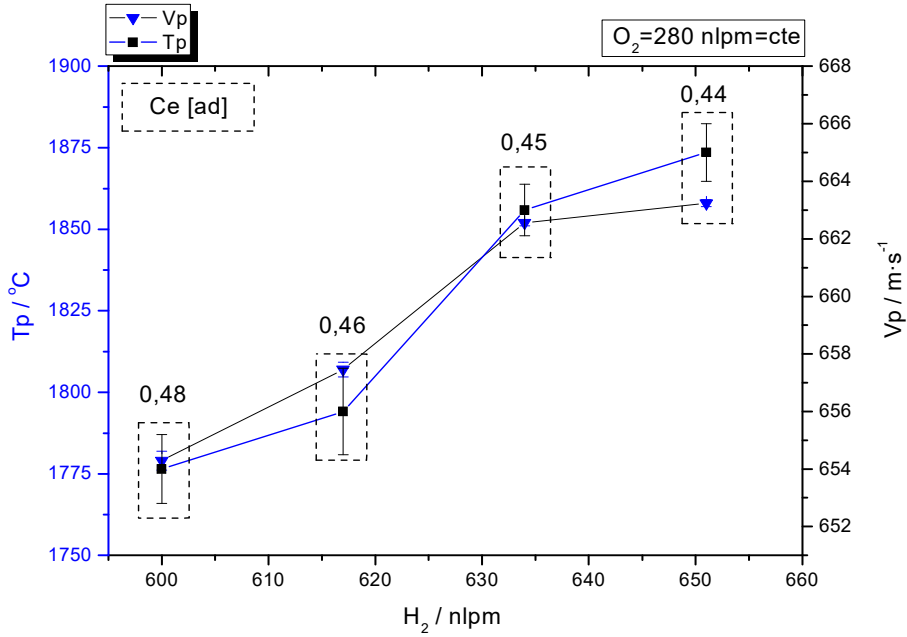


Fig. 5. 18: Efecto del caudal de H₂ sobre Tp y Vp, bajo caudal de O₂ constante.

5.4.2.2. Efecto de caudal de O₂ sobre Vp y Tp.

Tabla 5.26: Análisis termocinéticos de las recetas bajo caudales constantes de H₂ y aire.

Receta	O ₂	H ₂	Aire	Ce	Parámetros Termocinéticos							
					Nº	nlpm	nlpm	nlpm	Vp / m·s ⁻¹		Tp / °C	
									Vp	D. Std	Tp	D. Std
8	230	634	343	0,374	635	0,7	1830	1,2				
18	260			0,421	653	0,5	1844	1,0				
17	270			0,437	659	0,8	1860	1,9				
5	280			0,453	663	0,9	1852	0,9				

Del análisis de la gráfica presente en la Fig. 5.19 destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo y continuo de Vp con el aumento del caudal de O₂, que parecen describir una proporcionalidad prácticamente lineal dentro del intervalo de caudales de O₂ analizado.
- El aumento progresivo de Tp con el aumento del caudal de O₂ hasta alcanzar valores de Ce próximos a 0,43, a partir del cual se produce una reducción progresiva de la Tp, tal y como indican ciertos estudios [Gao07, Hew72, Hew723, Kla08, Nin05, Rus07].

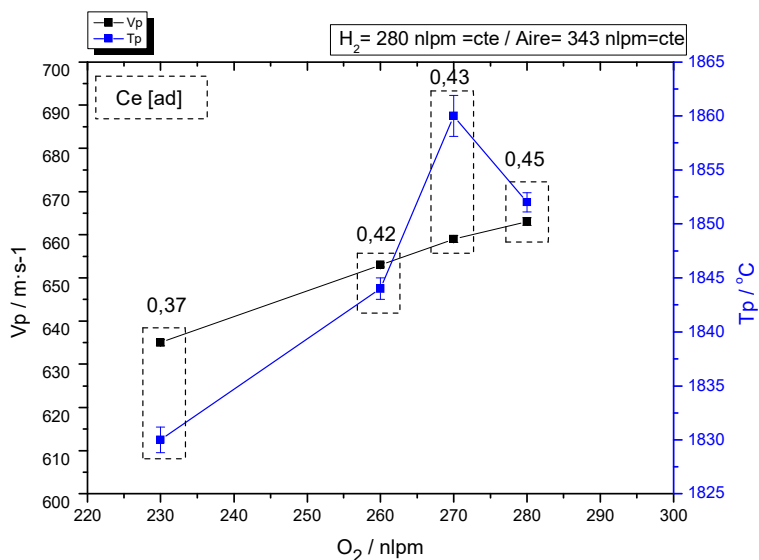


Fig. 5.19: Efecto del caudal de O_2 sobre T_p y V_p , para caudales de H_2 y aire constantes.

5.4.2.3. Efecto de caudal de aire sobre V_p y T_p .

Tabla 5.27: Recetas de proyección para el estudio del efecto del aire sobre V_p y T_p .

Receta	O_2	H_2	Aire	Ce	Parámetros Termocinéticos							
					Nº	nlpm	nlpm	nlpm	V_p / m·s ⁻¹		T_p / °C	
									Vp	D. Std	Tp	D. Std
9	280	634	200	0,448	583	0,8	1729	1,5				
32			243	0,450	609	1,8	1731	2,6				
19			300	0,452	636	1,1	1784	3,8				
5			343	0,453	663	0,9	1852	0,9				

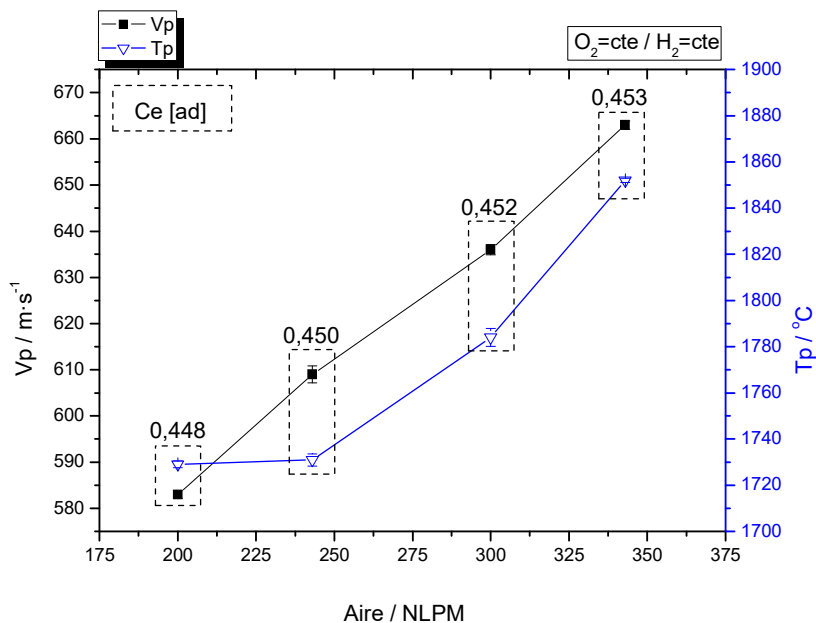


Fig. 5. 20: Efecto del caudal de Aire sobre T_p y V_p , bajo O_2 y H_2 cte.

Del análisis de la gráfica de la Fig. 5. 20, destacan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo, prácticamente lineal, de la V_p con el aumento del caudal de aire. El aumento del caudal de aire aumenta el FTC produciendo el aumento de la Pcc y consecuentemente de la velocidad de llama y de V_p .
- El aumento de la T_p con el aumento del caudal de aire, debido al aumento del O_2 disponible para la combustión, dentro del intervalo de valores de C_e analizados.

5.4.2.4. Efecto del FTC bajo C_e y caudal de aire constantes.

Tabla 5.28: Recetas de proyección para el estudio del efecto del FTC sobre V_p y T_p .

Receta	O_2	H_2	Aire	FTC	Ce	Parámetros Termocinéticos			
						$V_p / m \cdot s^{-1}$		$T_p / ^\circ C$	
						V_p	D. Std	T_p	D. Std
33	264	600	343	1207	0,453	650	0,9	1817	2,7
34	272	617		1232		653	0,8	1825	1,6
5	280	634		1257		663	0,9	1852	0,9
35	288	651		1282		665	0,7	1852	1,2
21	294	666		1303		666	0,6	1832	1,9

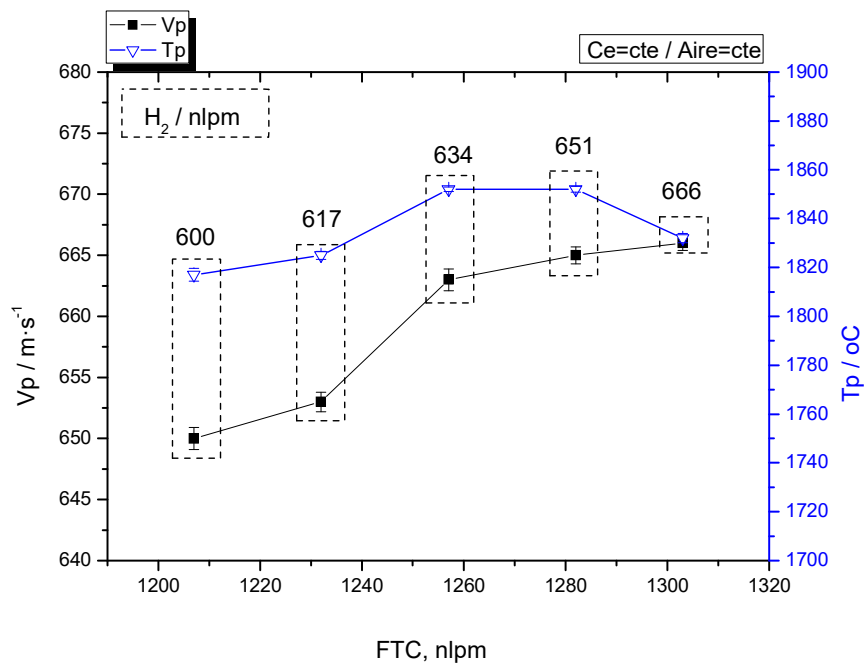


Fig. 5. 21: Efecto del FTC sobre T_p y V_p , bajo C_e y un caudal de aire constantes.

El análisis de la gráfica de la Fig. 5. 21 ha reflejado los siguientes aspectos;

- El aumento progresivo de V_p con el aumento del FTC, experimentando una cierta tendencia a la estabilización para FTC próximos a 1300 nlpm.

- El aumento progresivo de T_p con el aumento del FTC hasta valores de caudal comprendidos entre los 1260 nlpm y 1280 nlpm, que al ser sobrepasado produce la inversión de dicha tendencia.
- Bajo C_e constante y caudal de aire constante, el incremento de FTC provoca un incremento de V_p y T_p hasta cierto valor límite, a partir del cual la T_p disminuye y la V_p se estabiliza.

5.4.2.5. Efecto del C_e bajo FTC y caudal de aire constantes.

Tabla 5.29: Recetas para el estudio del efecto de C_e sobre V_p y T_p , bajo FTC constante.

Receta	O ₂ nlpm	H ₂ nlpm	Aire nlpm	FTC nlpm	C _e [ad]	Parámetros Termocinéticos			
						V _p / m·s ⁻¹		T _p / °C	
						V _p	D. Std	T _p	D. Std
31	300	614	343	56,12	0,500	665	1,2	1795	1,5
27	297	617			0,493	664	1,0	1796	2,3
5	280	634			0,453	663	0,9	1852	0,9
28	263	651			0,415	657	1,0	1864	2,8
30	260	654			0,409	656	0,7	1878	1,3
26	246	668			0,379	650	0,1	1862	0,9
29	230	684			0,347	647	0,5	1845	0,8

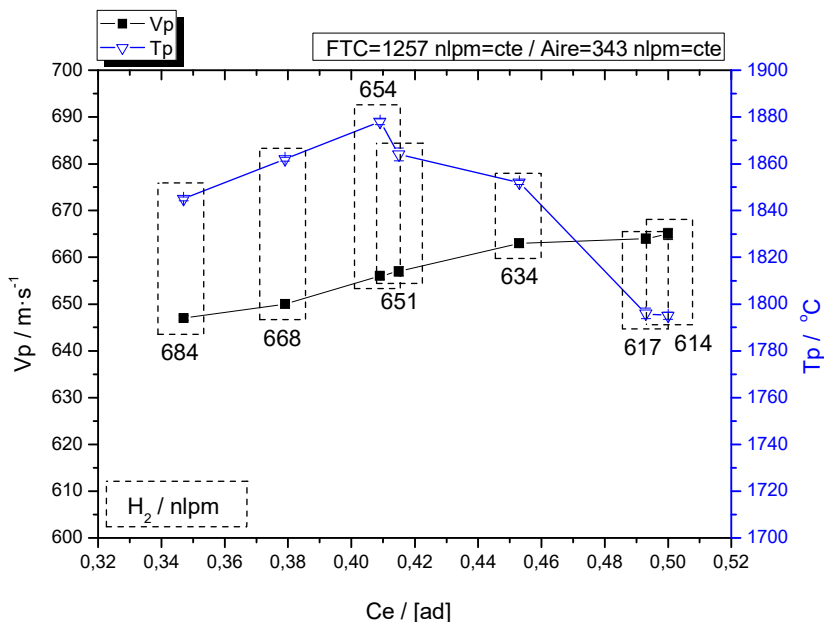


Fig. 5. 22: Efecto de C_e sobre V_p y T_p bajo FTC constante.

El análisis de la gráfica de la Fig. 5. 22 y de los valores mostrados en la Tabla 5. 29 ha reflejado los siguientes aspectos:

- Bajo condiciones de llama reductora $Ce < 0,5$, el aumento del Ce provoca un incremento progresivo y prácticamente lineal de la V_p .
- Bajo condiciones de llama reductora $Ce < 0,5$ el aumento de Ce provoca un incremento de T_p hasta un valor límite, por encima del cual se invierte la tendencia y, que según los resultados, se encontraría en el intervalo de estequiometría $0,40 < Ce < 0,41$.

5.4.2.6. Efecto de D_p sobre V_p y T_p .

Tabla 5.30: Recetas para el estudio del efecto de D_p sobre V_p y T_p .

Receta	O ₂ nlpm	H ₂ nlpm	Aire nlpm	D _p mm	Ce [ad]	Parámetros Termocinéticos			
						V _p / m·s ⁻¹		T _p / °C	
						V _p	D. Std	T _p	D. Std
5	280	634	343	220	0,453	670	2,2	1869	1,7
				240		666	0,8	1865	0,7
				250		664	0,9	1858	0,5
				260		663	0,9	1852	0,9
				270		657	0,8	1825	2,4
				280		651	0,7	1816	1,6
				300		646	1,0	1804	1,2
				320		633	0,7	1790	2,2

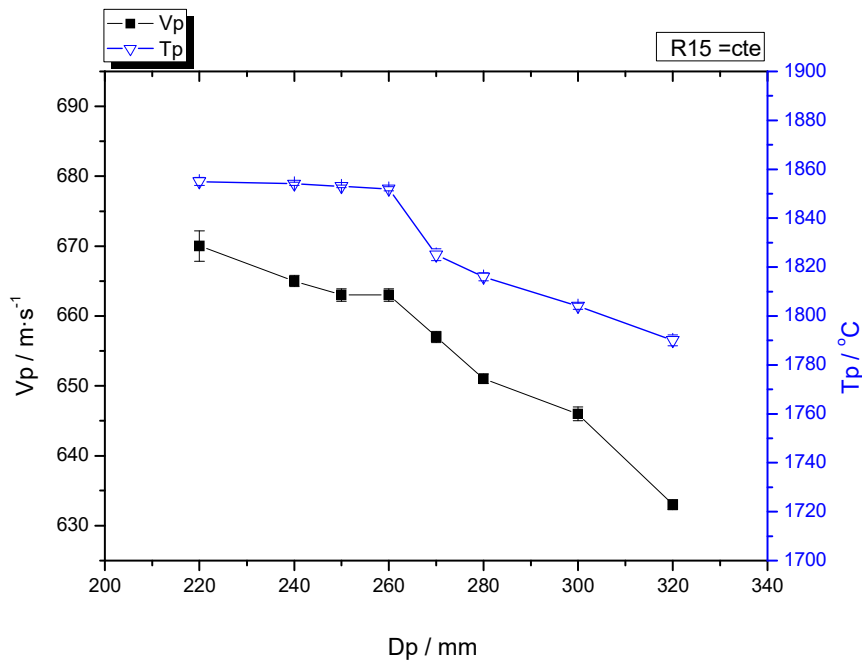


Fig. 5. 23: Efecto de la D_p sobre V_p y T_p para la receta R5.

Del análisis de la gráfica de la Fig. 5. 23 destacan los siguientes aspectos:

- La disminución progresiva y prácticamente lineal de V_p con el aumento de D_p .
- La disminución progresiva de T_p con el aumento de D_p , por el efecto de enfriamiento producido por el contacto directo con la atmósfera.
- Una gran fiabilidad de los resultados de V_p y T_p , que se ha reflejado en una variabilidad de resultados muy reducida, con un valor de desviación estándar siempre inferior al 2,2 % y 2,4 %, respectivamente.

Tabla 5.31: Valores termocinéticos de la matriz experimental principal de la pistola DJH 2600.

		O_2 / nlpm		
		230	260	280
H_2 / nlpm	600	0,395 ⁽¹⁾	0,445 ⁽¹⁾	0,479 ⁽¹⁾
		631 ± 0,6 ⁽²⁾	651 ± 1,2 ⁽²⁾	654 ± 1,2 ⁽²⁾
		1811 ± 1,3 ⁽³⁾	1831 ± 2,1 ⁽³⁾	1779 ± 2,9 ⁽³⁾
	617	0,384 ⁽¹⁾	0,433 ⁽¹⁾	0,465 ⁽¹⁾
		633 ± 2,5 ⁽²⁾	653 ± 2,3 ⁽²⁾	656 ± 1,5 ⁽²⁾
		1836 ± 1,6 ⁽³⁾	1841 ± 2,1 ⁽³⁾	1807 ± 2,3 ⁽³⁾
	634	0,374 ⁽¹⁾	0,421 ⁽¹⁾	0,453 ⁽¹⁾
		635 ± 0,7 ⁽²⁾	654 ± 0,5 ⁽²⁾	663 ± 0,9 ⁽²⁾
		1833 ± 2,6 ⁽³⁾	1844 ± 1,0 ⁽³⁾	1852 ± 0,9 ⁽³⁾
Donde: (1) Ce. (2) Valor de T_p expresado en °C. (3) Valor de V_p expresado en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. (*) D_p utilizada: 260 mm.				

El análisis de los valores de la Tabla 5.31, refleja los siguientes aspectos:

- El incremento del caudal de O_2 produce un aumento significativo de V_p . Respecto a la temperatura de partícula, el aumento del caudal de oxígeno provoca el aumento del coeficiente estequiométrico, que según diferentes autores presenta un máximo de temperatura en el rango de valores comprendidos entre 0,43 y 0,44 [Gao07, Nin05]. El aumento del caudal de oxígeno para valores de Ce comprendidos entre 0,0 y 0,4 produce el aumento de

T_p al aumentar la cantidad de combustible quemado. El aumento del caudal de oxígeno a partir de valores de C_e superiores a 0,44 produce la disminución de la T_p debido a fenómenos de disociación.

- El incremento del caudal de H_2 produce el incremento conjunto de V_p y T_p . En términos generales, el aumento de ambos caudales (O_2 y H_2) produce el aumento de V_p , siendo el caudal de oxígeno el que mayor incidencia provoca sobre V_p . No obstante, la T_p parece estar determinada por dos factores principales: el caudal de hidrógeno quemado y el C_e . El caudal de hidrógeno quemado determina la energía máxima de la llama, mientras que el C_e determina la temperatura alcanzada dentro del rango posible determinado por la cantidad de combustible, el carácter de la llama (reductora, neutra y oxidante) así como la densidad y las especies gaseosas, resultantes de la combustión, presentes en el haz de combustión, [LSC04].

5.4.2.7. Análisis estadístico termocinético de la pistola DJH-2600.

Una vez determinados los parámetros termocinéticos de todas las recetas de proyección utilizadas con la pistola DJH-2600 se ha procedido a realizar el estudio estadístico de resultados, con el fin de determinar la existencia o no de efectos significativos de las diferentes parámetros de proceso sobre ambos parámetros termocinéticos V_p y T_p .

En la Tabla 5.32 se muestran los valores de probabilidad “p valor” obtenidos con el test de normalidad, que se han realizado con cada una de las variables y respuestas analizadas en el estudio termocinético en la pistola DJH-2600. El análisis de los valores de probabilidad presentes en la Tabla 5.32 ha confirmado una distribución normal de valores de ambas variables termocinéticas evaluadas, independientemente de la D_p utilizada.

Tabla 5. 32: Resultados del test de normalidad para la pistola DJH-2600.

Variable, p valor	Dp / mm		
	250	260	270
V_p	<0,005	<0,005	<0,005
T_p	<0,005	<0,005	<0,005

En la Tabla 5.33 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos con los tests estadísticos realizados con el fin de analizar el efecto de los parámetros de proyección sobre las condiciones termocinéticas del polvo proyectado.

Tabla 5. 33: Resultados del análisis estadístico de primer nivel de la pistola DJH-2600.

Factores\Respuesta	Dp / mm					
	250		260		270	
	Vp	Tp	Vp	Tp	Vp	Tp
Caudal O ₂ / nlpm	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal H ₂ / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal Aire / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FTC / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

El análisis de los resultados mostrados en la Tabla 5. 33 confirman un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de los tres parámetros principales de proyección sobre ambos parámetros termocinéticos evaluados (Tp y Vp), independientemente de la distancia de proyección utilizada.

5.4.3. Análisis comparativo de resultados termocinéticos.

El análisis de las gráficas de la Fig. 5. 24 pone de manifiesto las diferencias existentes a nivel termocinético entre la pistola DJH-2600 y la pistola WokaJet-400, así como entre ambas configuraciones internas de la pistola WokaJet-400 (STD y ST).

Del análisis de los valores mostrados en la Fig. 5. 24 se han extraído las siguientes conclusiones:

- Los valores más elevados de Tp se han alcanzado con las recetas de proyección utilizadas por la pistola DHJ-2600, que serían el fruto de la utilización de un combustible más energético y de una mínima Vp. Las partículas de polvo proyectado estarían sometidas a mayores temperaturas de llama durante tiempos de exposición más prolongados, que justificarían la obtención de máximas temperaturas de calentamiento.
- Los valores más elevados de Vp se han alcanzado con las recetas de proyección utilizadas por la pistola WokaJet-400 con configuración de combustión STD, que serían el resultado de la generación de máximos niveles de Pcc. Las partículas de polvo proyectado estarían sometidas a máxima presión y aceleración que justificarían la obtención de máximos valores de velocidades de proyección.
- La pistola WokaJet-400 con configuración STD y la pistola DJH-2600 presentan diferencias significativas en cuanto a Vp, a pesar de mostrar valores de Tp bastante similares.

- Por lo que respecta a la configuración interna de la pistola WokaJet-400, la configuración ST ha mostrado valores de T_p y V_p significativamente menores a la configuración STD, como resultado de su menor dimensionado interno, aunque solo presenta diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.005$) respecto a T_p .
- A la vista de los resultados obtenidos mediante el estudio termocinético efectuado en este apartado de la tesis, parece que la V_p es el parámetro más diferenciador entre las tres pistolas analizadas.

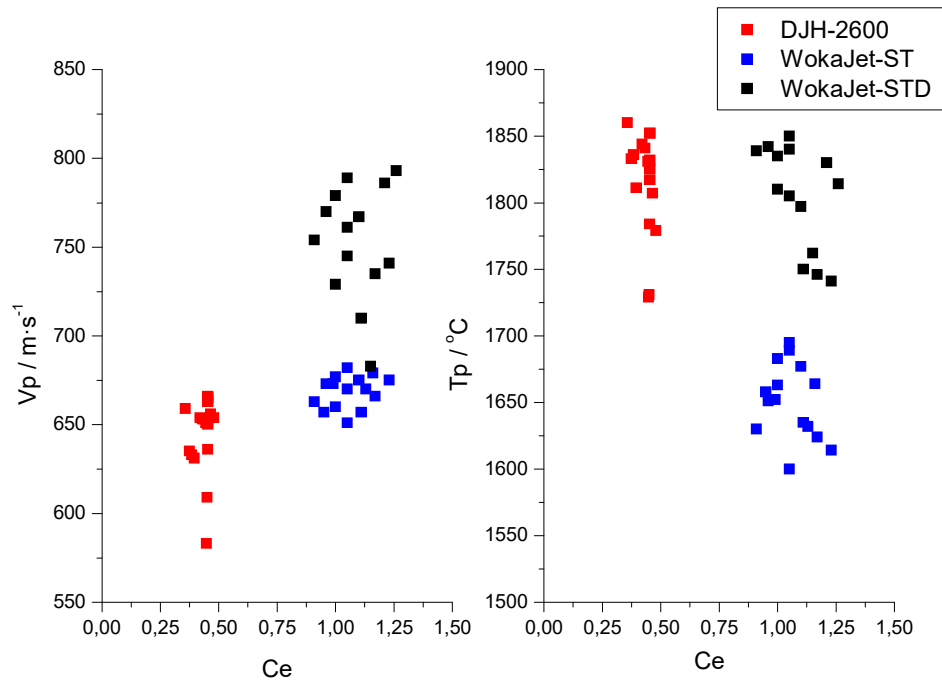


Fig. 5. 24: Comparación de valores de V_p y T_p en función de la pistola HVOF.

El análisis estadístico comparativo entre las tres pistolas HVOF evaluadas en este estudio ha demostrado la presencia de diferencias estadísticamente significativas de V_p entre las tres pistolas HVOF, que se han cumplido en los test estadísticos de FISHER y TUKEY, tal y como puede observarse en la gráfica de la Fig. 5.25.

Asimismo, el análisis estadístico comparativo entre las tres pistolas HVOF evaluadas en este estudio no ha mostrado la presencia de diferencias estadísticamente significativas de T_p entre la pistola Woka-STD y la pistola DJH-2600, aunque ambas sí muestran diferencias estadísticamente significativas respecto a la pistola Woka-ST, tal y como puede observarse en la gráfica de la Fig. 5.26.

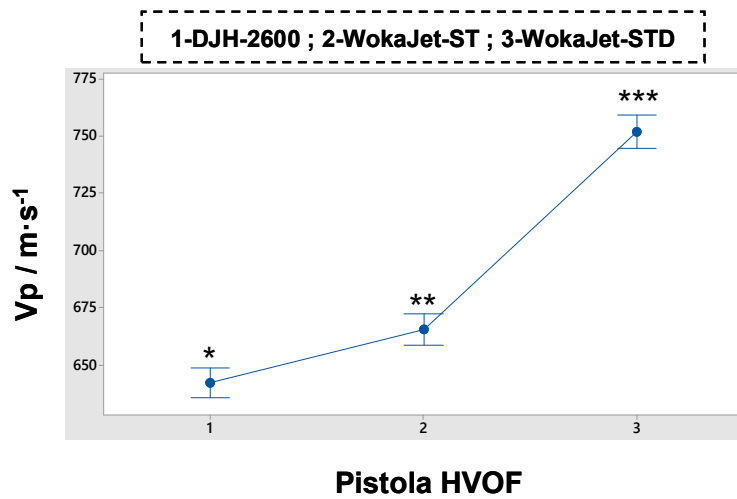


Fig. 5. 25: Análisis estadístico del efecto del tipo de pistola HVOF sobre V_p . Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

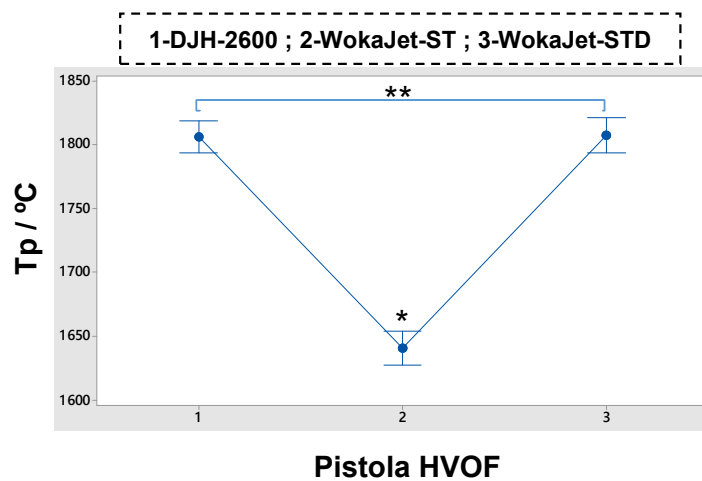


Fig. 5. 26: Análisis estadístico del efecto del tipo de pistola HVOF sobre T_p . Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

Capítulo 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

6.1.	Introducción.	184
6.2.	Resultados experimentales	185
6.2.1.	Resultados experimentales de la pistola WokaJet-STD.	185
6.2.1.1.	Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-STD.	185
6.2.1.2.	Caracterización experimental suplementaria de la pistola Woka-STD.	191
6.2.2.	Resultados experimentales de la pistola WokaJet-ST.	193
6.2.2.1.	Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-ST.	193
6.2.2.2.	Caracterización experimental suplementaria.	201
6.2.3.	Resultados experimentales de la pistola DJH-2600.	203
6.2.3.1.	Caracterización experimental principal de la pistola DJH-2600.	203
6.2.3.2.	Caracterización experimental suplementaria de la pistola DJH-2600.	210
6.3.	Análisis de resultados	213
6.3.1.	Análisis microestructural.	213
6.3.1.1.	Análisis microestructural del polvo de aporte.	213
6.3.1.2.	Análisis microestructural de los recubrimientos.	214
6.3.2.	Análisis de resultados de la pistola WokaJet-STD.	224
6.3.2.1.	Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-STD.	224
6.3.2.2.	Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-STD.	227
6.3.2.3.	Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-STD.	230
6.3.2.4.	Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-STD.	233
6.3.2.5.	Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-STD.	237
6.3.2.6.	Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-STD.	240
6.3.2.7.	Análisis de resultados de Desgaste de la pistola Woka-STD.	243
6.3.2.8.	Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-STD.	251
6.3.3.	Análisis de resultados de la pistola WokaJet-ST.	255
6.3.3.1.	Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-ST.	255
6.3.3.2.	Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-ST.	258
6.3.3.3.	Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-ST.	261
6.3.3.4.	Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-ST.	264
6.3.3.5.	Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-ST.	268
6.3.3.6.	Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-ST.	271
6.3.3.7.	Análisis de resultados de desgaste de la pistola Woka-ST.	274
6.3.3.8.	Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-ST.	281
6.3.4.	Análisis de resultados de la pistola DJH-2600.	284
6.3.4.1.	Análisis de resultados de rugosidad de la pistola DJH.	284
6.3.4.2.	Análisis de resultados de espesor de la pistola DJH.	287
6.3.4.3.	Análisis de resultados de porosidad de la pistola DJH.	291
6.3.4.4.	Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola DJH.	294
6.3.4.5.	Análisis de resultados de dureza de la pistola DJH.	298
6.3.4.6.	Análisis de resultados de corrosión de la pistola DJH.	301
6.3.4.7.	Análisis de resultados de desgaste de la pistola DJH.	304
6.3.4.8.	Análisis estadístico de resultados de la pistola DJH-2600.	317

6.3.5.	Análisis comparativo de resultados en función de la pistola HVOF.....	320
6.3.5.1.	Análisis comparativo de resultados de rugosidad.	320
6.3.5.2.	Análisis comparativo de resultados de espesor.	324
6.3.5.3.	Análisis comparativo de resultados de porosidad.	327
6.3.5.4.	Análisis comparativo de resultados de deflexión Almen.....	331
6.3.5.5.	Análisis comparativo de resultados de Dureza.....	335
6.3.5.6.	Análisis comparativo de resultados de corrosión.	338
6.3.5.7.	Análisis comparativo de resultados de velocidad de desgaste.	357
6.3.5.8.	Análisis estadístico de resultados en función de la pistola HVOF.....	362
6.3.6.	Resumen de los principales resultados.....	367
6.3.6.1.	Rugosidad.....	367
6.3.6.2.	Espesor.....	369
6.3.6.3.	Porosidad.....	371
6.3.6.4.	Deflexión Almen.....	373
6.3.6.5.	Dureza.....	375
6.3.6.6.	Corrosión.....	378
6.3.6.7.	Velocidad de desgaste.....	382

6.1. Introducción.

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización experimental realizada sobre los recubrimientos HVOF obtenidos (Fig.6.1), así como el correspondiente análisis de los mismos, incluyendo un análisis estadístico de resultados.

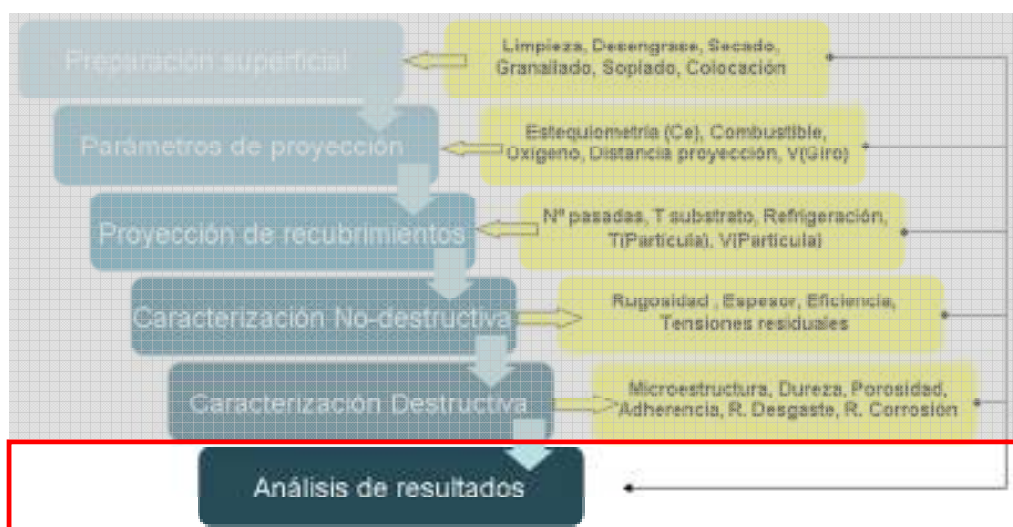


Fig.6.1: Etapa de análisis de resultados del diagrama de flujo experimental

Los resultados experimentales se muestran en dos bloques generales, denominados como resultados experimentales y análisis de resultados. Asimismo, los dos bloques principales han sido divididos a su vez en tres subapartados, cada uno correspondiente a las tres pistolas evaluadas en este estudio: Pistola WokaJet 400 configuración Standard (STD), Pistola WokaJet 400 configuración Small Target (ST) y Pistola DJH2600.

Dentro de cada subapartado de los resultados experimentales, se muestran detallados los valores finales representativos de cada una de las diferentes propiedades evaluadas. La caracterización experimental de los recubrimientos proyectados, tal y como se describe en el Capítulo 3 de esta tesis, ha consistido en una evaluación mecánica, tribológica y funcional de todos y cada uno de los recubrimientos producidos. La caracterización experimental se ha centrado en las siguientes propiedades: rugosidad superficial, espesor de capa, porosidad de capa, resistencia al desgaste, dureza, resistencia a corrosión y deflexión Almen.

6.2. Resultados experimentales

6.2.1. Resultados experimentales de la pistola WokaJet-STD.

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes al estudio efectuado sobre los recubrimientos base WC-10Co4Cr proyectados con la pistola de combustible líquido “WokaJet 400” con configuración estándar “STD”.

6.2.1.1. Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-STD.

En la Tabla 6.1 se especifican los parámetros principales de proyección, caudales de combustible y de oxígeno, así como el valor de D_p . Tal y como se muestra en la Tabla 6.1, para la confección de la denominada “Matriz experimental principal” de la pistola “Wokajet 400 STD” se han utilizado un total de tres variables de proyección con tres niveles diferentes; nivel bajo, medio y elevado para cada una de las tres variables:

- Se han utilizado tres caudales de O_2 : 800 nlpm, 850 nlpm y 900 nlpm.
- Se han utilizado tres caudales de $C_{12}H_{26}$: $18,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, $20,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$.
- Se han utilizado tres niveles de D_p : 280 mm, 300 mm y 320 mm.
- Todos los parámetros presentes en la Tabla 6.1 corresponden a valores de C_e de naturaleza oxidante con valores comprendidos entre $1,02 \leq C_e \leq 1,47$, con el fin de evitar la formación y acumulación de hollín en el interior de la cámara de combustión [Pow08, SBD06, SGN04, TST05].

Tabla 6.1: Matriz experimental principal de proyección de la pistola WokaJet400 -STD.

		O ₂ / nlpm		
		800	850	900
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	1,30 ⁽¹⁾	1,38 ⁽¹⁾	1,47 ⁽¹⁾
		R54 ⁽²⁾	R56 ⁽²⁾	R25 ⁽²⁾
		109 ⁽³⁾	110 ⁽³⁾	S55 ⁽³⁾
	20,5	1,15 ⁽¹⁾	1,22 ⁽¹⁾	1,29 ⁽¹⁾
		R49 ⁽²⁾	R19 ⁽²⁾	R32 ⁽²⁾
		S107 ⁽³⁾	S106 ⁽³⁾	S49 ⁽³⁾
	23,1	1,02 ⁽¹⁾	1,08 ⁽¹⁾	1,15 ⁽¹⁾
		R55 ⁽²⁾	R33 ⁽²⁾	R15 ⁽²⁾
		S108 ⁽³⁾	S51 ⁽³⁾	S50 ⁽³⁾
Donde:				
(1) Ce.				
(2) Receta de proyección utilizada.				
(3) Serie de proyección realizada.				
(*) Dp utilizadas: 280 mm, 300 mm y 320 mm.				

En la Tabla 6.2 pueden observarse los valores de Ra de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.1.

Tabla 6.2: Resultados de rugosidad de la matriz experimental WokaJet-STD.

		O ₂ / nlpm			Dp / mm
		800	850	900	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	3,30 ± 0,04	3,28 ± 0,09	3,24 ± 0,03	280
		3,57 ± 0,03	3,52 ± 0,13	3,42 ± 0,05	300
		3,65 ± 0,10	3,61 ± 0,06	3,60 ± 0,09	320
	20,5	3,29 ± 0,06	3,24 ± 0,08	3,16 ± 0,07	280
		3,41 ± 0,07	3,29 ± 0,11	3,18 ± 0,05	300
		3,53 ± 0,05	3,34 ± 0,18	3,34 ± 0,09	320
	23,1	3,21 ± 0,08	2,89 ± 0,10	3,01 ± 0,05	280
		3,35 ± 0,05	2,97 ± 0,10	3,11 ± 0,03	300
		3,49 ± 0,19	3,11 ± 0,09	3,14 ± 0,08	320
Ra / μm					

El análisis de los valores presentes en la Tabla 6.2, refleja los siguientes aspectos:

- Un aumento progresivo y generalizado del valor de Ra al incrementar la Dp.
- Una reducción progresiva y generalizada de Ra al aumentar el caudal de $C_{12}H_{26}$.
- Una reducción progresiva y generalizada del valor de Ra al aumentar el caudal de O_2 , aunque parecería estar ligado al valor de Ce.
- Las capas presentan valores de Ra comprendidos entre $2,89 \mu m$ y $3,65 \mu m$.

En la Tabla 6.3 pueden observarse los valores de espesor de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.1.

Tabla 6.3: Resultados de espesor de los recubrimientos (WokaJet 400 –STD).

		O_2 / nlpm					
		800	850	900			
$C_{12}H_{26}$ / $l \cdot h^{-1}$	18,1	$141 \pm 1,3$	$134 \pm 1,4$	$123 \pm 1,4$	280	Dp / mm	
		$135 \pm 1,4$	$130 \pm 1,3$	$120 \pm 2,1$	300		
		$133 \pm 1,6$	$128 \pm 1,9$	$117 \pm 1,2$	320		
	20,5	$138 \pm 1,8$	$132 \pm 1,4$	$128 \pm 1,2$	280		
		$134 \pm 1,1$	$128 \pm 0,9$	$125 \pm 1,4$	300		
		$131 \pm 2,9$	$124 \pm 2,6$	$121 \pm 1,6$	320		
	23,1	$131 \pm 1,6$	$132 \pm 1,4$	$129 \pm 1,1$	280		
		$130 \pm 1,4$	$129 \pm 1,3$	$127 \pm 1,4$	300		
		$125 \pm 2,6$	$126 \pm 2,3$	$120 \pm 1,9$	320		
		e / μm					

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.3, refleja los siguientes aspectos:

- Una disminución progresiva del espesor al aumentar la Dp.
- La disminución progresiva del espesor al aumentar el caudal de $C_{12}H_{26}$.
- La disminución progresiva del espesor al aumentar el caudal de O_2 , que provoca el aumento del Ce preexistente ya de carácter oxidante.

En la Tabla 6.4 pueden observarse los valores de porosidad de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.1, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento progresivo de la porosidad al incrementar la Dp.
- La disminución progresiva de la porosidad al aumentar el caudal de $C_{12}H_{26}$.

- La variación de la porosidad en función del caudal de O₂, a diferencia de lo que ocurre con la variación del caudal de C₁₂H₂₆, presenta dos tendencias bien diferenciadas;
 - Un aumento de la porosidad con el aumento del caudal de O₂ para estequiometrías oxidantes para esta pistola Ce>1,08.
 - Una reducción de la porosidad con el aumento del caudal de O₂ para estequiometrías Ce<1,08, que implica regímenes de combustión reductores.

Tabla 6.4: Resultados de porosidad de capa de los recubrimientos WokaJet 400 -STD.

		O ₂ / nlpm					
		800	850	900			
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	0,52 ± 0,03	0,67 ± 0,04	0,74 ± 0,05	280	Dp / mm	
		0,54 ± 0,08	0,69 ± 0,04	0,77 ± 0,07	300		
		0,57 ± 0,04	0,72 ± 0,05	0,81 ± 0,07	320		
	20,5	0,42 ± 0,04	0,45 ± 0,09	0,62 ± 0,04	280		
		0,44 ± 0,05	0,48 ± 0,07	0,65 ± 0,04	300		
		0,47 ± 0,06	0,52 ± 0,04	0,69 ± 0,05	320		
	23,1	0,32 ± 0,03	0,24 ± 0,07	0,26 ± 0,03	280		
		0,35 ± 0,11	0,26 ± 0,05	0,30 ± 0,06	300		
		0,37 ± 0,04	0,28 ± 0,05	0,35 ± 0,04	320		
		P / %					

En la Tabla 6.5 pueden observarse los valores de dureza de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.1.

El análisis de los valores presentes en esta tabla refleja los siguientes aspectos:

- La reducción de la dureza al aumentar la Dp.
- El aumento general de la dureza al aumentar el caudal de combustible.
- La variación de la dureza en función del caudal de O₂, que a diferencia del caudal de combustible, presenta dos tendencias bien diferenciadas;
 - Una disminución de la dureza con el aumento del caudal de O₂ para estequiometría Ce > 1,08 con regímenes de combustión oxidantes.
 - Una disminución de la dureza con la reducción del caudal de O₂ para estequiometría Ce < 1,08 con regímenes de llama reductoras.

Tabla 6.5: Resultados de durezas de los recubrimientos (WokaJet400 –STD).

		O ₂ / nlpm				Dp / mm
		800	850	900		
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	1198 ± 24	1185 ± 32	1112 ± 51	280	
		1158 ± 54	1148 ± 50	1082 ± 72	300	
		1124 ± 45	1108 ± 58	1020 ± 83	320	
	20,5	1342 ± 31	1295 ± 33	1235 ± 45	280	
		1319 ± 43	1284 ± 57	1199 ± 82	300	
		1278 ± 48	1254 ± 60	1155 ± 76	320	
	23,1	1378 ± 25	1384 ± 24	1372 ± 20	280	
		1355 ± 48	1369 ± 52	1354 ± 37	300	
		1315 ± 23	1325 ± 35	1305 ± 25	320	
		HV0.3				

En la Tabla 6.6 pueden observarse los valores de velocidad de desgaste de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.1.

Tabla 6.6: Resultados de desgaste de los recubrimientos (WokaJet 400 –STD).

		O ₂ / nlpm				Dp / mm
		800	850	900		
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	9,60±0,666	11,60±0,797	11,67±0,882	280	
		11,20±0,897	12,53±0,566	12,27±0,858	300	
		12,80±0,685	14,40±0,623	15,07±0,418	320	
	20,5	8,53±0,252	10,27±0,251	11,73±0,805	280	
		10,67±0,826	11,47±0,417	12,67±0,749	300	
		10,00±1,057	12,00±0,682	13,07±0,948	320	
	23,1	11,33±0,445	5,47±0,537	8,67±0,358	280	
		11,20±0,358	7,53±0,718	9,13±0,416	300	
		12,27±0,585	9,60±0,629	9,73±0,428	320	
		WR / m ³ ·(m·N) ⁻¹ x 10 ⁻¹⁸				

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.6 refleja los siguientes aspectos

- Una tendencia al incremento de la velocidad de desgaste al aumentar la Dp.

- La disminución general y aparentemente progresiva de la velocidad de desgaste al aumentar el caudal de $C_{12}H_{26}$.
- La variación de la velocidad de desgaste en función del caudal de O_2 , que a diferencia de lo sucedido con el caudal de $C_{12}H_{26}$ presenta dos tendencias bien diferenciadas;
 - Un aumento de la velocidad de desgaste con el aumento del caudal de O_2 para estequiometría ($C_e > 1,08$) con regímenes de combustión oxidantes.
 - Un aumento de la velocidad de desgaste con la disminución del O_2 para estequiometría ($C_e < 1,08$) con regímenes de combustión reductores.
- La combinación de valores elevados de T_p y V_p parecería dar lugar a los valores más reducidos de velocidad de desgaste, en línea con [MLi05].

En la Tabla 6.7 pueden observarse los valores de potencial de corrosión de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.1.

Tabla 6.7: Resultados de potenciales de corrosión de los recubrimientos (WokaJet 400 STD).

		O_2 / nlpm			
		800	850	900	
$C_{12}H_{26}$ / $l \cdot h^{-1}$	18,1	-444±34	-510±37	-490±35	280
		-493±39	-503±40	-440±41	300
		-529±43	-502±45	-417±44	320
	20,5	-489±19	-505±21	-432±28	280
		-520±25	-476±23	-380±33	300
		-531±27	-498±30	-423±35	320
	23,1	-414±11	-363±10	-352±15	280
		-457±15	-382±13	-272±19	300
		-495±19	-434±17	-339±22	320
		E_{corr} / mV			

El análisis de los valores obtenidos en los ensayos de corrosión potencio dinámica y mostrados en la Tabla 6.7, reflejan los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo del potencial de corrosión (E_{corr}) con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$.
- Un incremento de E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos) con el incremento del caudal de O_2 , para valores de $C_{12}H_{26} > 20,5 l \cdot h^{-1}$.

En la Tabla 6.8 pueden observarse los valores de deflexión Almen de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.1.

Tabla 6.8: Resultados de deflexión Almen de los recubrimientos (WokaJet 400 –STD).

		O ₂ / nlpm			
		800	850	900	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	18,1	-267 ± 1,2	-319 ± 2,8	-351 ± 3,2	280
		-225 ± 1,2	-286 ± 4,3	-317 ± 2,3	300
		-202 ± 2,0	-258 ± 3,8	-299 ± 5,4	320
	20,5	-284 ± 3,0	-290 ± 1,2	-307 ± 2,2	280
		-253 ± 3,1	-256 ± 1,2	-262 ± 2,2	300
		-227 ± 4,1	-235 ± 2,9	-239 ± 3,1	320
	23,1	-167 ± 2,2	-277 ± 1,3	-334 ± 2,2	280
		-122 ± 2,1	-230 ± 2,9	-286 ± 2,2	300
		-105 ± 3,4	-209 ± 2,4	-271 ± 3,8	320
		Almen / μm			

El análisis de los valores presentes en la Tabla 6.8 refleja los siguientes aspectos

- Un aumento generalizado y progresivo del nivel de deflexión Almen a compresión al incrementar el caudal de O₂.
- Una disminución generalizada y progresiva del nivel de deflexión Almen a compresión al aumentar la Dp.
- El aumento del caudal de C₁₂H₂₆ no tendría un efecto definido sobre el nivel de deflexión Almen, cuyos resultados parecerían indicar una cierta relación con el valor de Ce.

6.2.1.2. Caracterización experimental suplementaria de la pistola Woka-STD.

Paralelamente a la caracterización experimental de los recubrimientos obtenidos con las recetas de la denominada “Matriz experimental principal” presente en la Tabla 6.1, ha sido necesaria la caracterización suplementaria de recubrimientos proyectados con otras recetas de proyección presentes en la Tabla 6.9. Con el fin de simplificar los resultados y minimizar la extensión de este apartado suplementario, los resultados experimentales de cada efecto estudiado se han presentado en una única tabla general.

Tabla 6.9: Tabla experimental suplementaria de la pistola WokaJet400 STD.

Serie de Proyección	Resultados experimentales					Dp
	45	23	48	47	24	
Receta	45	23	48	47	24	
O ₂ / nlpm	900	820	705	950	990	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	25,3	23,1	18,1	23,1	23,1	
Ce	1,05	1,05	1,15	1,21	1,26	
Pcc / bar	8,5	7,5	5,9	8,4	8,7	
Vp / m·s ⁻¹	789±3,8	761±1,8	683±1,3	786±2,3	793±2,5	
Tp / °C	1850±2,3	1840±1,5	1762±1,3	1830±2,8	1814±3,4	
Ra / μm	2,79±0,03	3,10±0,03	3,39±0,03	3,05±0,03	3,09±0,05	280
	2,88±0,04	3,18±0,04	3,47±0,04	3,15±0,03	3,18±0,12	300
	3,02±0,05	3,33±0,04	3,69±0,11	3,32±0,03	3,39±0,06	320
e / μm	124±2,4	137±1,6	148±2,2	124±0,9	122±0,9	280
	120±1,3	130±1,3	144±2,8	122±0,7	120±0,9	300
	115±3,1	127±1,8	140±2,5	119±2,2	117±1,7	320
P / %	0,27±0,03	0,29±0,03	1,06±0,03	0,30±0,02	0,36±0,02	280
	0,32±0,04	0,31±0,04	1,15±0,08	0,33±0,03	0,38±0,02	300
	0,35±0,04	0,34±0,04	1,23±0,05	0,37±0,04	0,41±0,03	320
HV0.3	1342±35	1382±25	1098±80	1348±35	1319±39	280
	1323±29	1367±39	1047±108	1319±39	1290±40	300
	1286±45	1322±30	1005±112	1282±45	1263±51	320
WR / m ³ ·(m·N) ⁻¹ x 10 ⁻¹⁸	11,47±0,782	8,67±0,282	10,93±1,095	9,45±0,742	11,87±0,531	280
	10,73±0,851	9,20±0,545	14,07±0,353	9,12±0,645	10,63±1,688	300
	9,90±0,701	11,60±0,909	17,33±1,353	12,68±0,959	15,47±0,994	320
E _{corr} / mV	-159±11	-379±13	-511±30	-350±19	-386±23	280
	-185±14	-423±19	-506±35	-225±25	-273±29	300
	-211±19	-470±21	-481±39	-289±29	-336±36	320
Almen / μm	-298±2,2	-2662,22	-244±2,0	365±1,9	394±1,6	280
	-2662,22	-235±3,8	-213±1,4	307±3,1	330±1,7	300
	-235±3,8	141±2,7	-198±2,0	295±5,0	312±3,7	320

La caracterización experimental de los recubrimientos obtenidos con las recetas de la Tabla 6.9 se ha realizado con el fin de estudiar los siguientes aspectos:

- Efecto del caudal de C₁₂H₂₆ variable bajo caudal de O₂ constante.
- Efecto del caudal de O₂ variable bajo caudal de C₁₂H₂₆ constante.
- Efecto del FTC variable bajo Ce constante.

El análisis del efecto del incremento del caudal de C₁₂H₂₆ bajo condiciones de caudal O₂ constante, que ha incluido las recetas (R15, R25, R32 y R45) de la Tabla 3.12, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una disminución generalizada y progresiva del valor de Ra y de la porosidad de los recubrimientos al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆.
- El aumento generalizado y progresivo de la dureza y de E_{corr} de los recubrimientos al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆.

- El espesor de los recubrimientos parece experimentar un aumento progresivo con el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$, hasta alcanzar un valor máximo de combustible por encima del cual se invierte dicha tendencia.
- No se ha observado ninguna tendencia clara entre el valor de deflexión Almen de los recubrimientos y el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$; no obstante los niveles máximos de deflexión Almen compresivos se han alcanzado para mínimos caudales de $C_{12}H_{26}$.

El análisis del efecto del incremento del caudal de O_2 bajo condiciones de caudal de $C_{12}H_{26}$ constante, que ha incluido las recetas (R15, R23, R24, R33, R47 y R55) de la Tabla 3.12, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una disminución progresiva del espesor al aumentar el caudal de O_2 .
- El aumento de la deflexión Almen compresiva al aumentar el caudal de O_2 .
- Una reducción progresiva de la rugosidad, porosidad, velocidad de desgaste y potencial de corrosión electronegativo de los recubrimientos con el incremento del caudal de O_2 , hasta alcanzar un valor límite de caudal de O_2 a partir del cual se invierte dicha tendencia.
- Un incremento progresivo de dureza con el incremento del caudal de O_2 hasta alcanzar un valor límite, por encima del cual se invierte la tendencia.

El análisis del efecto del incremento del FTC bajo C_e constante, que ha incluido las recetas (R45, R48 y R49) de la Tabla 3.12, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento generalizado de la dureza y de la deflexión Almen compresiva con el aumento del FTC.
- El aumento progresivo del FTC provoca una disminución generalizada de R_a , espesor, porosidad, velocidad de desgaste y E_{corr} de los recubrimientos generados.

6.2.2. Resultados experimentales de la pistola WokaJet-ST.

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes al estudio efectuado sobre los recubrimientos base WC-10Co4Cr proyectados con la pistola de combustible líquido "WokaJet 400" con configuración Small-Target (ST).

6.2.2.1. Caracterización experimental principal de la pistola WokaJet-ST

En este subapartado se presentan los principales resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades de los recubrimientos producidos con la pistola HVOF de combustible líquido "WokaJet 400" equipada con la configuración "ST".

La caracterización experimental de los recubrimientos proyectados, tal y como se describe en el Capítulo 3 de esta tesis, ha consistido en una evaluación mecánica, tribológica y funcional de todos y cada uno de los recubrimientos producidos.

La caracterización experimental se ha centrado en las siguientes propiedades: rugosidad superficial, espesor de capa, porosidad de capa, resistencia al desgaste, dureza, resistencia a corrosión y deflexión Almen.

En la Tabla 6.10 se muestra la denominada como “matriz experimental principal”, que se ha utilizado tanto para el estudio del comportamiento de la pistola de proyección como para la optimización de las condiciones de proyección para la obtención de recubrimientos. En dicha tabla se especifican las diferentes recetas de proyección utilizadas y las series de recubrimientos obtenidas, junto con los correspondientes parámetros principales de proyección; caudales de combustible y de oxígeno, así como el valor de Dp.

Tal y como se puede observar en los valores presentes en la Tabla 6.10, para la confección de la denominada “Matriz experimental principal” de la pistola “Wokajet 400 ST” se han utilizado un total de tres variables de proyección, cada una con tres niveles y/o valores diferentes; nivel bajo, medio y elevado, para cada una de las tres variables principales.

A continuación se presentan los niveles de análisis utilizados para cada una de las tres variables de estudio:

- Se han utilizado tres niveles de caudal de O₂:
508 nlpm, 535 nlpm y 562 nlpm.
- Se han utilizado tres niveles de caudal de C₁₂H₂₆:
13,5 l·h⁻¹, 15 l·h⁻¹ y 16,5 l·h⁻¹.
- Se han utilizado tres niveles de Dp:
230 mm, 250 mm y 270 mm.
- En lo referente a Ce:

Las recetas incluyen valores de estequiometría de combustión comprendidos en el intervalo ($0,91 \leq Ce \leq 1,23$), con el fin de analizar el efecto de la naturaleza/atmósfera de combustión (reductora, neutra y oxidante) sobre las condiciones termocinéticas experimentadas por el material proyectado y sobre las propiedades de los recubrimientos generados.

Tabla 6.10: Matriz experimental de proyección de la pistola WokaJet 400 (ST).

		O ₂ / nlpm			
		508	535	562	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	1,11 ⁽¹⁾ R76 ⁽²⁾ S133 ⁽³⁾	1,17 ⁽¹⁾ R77 ⁽²⁾ S119 ⁽³⁾	1,23 ⁽¹⁾ R78 ⁽²⁾ S124 ⁽³⁾	
		15	1,00 ⁽¹⁾ R70 ⁽²⁾ S123 ⁽³⁾	1,05 ⁽¹⁾ R71 ⁽²⁾ S118 ⁽³⁾	1,10 ⁽¹⁾ R72 ⁽²⁾ S122 ⁽³⁾
			16,5	0,91 ⁽¹⁾ R79 ⁽²⁾ S130 ⁽³⁾	0,96 ⁽¹⁾ R80 ⁽²⁾ S120 ⁽³⁾
	Dónde:				
	(1) Ce.				
	(2) Receta de proyección utilizada.				
	(3) Serie de proyección realizada.				
	(*) Dp utilizadas: 230 mm, 250 mm y 270 mm.				

En la Tabla 6.11 pueden observarse los valores de Ra de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.10.

Tabla 6.11: Resultados de rugosidades de los recubrimientos (WokaJet 400 ST).

		O ₂ / nlpm			Dp / mm				
		508	535	562					
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	4,05 ± 0,03	3,98 ± 0,08	3,87 ± 0,19	230				
		4,20 ± 0,03	4,07 ± 0,09	3,94 ± 0,08	250				
		4,35 ± 0,10	4,15 ± 0,14	4,10 ± 0,12	270				
	15	3,92 ± 0,08	3,85 ± 0,05	3,73 ± 0,11	230				
		3,95 ± 0,09	3,91 ± 0,07	3,89 ± 0,05	250				
		3,99 ± 0,08	3,96 ± 0,16	3,95 ± 0,13	270				
	16,5	3,76 ± 0,01	3,66 ± 0,05	3,64 ± 0,04	230				
		3,90 ± 0,04	3,78 ± 0,15	3,76 ± 0,06	250				
		3,95 ± 0,03	3,93 ± 0,02	3,90 ± 0,05	270				
		Ra	D.Std	Ra	D.Std	Ra	D.Std		
Ra / μm									

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.11, refleja los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo del valor de Ra con el incremento de Dp.
- El aumento general del valor de Ra al disminuir el caudal de C₁₂H₂₆.
- La disminución progresiva del valor de Ra con el aumento del caudal de O₂.

En la Tabla 6.12 pueden observarse los valores de espesor de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.10.

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.12, refleja los siguientes aspectos:

- El aumento generalizado del espesor con el aumento de Dp, a pesar de provocar una reducción de Tp y Vp.
- El aumento del espesor al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆.
- Disminución progresiva del espesor de los recubrimientos al aumentar el caudal de O₂.
- Los valores de espesor obtenidos para los mayores caudales de C₁₂H₂₆ de (16,5 l·h⁻¹) dan a entender que la temperatura de llama es excesiva, puesto que el aumento del caudal de O₂, a pesar de aumentar la Vp no hace aumentar ni el espesor ni la DE del proceso.

Tabla 6.12: Resultados de espesor de los recubrimientos (WokaJet 400 ST).

		O ₂ / nlpm			Dp / mm				
		508	535	562					
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	122 ± 1,4	118 ± 1,7	110 ± 1,8	230				
		119 ± 1,0	116 ± 1,3	108 ± 1,4	250				
		117 ± 2,1	114 ± 1,5	105 ± 1,7	270				
	15	135 ± 1,6	128 ± 1,6	126 ± 1,6	230				
		132 ± 2,1	126 ± 1,9	124 ± 1,0	250				
		130 ± 1,9	124 ± 1,0	123 ± 2,5	270				
	16,5	137 ± 1,6	127 ± 1,6	127 ± 1,6	230				
		133 ± 0,8	125 ± 1,3	125 ± 1,3	250				
		131 ± 2,5	124 ± 1,4	123 ± 1,3	270				
		e	D.Std	e	D.Std	e	D.Std		
e / μm									

En la Tabla 6.13 pueden observarse los valores de porosidad interna de los recubrimientos generados con la pistola WokaJet-ST con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.10.

Tabla 6.13: Resultados de porosidad de los recubrimientos (WokaJet 400 ST).

		O ₂ / nlpm				
		508	535	562		
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	0,30 ± 0,04	0,31 ± 0,02	0,33 ± 0,03	230	Dp / mm
		0,32 ± 0,04	0,33 ± 0,09	0,35 ± 0,05	250	
		0,34 ± 0,05	0,35 ± 0,02	0,38 ± 0,05	270	
	15	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,04	0,24 ± 0,04	230	
		0,30 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,26 ± 0,03	250	
		0,32 ± 0,02	0,32 ± 0,05	0,29 ± 0,06	270	
	16,5	0,21±0,03	0,20 ± 0,03	0,19 ± 0,02	230	
		0,25±0,07	0,24 ± 0,04	0,22 ± 0,04	250	
		0,29±0,03	0,28 ± 0,07	0,26 ± 0,03	270	
		P / %				

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.13 refleja los siguientes aspectos:

- Un aumento progresivo de la porosidad con el incremento de Dp.
- Una clara tendencia al aumento general de la porosidad de capa al reducir el caudal de C₁₂H₂₆.
- La variación de la porosidad en función del caudal de O₂ presenta dos tendencias bien diferenciadas;
 - Un aumento de la porosidad con el aumento del caudal de O₂ de combustión para estequiometría $C_e > 1,11$, con regímenes de combustión oxidantes.
 - Una disminución de la porosidad con el aumento del caudal de O₂ para estequiometría $1,08 \leq C_e \leq 1,11$ con regímenes de llama neutros y ligeramente oxidantes.

En la Tabla 6.14 pueden observarse los valores de dureza de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de en la Tabla 6.10.

Tabla 6.14: Resultados de durezas de los recubrimientos (WokaJet400 ST).

		O ₂ / nlpm				
		508	535	562		
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	1192 ± 14	1178 ± 42	1163 ± 35	230	Dp / mm
		1185 ± 38	1173 ± 34	1143 ± 25	250	
		1169 ± 41	1160 ± 48	1130 ± 62	270	
	15	1258 ± 31	1271 ± 30	1282 ± 38	230	
		1225 ± 52	1250 ± 40	1260 ± 50	250	
		1210 ± 50	1215 ± 33	1216 ± 42	270	
	16,5	1308 ± 32	1307 ± 40	1298 ± 24	230	
		1294 ± 31	1288 ± 45	1279 ± 32	250	
		1263 ± 43	1277 ± 44	1272 ± 54	270	
		HV _{0,3}				

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.14 refleja los siguientes aspectos:

- La disminución generalizada y progresiva de la dureza al aumentar la Dp.
- El aumento progresivo y generalizado de la dureza al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆.
- La variación de la dureza del recubrimiento en función del caudal de O₂ presenta dos tendencias bien diferenciadas;
 - Una disminución de la dureza de los recubrimientos con el aumento del caudal de O₂ para estequiometría Ce > 1,08 con regímenes de combustión oxidantes.
 - Un aumento de la dureza con la disminución del O₂ para estequiometría Ce < 1,08 con regímenes de combustión reductores.

En la Tabla 6.15 pueden observarse los valores de velocidad de desgaste de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.10.

El análisis de los valores presentes en la Tabla 6.15 refleja los siguientes aspectos:

- El aumento generalizado de la velocidad de desgaste al aumentar la Dp.
- Una reducción de la velocidad de desgaste al aumentar el caudal de C₁₂H₂₆.
- La variación de la velocidad de desgaste en función del caudal de O₂, presenta dos tendencias bien diferenciadas;

- Un aumento de la velocidad de desgaste con el aumento del caudal de O_2 para valores estequiométricos con $C_e > 1,08$, que implica regímenes de combustión oxidantes.
- Un aumento de la dureza con la disminución del O_2 para valores de $C_e < 1,08$, que implicaría regímenes de combustión reductores.

Tabla 6.15: Resultados de desgaste de los recubrimientos (WokaJet 400 ST).

		O_2 / nlpm				
		508	535	562		
$C_{12}H_{26} / \text{l}\cdot\text{h}^{-1}$	13,5	12,55±0,860	14,21±0,290	15,05±0,550	230	Dp / mm
		13,31±1,060	14,93±0,865	18,02±1,350	250	
		15,39±1,431	17,07±0,703	20,67±1,512	270	
	15	9,63±0,204	5,00±0,319	10,30±0,380	230	
		9,99±0,314	5,59±0,317	11,63±0,400	250	
		17,40±0,588	10,73±0,677	15,33±0,817	270	
	16,5	9,16±0,618	6,85±0,257	11,18±0,822	230	
		11,60±1,41	10,00±0,200	13,73±0,898	250	
		18,60±1,907	12,73±0,283	14,13±1,401	270	
		$WR / \text{m}^3 \cdot (\text{m}\cdot\text{N})^{-1} \times 10^{-18}$				

En la Tabla 6.16 pueden observarse los valores de E_{corr} de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.10.

El análisis de los valores obtenidos en los ensayos de corrosión potenciodinámica (Tabla 6.16), reflejan los siguientes aspectos:

- Una disminución generalizada del E_{corr} con el aumento de Dp.
- Un aumento del E_{corr} hacia valores positivos (catódicos) con el aumento del caudal de O_2 para valores de $C_e > 1,08$.
- Una disminución del E_{corr} hacia valores más negativos (anódicos) con el aumento del caudal de O_2 , para valores de $C_e < 1,08$.
- No se observa ninguna tendencia clara de E_{corr} respecto al incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$.

Tabla 6.16: Resultados de potenciales de corrosión de los recubrimientos (WokaJet 400 ST).

		O ₂ / nlpm					
		508		535		562	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	-537±22	-526±18	-481±16	230	Dp / mm	
		-564±24	-516±23	-494±19	250		
		-585±29	-552±31	-526±24	270		
	15	-461±15	-466±10	-455±18	230		
		-498±19	-470±15	-502±21	250		
		-532±22	-473±21	-519±23	270		
	16,5	-512±13	-524±16	-533±19	230		
		-499±19	-505±10	-515±13	250		
		-517±23	-522±19	-539±21	270		
		E _{corr}	D.std	E _{corr}	D.std	E _{corr}	D.std
E _{corr} / mV							

En la Tabla 6.17 pueden observarse los valores de deflexión Almen de los recubrimientos obtenidos a partir de las recetas de proyección de la matriz experimental principal de la Tabla 6.10.

Tabla 6.17: Resultados de deflexión Almen de los recubrimientos ST.

		O ₂ / nlpm					
		508		535		562	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	13,5	-142 ± 0,6	-181 ± 1,5	-175 ± 2,6	230	Dp / mm	
		-135 ± 1,6	-174 ± 1,6	-167 ± 3,1	250		
		-129 ± 3,0	-168 ± 2,6	-162 ± 3,7	270		
	15	-159 ± 0,8	-203 ± 0,8	-240 ± 1,1	230		
		-150 ± 2,8	-193 ± 2,8	-228 ± 2,0	250		
		-142 ± 2,6	-188 ± 2,7	-215 ± 2,8	270		
	16,5	-182 ± 1,0	-210 ± 0,9	-253 ± 1,3	230		
		-171 ± 1,0	-202 ± 1,4	-241 ± 1,8	250		
		-159 ± 1,9	-191 ± 1,8	-234 ± 2,6	270		
Almen / μm							

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.17 refleja los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de O_2 produce un aumento generalizado y progresivo del valor de deflexión Almen a compresión de los recubrimientos.
- Una reducción progresiva de la deflexión Almen a compresión al aumentar el valor de D_p .
- Un aumento del valor de deflexión Almen a compresión con el aumento del caudal de $C_{12}H_{26}$.
- A nivel general, todos los recubrimientos obtenidos mediante la proyección de las recetas presentes en la matriz experimental principal presentan un estado de deflexión Almen a compresión (negativos), comprendidos entre $124 \mu m$ y $253 \mu m$, siempre dentro de los límites de validez requeridos para las normativas aeronáuticas PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12].

6.2.2.2. Caracterización experimental suplementaria.

Paralelamente a la caracterización experimental principal, efectuada sobre los recubrimientos proyectados con las recetas presentes en la denominada “Matriz experimental principal”, ha sido necesaria la caracterización suplementaria de recubrimientos proyectados con otras recetas de proyección, con el fin de estudiar el efecto sobre las propiedades de los recubrimientos de las siguientes condiciones:

- Efecto de caudal de $C_{12}H_{26}$ variable para un caudal de O_2 constante.
- Efecto del caudal de O_2 variable para un caudal de $C_{12}H_{26}$ constante.
- Efecto del FTC variable bajo valores de C_e constante.

Con el fin de simplificar los resultados y minimizar la extensión de este apartado, los resultados experimentales se han presentado en una única tabla general Tabla 6.18. Las conclusiones parciales se han presentado de forma conjunta y posterior a cada tabla respectiva.

El análisis del efecto del incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$ bajo caudal de O_2 constante, que ha incluido las recetas (R77, R71, R84, R85 y R80) de la Tabla 3.16, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento generalizado y progresivo de la dureza y del nivel de deflexión Almen a compresión en los recubrimientos.
- Una reducción generalizada y progresiva de R_a y de la porosidad interna.

- Una reducción progresiva de la velocidad de desgaste y del potencial de corrosión electronegativo de los recubrimientos hasta alcanzar un valor límite de caudal de O₂ a partir del cual se invierte dicha tendencia.
- Una incremento progresivo del espesor de los recubrimientos hasta alcanzar un valor límite de caudal C₁₂H₂₆ a partir del cual se invierte dicha tendencia.

Tabla 6.18 Tabla experimental suplementaria de la pistola WokaJet400-ST.

Parámetros	Resultados Experimentales					Dp
	86	84	87	85	83	
Receta	86	84	87	85	83	
O ₂ / nlpm	482	535	588	535	588	
C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	15	14	15	16	16,5	
Ce	0,95	1,13	1,16	0,99	1,05	
Pcc / bar	7,6	7,8	8,7	8,4	9,3	
Vp / m·s ⁻¹	657±2,1	670±2,0	679±2,1	673±1,9	673±1,6	
Tp / °C	1658±4,3	1632±4,3	1664±1,7	1652±1,9	1695±3,6	
Ra / μm	3,94±0,05	3,90±0,03	3,76±0,08	3,79±0,06	3,62±0,03	230
	3,97±0,06	4,05±0,03	3,91±0,10	3,80±0,07	3,65±0,05	250
	4,05±0,12	4,13±0,05	4,02±0,15	4,03±0,13	3,83±0,06	270
e / μm	140±1,9	125±0,6	124±1,6	129±1,6	125±1,3	230
	136±1,8	122±1,4	121±1,2	126±1,3	122±1,1	250
	132±2,4	119±1,9	118±2,7	125±2,8	120±1,4	270
P / %	0,29±0,02	0,29±0,03	0,26±0,03	0,23±0,03	0,17±0,03	230
	0,31±0,03	0,32±0,07	0,28±0,02	0,27±0,03	0,19±0,04	250
	0,33±0,04	0,34±0,06	0,33±0,04	0,30±0,04	0,21±0,05	270
HV0.3	1232±39	1210±37	1222±27	1288±32	1295±28	230
	1211±46	1181±45	1197±28	1266±34	1253±31	250
	1186±48	1162±53	1181±37	1270±41	1246±34	270
WR / m ³ ·(m·N) ⁻¹ x 10 ⁻¹⁸	9,07±0,168	9,53±0,298	11,19±0,454	6,07±0,902	11,81±0,669	230
	10,47±0,332	10,77±0,366	13,08±0,197	9,00±0,468	12,53±0,824	250
	18,00±1,977	15,21±0,672	16,40±0,878	11,43±0,512	15,60±1,752	270
E _{corr} / mV	-474±12	-488±10	-465±16	-488±11	-518±15	230
	-505±18	-506±15	-506±20	-494±14	-521±17	250
	-535±21	-539±19	-544±25	-508±21	-558±23	270
Almen / μm	-150 ± 1,0	-150 ± 1,0	-200 ± 0,8	-206 ± 0,8	-260 ± 3,0	230
	-142 ± 1,6	-142 ± 1,6	-191 ± 1,1	-197 ± 1,5	-245 ± 3,3	250
	-136 ± 1,6	-136 ± 1,6	-186 ± 1,6	-202 ± 1,8	-229 ± 3,9	270

El análisis del incremento del caudal de O₂ bajo caudal de C₁₂H₂₆ constante, que ha incluido el análisis de las recetas (R86, R70, R71, R72 y R87) de la Tabla 3.16, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una disminución generalizada y progresiva del espesor de los recubrimientos.

- Un aumento generalizado y progresivo de la dureza y del nivel de deflexión Almen compresivo hasta alcanzar un valor límite de caudal de O₂, a partir del cual se invierte la tendencia.
- Una reducción progresiva de Ra, porosidad, velocidad de desgaste y potencial de corrosión electronegativo de los recubrimientos hasta alcanzar un caudal límite de O₂, a partir del cual se invierte la tendencia.

El análisis del efecto del incremento del FTC bajo Ce constante, que ha incluido las recetas (R82, R71 y R83), ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una reducción generalizada y progresiva del espesor y de Ra de los recubrimientos.
- Un incremento progresivo de la dureza y del nivel de deflexión Almen compresivo de los recubrimientos.
- Una reducción progresiva de la velocidad de desgaste y del potencial de corrosión electronegativo de los recubrimientos hasta alcanzar un FTC límite, a partir del cual se invierte la tendencia.

6.2.3. Resultados experimentales de la pistola DJH-2600.

En este apartado de la tesis se muestran, de una forma directa y sintetizada, los resultados experimentales correspondientes al estudio efectuado sobre recubrimientos base WC-10Co4Cr generados mediante la utilización de la pistola de combustible gaseoso "DJH 2600".

6.2.3.1. Caracterización experimental principal de la pistola DJH-2600.

En este apartado se presentan los principales resultados obtenidos de la evaluación de las propiedades de los recubrimientos producidos con la pistola HVOF "DJH-2600".

La caracterización experimental se ha realizado con el objetivo de analizar el comportamiento de la pistola y su efecto sobre las propiedades de los recubrimientos, con la finalidad de comprender el funcionamiento de la tecnología y poder seleccionar las condiciones termocinéticas de proyección el fin de generar los recubrimientos óptimos para cumplir las especificaciones marcadas por la normativa aeronáutica PCS-2560 [PCS04].

En la Tabla 6.19 aparece la denominada como "matriz experimental principal", que ha sido utilizada tanto para el estudio del comportamiento de esta pistola como para la optimización de las condiciones de proyección de los recubrimientos.

Tabla 6.19: Matriz experimental principal de proyección de la pistola DJH 2600.

		O ₂ / nlpm		
		230	260	280
H ₂ / nlpm	600	0,395 ⁽¹⁾ R7 ⁽²⁾ S34/113 ⁽³⁾	0,445 ⁽¹⁾ R25 ⁽²⁾ S102 ⁽³⁾	0,479 ⁽¹⁾ R6 ⁽²⁾ S33/112 ⁽³⁾
	617	0,384 ⁽¹⁾ R22 ⁽²⁾ S99 ⁽³⁾	0,433 ⁽¹⁾ R23 ⁽²⁾ S100 ⁽³⁾	0,465 ⁽¹⁾ R24 ⁽²⁾ S101 ⁽³⁾
	634	0,374 ⁽¹⁾ R8 ⁽²⁾ S35/114 ⁽³⁾	0,421 ⁽¹⁾ R18 ⁽²⁾ S57/115 ⁽³⁾	0,453 ⁽¹⁾ R5 ⁽²⁾ S31/111 ⁽³⁾
Donde: (1) Ce. (2) Receta de proyección utilizada. (3) Serie de proyección realizada. (*) Dp: 250 mm, 260 mm y 270 mm.				

Tal y como se puede observar en la Tabla 6.19, para la confección de la denominada “Matriz experimental principal” de la pistola “DJH-2600” se han utilizado un total de tres variables de proyección con tres niveles diferentes; nivel bajo, medio y elevado, para cada una de las tres variables.

A continuación se presentan los tres niveles analizados para cada una de las tres variables de estudio evaluadas:

- Se han utilizado tres niveles de caudal de O₂:
230 nlpm, 260 nlpm y 280 nlpm.
- Se han utilizado tres niveles de caudal de H₂:
600 nlpm, 617 nlpm y 634 nlpm.
- Se han utilizado tres niveles de Dp:
250 mm, 260 mm y 270 mm.
- La Tabla 6.19 incluye recetas dentro del intervalo de estequiometría ($0,37 \leq Ce \leq 0,48$), con el fin de evitar la perjudicial formación y depósito de hollín en las paredes internas de la cámara de combustión.

En la Tabla 6. 20 pueden observarse los valores de rugosidad de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de la Tabla 6.19.

Tabla 6. 20: Tabla de resultados de Ra de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm					
		230	260	280			
H ₂ / nlpm	600	2,93 ± 0,08	2,90 ± 0,11	2,87 ± 0,04	Dp / mm	250	
		2,95 ± 0,08	2,92 ± 0,08	2,96 ± 0,10		260	
		2,98 ± 0,04	3,02 ± 0,10	3,13 ± 0,07		270	
	617	2,97 ± 0,06	2,89 ± 0,10	2,84 ± 0,02		250	
		3,11 ± 0,02	3,02 ± 0,01	2,93 ± 0,08		260	
		3,21 ± 0,10	3,28 ± 0,03	3,12 ± 0,05		270	
	634	2,59 ± 0,06	2,72 ± 0,07	2,69 ± 0,06		250	
		2,96 ± 0,01	2,93 ± 0,01	2,88 ± 0,04		260	
		3,09 ± 0,03	3,12 ± 0,09	3,10 ± 0,03		270	
		Ra / μm					

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6. 20, refleja los siguientes aspectos:

- Un aumento generalizado del valor de Ra al aumentar la Dp independientemente de los caudales de H₂ y O₂ utilizados.
- En cuanto al efecto de los caudales de O₂ y H₂ sobre el valor de Ra de los recubrimientos, no se observa una tendencia clara en ninguno de los dos casos. No obstante, los valores mínimos de Ra se han presentado bajo recetas que han combinado máximos caudales de O₂ y H₂, que a la vista de los resultados parecerían aportar una máxima Vp con unos buenos niveles de calentamiento del material proyectado.

En la Tabla 6.21 pueden observarse los valores de espesor de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal presente en la Tabla 6.19, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una disminución del espesor con el aumento del caudal de O₂.
- La reducción del espesor de los recubrimientos al aumentar el caudal de H₂.

Tabla 6.21: Resultados de espesores de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm					
		230	260	280			
H ₂ / nlpm	600	142 ± 1,2	137 ± 0,9	135 ± 1,6	250	Dp / mm	
		135 ± 2,3	133 ± 1,7	131 ± 1,5	260		
		130 ± 1,1	129 ± 1,8	128 ± 1,4	270		
	617	145 ± 1,7	134 ± 1,3	133 ± 1,7	250		
		139 ± 0,8	130 ± 2,1	130 ± 1,5	260		
		134 ± 2,1	127 ± 1,4	126 ± 1,9	270		
	634	135 ± 0,9	128 ± 1,5	124 ± 1,9	250		
		132 ± 1,4	125 ± 1,4	122 ± 1,2	260		
		128 ± 1,3	122 ± 1,5	119 ± 2,2	270		
		e / μm					

En la Tabla 6.22 pueden observarse los valores de porosidad de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de en la Tabla 6.19, cuyo análisis refleja los siguientes aspectos:

- La reducción general y progresiva de la porosidad interna de los recubrimientos al aumentar el caudal de H₂.
- Un aumento generalizado y progresivo de la porosidad de los recubrimientos con el aumento de Dp.
- La variación del caudal de O₂ no parece ejercer un efecto homogéneo sobre el nivel de porosidad de los recubrimientos obtenidos, aunque sí que parece estar ligado estrechamente al valor de estequiometría Ce. El aumento del caudal de O₂ conlleva al aumento de Ce, que bajo un caudal determinado y constante de H₂ se comporta de dos maneras diferenciadas:
 - Para el intervalo de valores de estequiometría $0 < Ce \leq 0,43$ el aumento del caudal de O₂ produce el aumento de la porosidad de los recubrimientos.
 - Para el intervalo de valores de estequiometría $0,43 < Ce < 0,5$ el aumento del caudal de O₂ produce la reducción de la porosidad de los recubrimientos.

Tabla 6.22: Resultados de porosidad de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm				
		230	260	280		
		H ₂ / nlpm				
H ₂ / nlpm	600	0,13 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,03	250	Dp / mm
		0,14 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,20 ± 0,03	260	
		0,17 ± 0,03	0,21 ± 0,03	0,24 ± 0,04	270	
	617	0,09 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,12 ± 0,02	250	
		0,12 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,03	260	
		0,15 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,18 ± 0,03	270	
	634	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,07 ± 0,01	250	
		0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,03	0,09 ± 0,02	260	
		0,11 ± 0,03	0,13 ± 0,04	0,11 ± 0,02	270	
P / %						

En la Tabla 6.23 puede observarse la dureza de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de en la Tabla 6.19.

Tabla 6.23: Resultados de dureza de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm				
		230	260	280		
		H ₂ / nlpm				
H ₂ / nlpm	600	1511 ± 45	1451 ± 33	1396 ± 36	250	Dp / mm
		1479 ± 49	1432 ± 35	1373 ± 40	260	
		1482 ± 44	1441 ± 46	1325 ± 31	270	
	617	1481 ± 25	1504±28	1432 ± 36	250	
		1475 ± 54	1460±34	1418 ± 36	260	
		1446 ± 39	1430±32	1404 ± 19	270	
	634	1558 ± 28	1542 ± 40	1533± 37	250	
		1555 ± 34	1525 ± 26	1517 ± 32	260	
		1567 ± 29	1485 ± 41	1480 ± 35	270	
HV0.3						

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.23, refleja los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo de la dureza de los recubrimientos al reducir la Dp.

- El aumento general de dureza de capa al aumentar el caudal de H₂ de combustión.
- Una reducción de la dureza de los recubrimientos al aumentar el caudal de O₂ de combustión.

En la Tabla 6.24 pueden observarse las velocidades de desgaste de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental principal de en la Tabla 6.19.

Tabla 6.24: Tabla general de velocidad de desgaste de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm					
		230	260	280			
H ₂ / nlpm	600	13,07 ± 1,008	9,13 ± 0,382	12,47 ± 0,530	250	Dp / mm	
		14,67 ± 0,784	11,20 ± 0,945	13,47 ± 0,401	260		
		17,20 ± 0,651	15,07 ± 0,999	13,67 ± 0,415	270		
	617	8,50 ± 0,349	7,90 ± 0,181	8,73 ± 0,346	250		
		9,47 ± 0,729	8,53 ± 0,555	9,27 ± 1,074	260		
		11,73 ± 0,359	10,00 ± 0,824	10,20 ± 0,676	270		
	634	9,80 ± 0,465	8,00 ± 0,773	12,13 ± 0,676	250		
		10,88 ± 0,272	8,27 ± 0,430	13,73 ± 0,442	260		
		12,00 ± 0,256	9,47 ± 0,998	14,80 ± 1,055	270		
		WR / m ³ ·(m·N) ⁻¹ x 10 ⁻¹⁸					

El análisis de los valores mostrados en la Tabla 6.24 refleja los siguientes aspectos:

- Un incremento generalizado de la velocidad de desgaste de los recubrimientos al aumentar la Dp.
- El incremento del caudal de O₂ no provoca un efecto ni homogéneo ni directo sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos, que parecería estar ligado de alguna manera al Ce.
- El incremento del caudal de H₂ no provoca un efecto ni homogéneo ni directo sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos, que parecería estar ligado de alguna manera al Ce.

En la Tabla 6.25 se pueden observarse los valores de E_{corr} de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental de en la Tabla 6.19.

Tabla 6.25: Resultados de potencial de corrosión de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm				
		230	260	280		
H ₂ / nlpm	600	-348 ± 36	-392 ± 29	-405 ± 30	250	Dp / mm
		-390 ± 43	-391 ± 33	-429 ± 34	260	
		-450 ± 54	-441 ± 48	-490 ± 51	270	
	617	-408 ± 21	-163 ± 42	-447 ± 22	250	
		-405 ± 25	-241 ± 39	-470 ± 29	260	
		-425 ± 28	-415 ± 31	-498 ± 33	270	
	634	-158 ± 24	-168 ± 20	-182 ± 25	250	
		-132 ± 18	-140 ± 15	-136 ± 11	260	
		-180 ± 21	-170 ± 24	-148 ± 18	270	
E _{corr} / mV						

El análisis de resultados de los ensayos de corrosión potenciodinámica (Tabla 6.25), reflejan los siguientes aspectos:

- La utilización de máximos caudales de H₂ ha dado lugar a los valores más nobles o catódicos de E_{corr}.
- El incremento de Dp produciría la reducción progresiva de E_{corr} hacia valores más anódicos hasta alcanzar un caudal límite de H₂ de 634 nlpm.
- Los resultados indican que el efecto del caudal de O₂ sobre E_{corr} estaría ligado al valor de Ce. Se produce un aumento del E_{corr} hacia valores más nobles con el aumento de Ce en el intervalo de estequiometría $0 \leq Ce \leq 0,44$, produciéndose la posterior reducción de E_{corr} con el aumento de Ce para el intervalo $Ce > 0,44$.

En la Tabla 6.26 pueden observarse los valores de deflexión Almen de los recubrimientos obtenidos con la matriz experimental de en la Tabla 6.19, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento del nivel de deflexión Almen a compresión al aumentar el caudal de O₂.
- La disminución progresiva del nivel de deflexión Almen con el aumento de Dp.
- El aumento del caudal de H₂ no provoca un efecto ni homogéneo ni generalizado sobre el nivel de deflexión Almen, cuyo comportamiento parecería indicar alguna relación con el Ce.

- A nivel general, todos los recubrimientos obtenidos mediante la utilización de las recetas de proyección de la matriz experimental principal, presentan valores de deflexión Almen de signo negativo, que son indicativas de estados de tensiones residuales a “compresión”.

Tabla 6.26: Resultados de Deflexión Almen de los recubrimientos (DJH-2600).

		O ₂ / nlpm				
		230	260	280		
H ₂ / nlpm	600	-51 ± 1,0	-54 ± 1,8	-61 ± 1,0	250	Dp / mm
		-33 ± 2,5	-35 ± 2,7	-39 ± 2,1	260	
		-28 ± 2,0	-17 ± 2,0	-23 ± 2,7	270	
	617	-50 ± 1,0	-65 ± 1,4	-78 ± 1,8	250	
		-29 ± 1,5	-45 ± 1,6	-47 ± 2,1	260	
		-25 ± 2,0	-29 ± 2,9	-35 ± 4,7	270	
	634	-57 ± 1,0	-132 ± 1,9	-144 ± 2,0	250	
		-21 ± 1,3	-80 ± 2,3	-110 ± 1,6	260	
		-18 ± 1,6	-45 ± 3,1	-48 ± 2,1	270	
		Almen / μm				

6.2.3.2. Caracterización experimental suplementaria de la pistola DJH-2600.

Paralelamente a la caracterización experimental principal efectuada sobre los recubrimientos generados con las recetas presentes en la denominada “Matriz experimental principal” Tabla 6.19, ha sido necesaria la caracterización suplementaria de recubrimientos obtenidos con otras recetas Tabla 6.27, con el fin de estudiar el efecto sobre las propiedades de los recubrimientos de las siguientes condiciones:

- Efecto de caudal de aire variable, bajo caudales O₂ y H₂ constantes.
- Efecto del caudal de O₂ variable para un caudal de H₂ constante.
- Efecto del FTC bajo valores de Ce y caudal de aire constante.

Con el fin de simplificar los resultados y minimizar la extensión de este apartado, todos los resultados experimentales se han presentado en una única tabla general Tabla 6.27. Las conclusiones extraídas de los valores mostrados en la Tabla 6.27 se presentan de forma conjunta a continuación de la misma.

Tabla 6.27: Tabla experimental suplementaria de la pistola DJH-2600.

Parámetros	Resultados experimentales								Dp
	9	32	19	17	33	34	35	21	
Receta	9	32	19	17	33	34	35	21	
O ₂ / nlpm	280	280	280	270	264	272	288	294	
H ₂ / nlpm	634	634	634	634	600	617	651	666	
Aire / nlpm	200	243	300	343	343	343	343	343	
Ce	0,448	0,450	0,452	0,437	0,453	0,453	0,453	0,453	
Vp / m·s ⁻¹	583±0,8	609±1,8	636±1,1	659±0,8	650±0,9	653±0,8	665±1,0	666±0,6	
Tp / °C	1729±1,5	1731±2,6	1784±3,8	1860±1,9	1817±2,7	1825±1,6	1852±1,6	1832±1,9	
Ra / μm	3,37±0,02	3,33±0,03	3,03±0,05	2,60±0,04	3,21±0,05	3,16±0,03	2,63±0,08	2,73±0,11	250
	3,62±0,05	3,41±0,04	3,22±0,03	2,90±0,04	3,30±0,04	3,25±0,03	2,78±0,12	2,67±0,12	260
	3,83±0,06	3,52±0,08	3,35±0,09	3,11±0,08	3,44±0,07	3,33±0,05	3,16±0,13	2,87±0,04	270
e / μm	178±3,1	144±1,1	132±0,9	126±1,5	135±1,8	134±0,9	125±1,9	122±1,2	250
	172±3,5	140±1,3	129±1,1	124±1,9	132±2,1	130±1,1	123±1,7	121±1,5	260
	168±4,2	137±2,6	127±1,9	121±2,3	130±2,8	126±2,2	118±2,2	116±2,6	270
P / %	0,67±0,05	0,31±0,03	0,12±0,02	0,09±0,03	0,24±0,03	0,13±0,03	0,13±0,03	0,17±0,03	250
	0,73±0,07	0,35±0,05	0,13±0,02	0,10±0,02	0,26±0,04	0,15±0,04	0,15±0,03	0,19±0,03	260
	1,01±0,09	0,54±0,05	0,21±0,04	0,12±0,04	0,35±0,06	0,19±0,05	0,18±0,04	0,22±0,04	270
HV0.3	1403±29	1484±21	1542±27	1535±18	1459±27	1485±30	1509±29	1465±38	250
	1374±32	1418 ± 28	1502±47	1520±22	1439±33	1450±34	1498±31	1437±43	260
	1368±51	1390±39	1495±32	1500±30	1416±45	1428±41	1437±54	1404±65	270
WR m ³ ·(m·N) ⁻¹ x 10 ⁻¹⁸	20,27±1,27	13,41±1,50	12,83±0,28	10,60±0,56	11,50±1,09	7,10±0,278	14,25±0,79	19,07±1,28	250
	21,73±1,05	15,82±0,61	14,27±0,96	11,03±0,84	12,27±1,11	7,70±0,70	13,16±0,53	13,57±0,82	260
	24,53±1,70	19,28±0,77	16,07±0,40	12,80±0,65	13,07±1,27	9,80±0,80	16,10±1,01	18,80±0,70	270
E _{corr} / mV	-510±31	-375±25	-236±21	-172±23	-480±41	-402±20	-236±33	-380±41	250
	-537±39	-381±29	-248±26	-139±12	-466±29	-380±23	-201±18	-308±28	260
	-590±44	-420±38	-275±30	-156±19	-491±32	-410±28	-241±26	-341±33	270
Almen / μm	-28± 1	-75±2,3	-118± 1,2	136± 2,1	-58 ± 1,6	-72 ± 3,0	-151 ± 2,1	-168 ± 1,8	250
	4±2,3	-47±2,9	-104±1,4	83±1,5	-37 ± 2,1	-46 ± 3,8	-117 ± 1,7	-130 ± 2,2	260
	45± 2,9	-10± 3,2	-39± 1,9	46± 3,1	-19 ± 2,6	-32 ± 3,0	-54 ± 4	-63 ± 4,1	270

El análisis del efecto del incremento del caudal de aire bajo condiciones de caudal de H₂ y O₂ constantes, que ha incluido las recetas (R9, R32, R19 y R5) de la Tabla 3.8, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento progresivo de la dureza, E_{corr} y del nivel de deflexión Almen a compresión en los recubrimientos, con el aumento del caudal de aire.
- Una disminución progresiva del valor de Ra, espesor, porosidad de la velocidad de desgaste de los recubrimientos, al aumentar el caudal de aire.

El análisis del efecto del incremento del caudal de O₂ bajo condiciones de caudal de H₂ y aire constante, que ha incluido las recetas (R35, R34, R33, R21 y R5) de la Tabla 3.8, ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento generalizado y progresivo del nivel de deflexión Almen a compresión con el aumento del caudal de O₂.
- Una disminución generalizada y progresiva del valor de Ra, espesor, dureza y velocidad de desgaste de los recubrimientos, al aumentar el caudal de O₂.
- El valor de E_{corr} de los recubrimientos parece estar influenciado por el caudal de O₂, aunque no describe una proporcionalidad. Dicha propiedad experimenta una disminución progresiva de su valor hasta alcanzar un valor mínimo para un caudal de O₂ de 260 nlpm, para posteriormente volver a aumentar progresivamente a medida que seguimos aumentando los caudales de combustión.

El análisis del efecto del incremento conjunto de los caudales de H₂ y O₂, bajo condiciones de Ce y caudal de aire constante, que ha incluido las recetas (R5, R33, R34, R35 y R21), ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un aumento generalizado y progresivo del nivel de deflexión Almen compresivas de los recubrimientos con el aumento del FTC.
- Una disminución generalizada y progresiva del valor de Ra y del espesor de capa con el aumento del FTC.
- La porosidad y la velocidad de desgaste de los recubrimientos parecen seguir un mismo patrón de comportamiento respecto al valor de FTC. Ambas propiedades experimentan una reducción progresiva de su valor hasta alcanzar un valor mínimo para unos caudales de O₂ e H₂ de 280 nlpm y 634 nlpm respectivamente, para posteriormente invertir la tendencia al seguir aumentando el valor de FTC.
- La dureza y el E_{corr} de los recubrimientos también parecen describir un mismo patrón de comportamiento respecto al valor de FTC. Ambas propiedades experimentan un aumento progresivo de su valor hasta alcanzar un valor máximo para unos caudales de O₂ e H₂ de 280 nlpm y 634 nlpm respectivamente, para posteriormente invertir la tendencia al seguir aumentando el valor de FTC.

6.3. Análisis de resultados

6.3.1. Análisis microestructural.

6.3.1.1. Análisis microestructural del polvo de aporte.

El análisis microestructural del polvo de aporte realizado mediante microscopía SEM ha permitido obtener la siguiente información:

- La observación directa del polvo de aporte (Fig.6.2a) ha permitido observar la geometría esférica del polvo con un diámetro equivalente de partícula comprendido entre las 10 μm y 40 μm , con una gran presencia de partículas poliédricas de WC en superficie de un tamaño aproximado de unos 5 μm de diámetro.

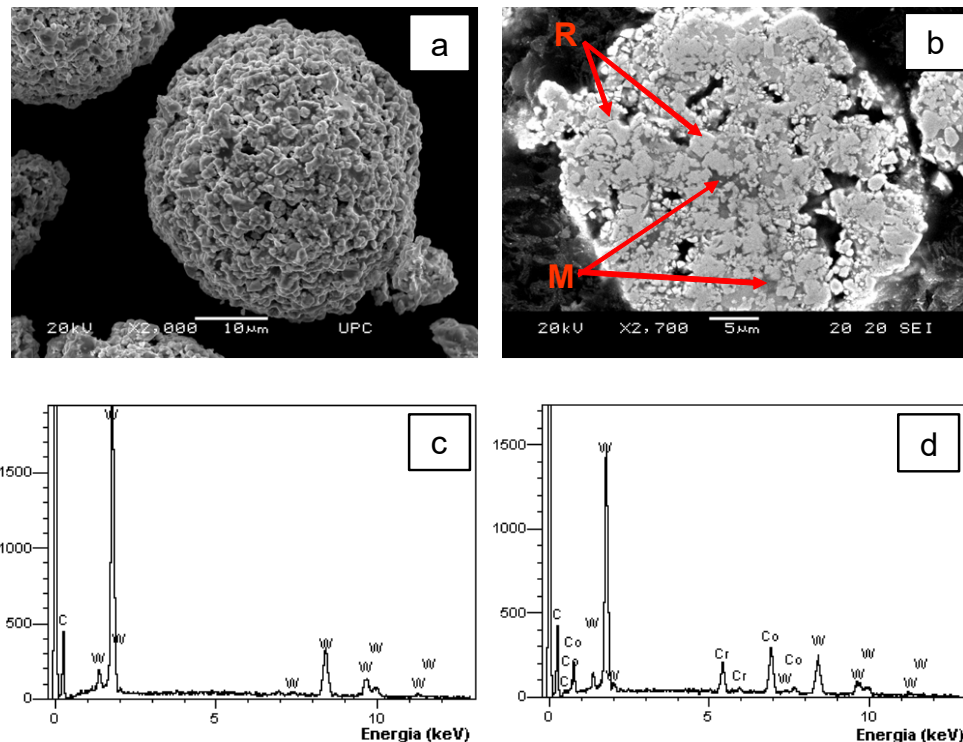


Fig.6.2: Micrografías SEM-BSE y espectros EDS del polvo de aporte de proyección: a) partícula de polvo en estado de recepción, b) Partícula de polvo en sección transversal donde R corresponde a la fase refuerzo y M a la fase matriz.

- La observación en sección transversal del polvo de aporte (Fig.6.2b) ha permitido detectar la presencia de la fase secundaria o minoritaria de naturaleza metálica en forma de aleación matriz, con un tonalidad homogénea y una coloración oscura, cuyo análisis SEM-EDS ha reflejado la presencia de Co y Cr, así como de C y W. También se ha detectado la presencia de la fase principal mayoritaria

de naturaleza cerámica en forma de partículas de refuerzo de WC, dispersas por la totalidad de la sección de la partícula de polvo y con una geometría poliédrica de caras facetadas y bordes angulosos, con un tamaño de partícula de WC inferior a 3 μm de diámetro.

6.3.1.2. Análisis microestructural de los recubrimientos.

Del análisis de la microestructura de los recubrimientos generados en este estudio se han extraído los siguientes resultados:

- A nivel general, los recubrimientos han mostrado un buen anclaje mecánico con el sustrato, sin presencia de discontinuidades, grietas, fisuras y/o zonas con levantamiento de capa. Solo se ha detectado agrietamiento de capa en aquellos recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 con mayores valores de T_p , cuya formación respondería muy probablemente a la presencia de tensiones residuales a tracción (Fig.6. 3).

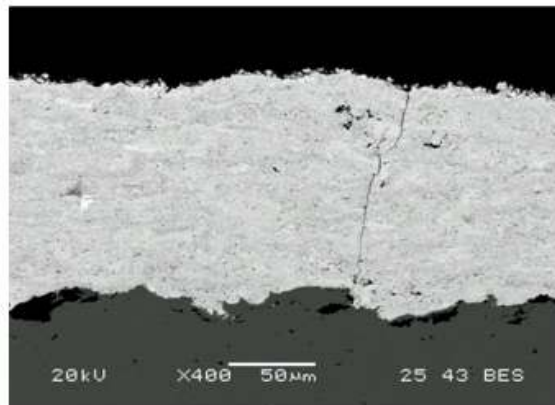


Fig.6. 3: Micrografía SEM con detalle de un agrietamiento por exceso de tensiones sobre recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

- La inherente anisotropía microestructural de los recubrimientos proyectados mediante procesos HVOF se ve reflejada en la presencia de su típica estructura "lamelar", que genera una marcada anisotropía del recubrimiento especialmente en la dirección paralela al sustrato, donde presenta menor tenacidad a fractura. Dicha anisotropía microestructural también se ha visto reflejada por la presencia y distribución heterogénea de múltiples tipos de defectos, de entre los que destacan: partículas no fundidas, poros, inclusiones y pieles de óxido, huecos, islas de fase matriz y fronteras inter-splat, carburos fragmentados e intercaras entre capas sucesivas de proyección, entre las más destacadas (Fig.6.4).

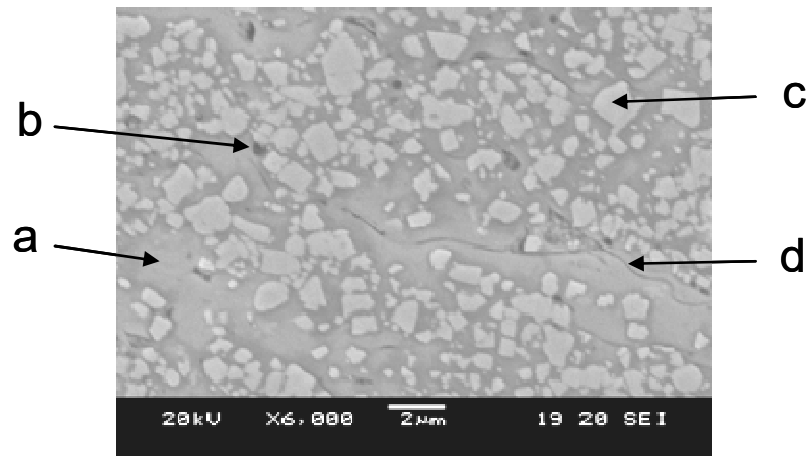


Fig.6.4: Micrografía SEM en sección transversal de un recubrimiento: a) Fase matriz de aleación CoCr, b) Inclusión de óxido, c) Partícula de WC y d) Frontera inter-splat.

- Los recubrimientos proyectados muestran una microestructura laminar de tipo “lamelar” de elevada densidad y con presencia de una gran cantidad de pequeñas franjas de color blanco dispuestas preferentemente en orientación paralela a la intercara capa-substrato. Estas finas franjas de tonalidad más brillante, presentes en lo que serían las fronteras entre las “splats” o “lamelas” que resultan del impacto de cada partícula proyectada, estarían asociadas a una elevada disolución de W y de C en el interior de la fase matriz base CoCr de naturaleza metálica. Como resultado del sobrecalentamiento parcial de las partículas proyectadas se produce la descomposición térmica de la fase cerámica de refuerzo de WC que favorece la disolución de W y C hacia el interior de la fase matriz de CoCr [LNC00, NKR92, WCL12].
- A nivel general, los recubrimientos HVOF analizados han presentado diferentes niveles de oxidación en su microestructura, en función de la pistola HVOF y la estequiometría de cada receta utilizada. Tal y como se esperaba, los recubrimientos proyectados con ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 han mostrado mayores niveles de oxidación que los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, como resultado de la utilización de recetas oxidantes y reductoras, respectivamente. La oxidación en el interior de los recubrimientos se ha mostrado principalmente en forma de inclusiones y/o pieles de óxido, con una distribución bastante homogénea a través de la sección de los recubrimientos. No obstante, se han detectado mayores grados de oxidación tanto en la superficie exterior del recubrimiento como en las diferentes fronteras entre capas consecutivas proyectadas [PNL02]. La zona superficial externa del recubrimiento ha mostrado los máximos niveles de oxidación, que se han

presentado en forma de capa oxidada de grosor variable, como resultado de la oxidación continuada de la superficie por la acción combinada de la llama de combustión y de la atmósfera de deposición. Paralelamente, también se han observado pequeñas capas oxidadas dispuestas paralelamente a la intercara capa-substrato, que corresponden a las fronteras entre pasadas consecutivas de proyección. Dichas capas oxidadas, detectables preferentemente en aquellas recetas térmicamente menos energéticas y cinéticamente más lentas, son el resultado de la incapacidad térmica y cinética del material incidente para disolverlas en cada pasada, dando como resultado una disminución de la integridad estructural y de la funcionalidad de los recubrimientos. En cuanto a las fuentes principales de oxidación, diversos estudios apuntan a tres focos principales [KHJ95];

- En el interior de la cámara de combustión y del inyector de la pistola de proyección, debido a la presencia a elevadas temperaturas de especies oxidantes tipo O₂ e incluso a átomos libres de O.
- En el interior del haz de proyección una vez alcanzado el exterior de la pistola de proyección, debido a la presencia de O₂ atmosférico.
- Sobre el substrato durante el aplastamiento de las microgotas incidentes y el enfriamiento del recubrimiento en contacto con el aire.
- Por lo que se refiere a la presencia de porosidad en el interior de los recubrimientos, el análisis microestructural ha reflejado los siguientes aspectos:
 - Un primer tipo de porosidad de forma irregular (Fig.6.5), que acostumbra a estar rodeada de fase matriz de tonalidad más oscura, cuya presencia suele estar atribuida como resultado de la fusión insuficiente del polvo.
 - Un segundo tipo de porosidad de tamaño más reducido que el primero y de geometría esférica, que se presenta rodeada de fase matriz de tonalidad más clara. Este tipo de porosidad puede ser originado por un calentamiento excesivo del material proyectado, lo suficientemente elevado como para llegar a provocar la fusión total de la matriz metálica y al atrapamiento de gases en su interior. No obstante, la presencia de estos orificios esféricos también podría estar relacionada con la presencia de inclusiones de óxido, que dejarían huecos esféricos al desprenderse durante las operaciones de pulido.
 - Indistintamente al tipo de porosidad, se ha observado una tendencia generalizada de la estructura de los recubrimientos a presentar un aumento progresivo de la porosidad a medida que nos acercamos a la

superficie externa de los recubrimientos. La existencia de este gradiente de porosidad (Fig.6.5) creciente hacia la superficie se debe al menor grado de compactación de las capas más externas y/o superficiales del recubrimiento. Las capas superficiales del recubrimiento no experimentan el mismo grado de compactación o densificación que las capas más cercanas al sustrato. El impacto sucesivo de capas proyectadas sobre capas ya presentes de recubrimiento provoca la progresiva compactación del material proyectado, que genera un gradiente de densidad decreciente desde la intercara capa/sustrato hacia la superficie del recubrimiento.

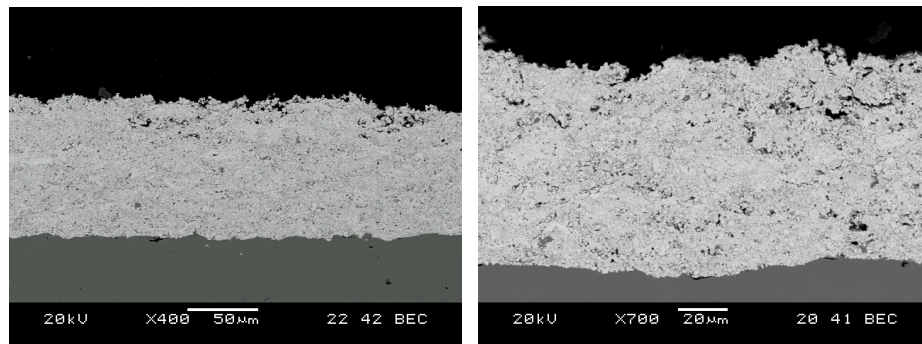


Fig.6. 5: Micrografías SEM en sección transversal de recubrimientos con porosidad interna, localizada mayoritariamente en las capas más superficiales del recubrimiento y formando una especie de gradiente de porosidad creciente a medida que nos acercamos a la superficie.

- Sólo se ha detectado lo que podría ser porosidad de tipo interconectada en algún recubrimiento proyectado con la pistola DJH-2600, concretamente en el recubrimiento perteneciente a la muestra proyectada con la receta R9 (Fig.6.5), que combina un mínimo FTC, mínima V_p y mínima T_p junto a un valor máximo de D_p . La falta de calentamiento y velocidad de impacto del polvo proyectado con esta receta ha provocado una falta de compactación que se ha traducido en niveles máximos de porosidad aparentemente interconectada.
- Se han observado los efectos de fenómenos de descomposición térmica sobre las partículas de WC, que han originado el redondeo de las aristas de los carburos de mayor tamaño e incluso la fusión completa de los carburos de menor tamaño. Este fenómeno se ha observado en mayor o menor medida en la práctica totalidad de los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF utilizadas en este estudio, aunque con una incidencia significativamente mayor en las capas generadas con la pistola DJH-2600 (Fig.6. 6).

- Se han detectado zonas de heterogeneidad de composición y de coloración de la fase matriz de naturaleza metálica, que serían la consecuencia de la acción de fenómenos de disolución de W y de C en su interior, que procederían de la descomposición térmica experimentada durante la proyección por las partículas de refuerzo de WC. Este fenómeno se ha observado en mayor o menor medida en la práctica totalidad de los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF utilizadas en este estudio, aunque con una incidencia significativamente mayor en las capas generadas con la pistola DJH-2600. Comparativamente, el estudio mediante SEM-BSE ha mostrado que los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han presentado una coloración más homogénea y más brillante respecto a los recubrimientos proyectados con ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400, lo que implica un mayor peso molecular de la matriz, fruto de la presencia de W en su composición.

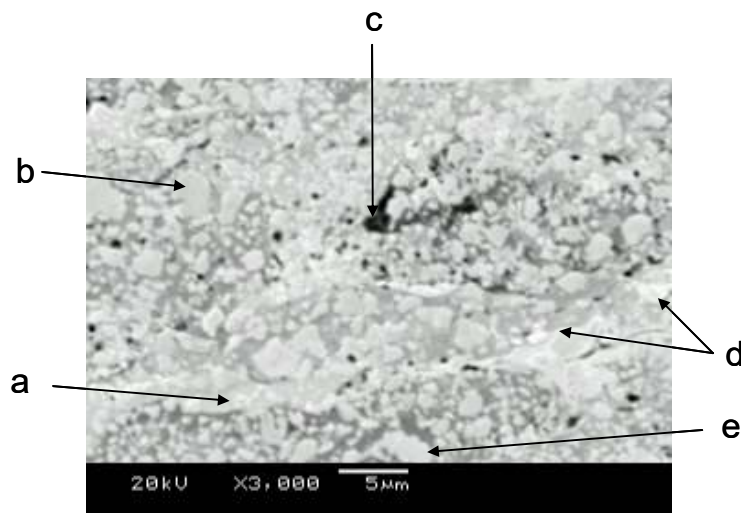


Fig.6. 6: Micrografía SEM en sección transversal de un recubrimiento DJH: a) Fase matriz con disolución de W, b) Partícula de WC redondeada, c) Poro, d) Halo perimetral de partícula de WC compuesta de W y W_2C y e) Fase matriz sin disolución de W, [PPB09].

- Se ha observado la presencia de fenómenos de fisuración y fractura de carburos de la fase refuerzo de WC en la microestructura de los recubrimientos generados (Fig.6.7), principalmente en los recubrimientos proyectados con ambas configuraciones de la pistola de combustible líquido WokaJet-400, pero con mayor afectación en la configuración STD. La utilización de elevados valores de V_p favorece la fisura y fractura de los carburos durante el impacto con el sustrato, puesto que a la ya elevada energía cinética de impacto se uniría una menor plasticidad del material proyectado como efecto de un menor tiempo de residencia en el haz de proyección.

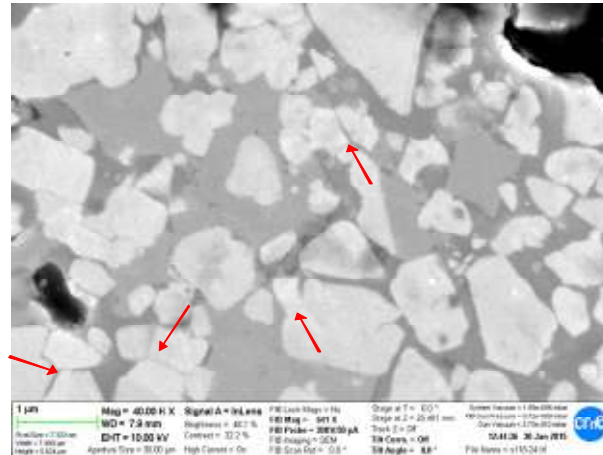


Fig.6.7: Micrografía SEM correspondiente al recubrimiento proyectado con la receta R71 con la pistola Woka-ST, con detalle de múltiples partículas fragmentadas de WC.

- Se ha detectado únicamente la presencia de inclusiones de grafito en algunos recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600. La procedencia de las inclusiones de grafito estaría relacionada con la severa descomposición térmica padecida por la fase WC, que en su último estadio de descomposición daría lugar a la formación de W y C. La disolución de grandes cantidades de C en la fase matriz provocaría la formación de carburos tipo $C(W, Co)$, $C(W, Cr)$, Cr_xC_y y C-grafito, entre las más destacadas (Fig.6.8).

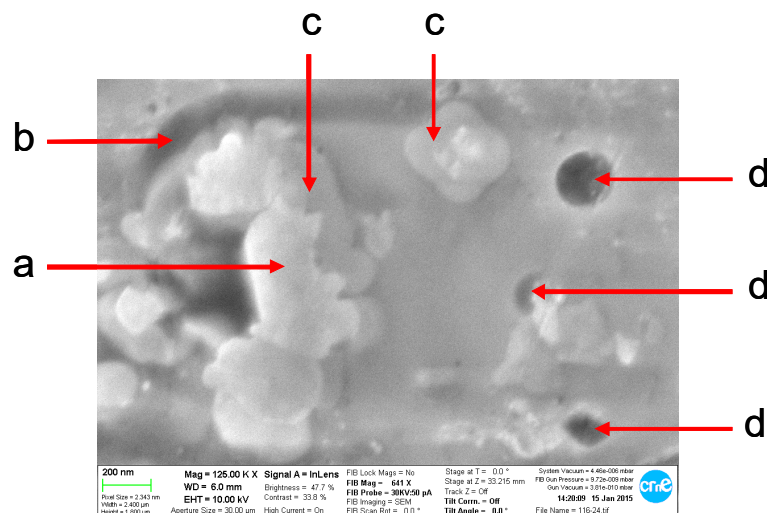


Fig.6.8: Micrografía SEM a $\times 125000$ del recubrimiento proyectado con la receta R9 de la pistola DJH-2600: a) Partícula de WC, b)piel de óxido, c) Halo de fase W_2C alrededor de una partícula de WC degradada térmicamente, d) Inclusiones de C-grafito.

- Se han detectado lagunas de fase matriz en la microestructura de ciertos recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, caracterizada por una falta de carburos en su interior y una tonalidad más clara que el resto de fase matriz. La presencia de estas zonas monofásicas de matriz metálica reflejaría una

excesiva fusión del material proyectado, que provocaría la disolución de los carburos de menor tamaño, la adición de W y C en la fase matriz y su segregación respecto a la fase refuerzo.

El análisis mediante difracción de rayos X ha permitido la identificación de las fases cristalinas presentes en la microestructura del polvo de aporte y de los recubrimientos HVOF proyectados, tal y como puede observarse en la gráfica de la Fig.6.9 en la que se presentan los espectros de tres recubrimientos proyectados representativos, cada uno perteneciente a una de las tres pistolas HVOF evaluadas en esta tesis. Los espectros de difracción del polvo de aporte y de los recubrimientos HVOF muestran con detalle la posición de los picos de difracción de las fases mayoritarias y minoritarias identificadas. Las fichas ICDD de identificación de fases utilizadas para la identificación pertenecientes a la base de datos internacional JCPDS aparecen descritas en la Tabla 6 28, con detalle de los picos/ángulos principales de difracción de las fases y de bibliografía referenciada.

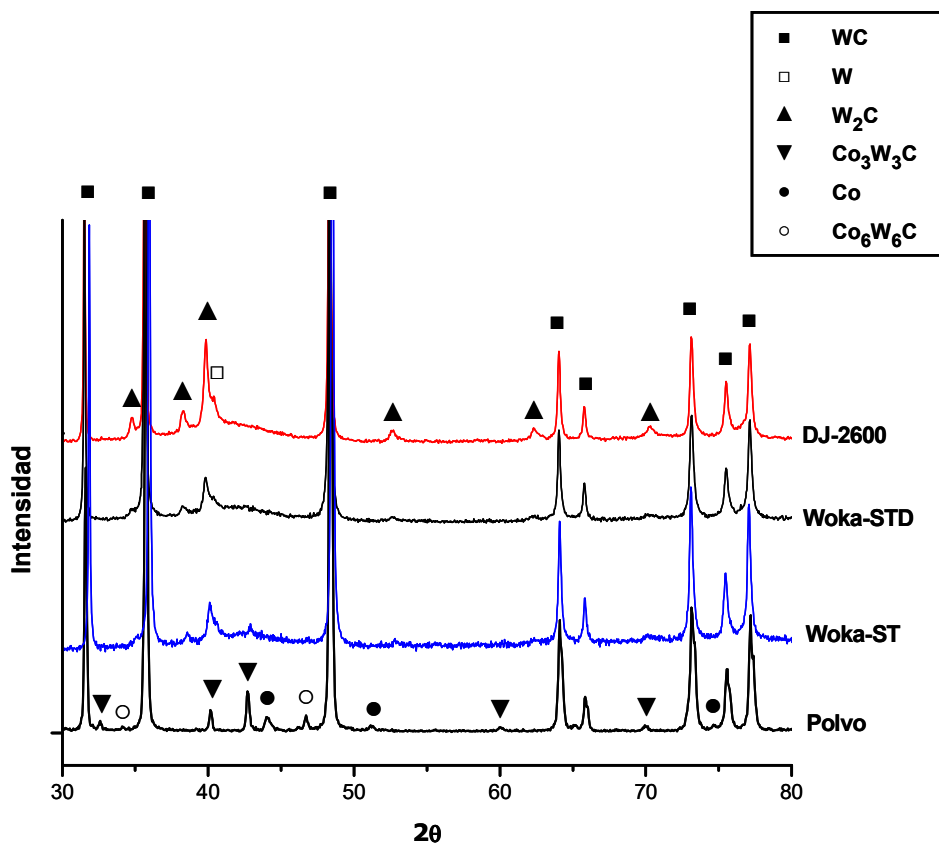


Fig.6.9: Espectros de difracción DXR del polvo de aporte y de tres recubrimientos HVOF representativos; recubrimiento proyectado con la receta R5 de la pistola DJH-2600, recubrimiento proyectado con la receta R15 de la pistola Woka-STD y recubrimiento proyectado con la receta R118 de la pistola Woka-ST.

Tabla 6 28: Fases y fichas correspondientes de identificación con sus referencias bibliográficas.

Fase	ICDD-JCPDS	Ref. bibliográficas
WC	00-051-0939	MKP13, MSE08, MHC07, BCL12, GCL10, JCP13
WC	00-020-1047	GLK05, GCL10, JCP13, MSE08
β -W ₂ C	00-035-0776	CWK07, CWK10, GLK05, BCL12, JCP13, GCL10, PXP09
W ₂ C	00-002-1134	MSE08, JES13, MHC07, JCP13
W	00-004-0806	CWK07, LOH96, WZC13, MHC07, MSE08, BCL12, JCP13
η -Co ₆ W ₆ C	00-022-0597	JES13, JCP13
Co ₃ W ₃ C	00-006-0611	WZC13, JCP13
Co ₃ W ₃ C	00-027-1125	BCL12, JCP13, PXP09
Co	00-015-0806	CWK07, CWK10, LOH96, JCP13, JES13, PST01, PTO11, PXP09 WZC13,
Cr	00-006-0694	MHC07, Sne072

Del análisis de fases mediante difracción de rayos X de los recubrimientos generados en este estudio se han extraído los siguientes resultados:

- La identificación de las siguientes fases en el polvo de aporte sin proyectar:
 - La identificación de picos de la fase primaria mayoritaria de refuerzo WC ($2\theta = 31, 36, 48, 64, 66, 73, 75, 77, 84, 99, 108, 109$ y 117).
 - La identificación de picos de Co metálico cristalino pertenecientes a la fase primaria minoritaria o matriz ($2\theta = 44, 52, 92$ y 94).
 - La identificación de picos de Cr metálico cristalino pertenecientes a la fase primaria minoritaria o matriz ($2\theta = 44, 47, 64, 81, 98$).
 - La identificación de picos de la fase compuesta Co₃W₃C ($2\theta = 32, 35, 39, 42, 46, 59, 69$ y 87), presente en la fase matriz producto del proceso de síntesis/fabricación del polvo.
 - La identificación de picos de la fase compuesta Co₆W₆C ($2\theta = 47$), presente en la fase matriz producto del proceso de síntesis/fabricación del polvo.

- La identificación de nuevas fases en los recubrimientos proyectados:
 - La identificación de picos de la fase secundaria W₂C ($2\theta = 34, 38, 39, 53, 64, 69$), producto de la descomposición térmica de la fase WC durante la proyección térmica, tal y como se afirma en la bibliografía [CWK07, MVB01, Paw05, PPB10, PPB11].
 - La identificación de picos de la fase secundaria W ($2\theta = 34, 38, 39, 53, 64, 69$), producto de la descomposición térmica de la fase WC durante la proyección térmica, tal y como se indica en la bibliografía [BCL12, CWK07, JCP13, MHC07, MSE08, WZC13].

- La formación de una zona difusa en forma de ensanchamiento del espectro de difracción, que se ha presentado en el intervalo de picos de difracción ($37 < 2\theta < 45$) y, que según la bibliografía se debería a la presencia de fase nanocristalina [SGN04, SSM00]. La formación de esta fase sería consecuencia de las elevadas velocidades de enfriamiento de las partículas fundidas o semifundidas en el momento del impacto sobre el sustrato del orden de $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [SHe96, SSM00, WCL12].
- La cristalinidad y la composición de fases presentes en el polvo de partida se ve alterada por el proceso de proyección térmica y varía en función de la pistola HVOF utilizada, resumiendo a continuación los aspectos más relevantes:
 - Una reducción general de la intensidad de los picos de difracción de la fase refuerzo WC en todos los recubrimientos proyectados, cuya explicación se atribuye al efecto de fenómenos de descarburación y disolución de W en la fase matriz. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado niveles máximos de reducción de fase WC, con valores de índice de retención de carburo (I_{WC}) siempre inferiores al 90%. Los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 han mostrado menores niveles de reducción de fase WC, con valores de índice de retención de carburo (I_{WC}) siempre superiores al 90% para la configuración STD y superiores incluso al 92% para la configuración ST.
 - La formación de fase secundaria W_2C en todos los recubrimientos, proyectados con las tres pistolas HVOF estudiadas, aunque con una proporción en función del tipo de pistola utilizada. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado la mayor formación de fase W_2C producto de su mayor grado de degradación térmica sobre el material proyectado. Los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST han mostrado la menor formación de fase W_2C , producto de su reducido grado de degradación térmica sobre el material proyectado.
 - La formación de fase secundaria W únicamente en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, producto del máximo grado de degradación térmica sobre el material proyectado. La formación de fase W se produce por descomposición térmica severa de la fase WC, que tras descomponerse en fase W_2C se descompondría en W y C. El W

sería disuelto en la fase matriz mientras que el carbono podría disolverse en la matriz o bien reaccionar con O_2 para generar CO_2 .

- La total desaparición de los picos de la fase metálica de Cr en todos los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. No obstante, diversas fuentes bibliográficas apuntarían al estado nanocristalino o incluso amorfo de la fase matriz como la causa de la no detección del Cr en los recubrimientos [SGN04].
- La reducción e incluso la desaparición total de los picos de la fase metálica de Co en los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada. Los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST han mostrado la retención parcial de algunos picos de fase metálica cristalina de Co presentes en el polvo de aporte, mientras que en los recubrimientos proyectados con las pistolas Woka-STD y DJH-2600 se ha producido la total desaparición de los picos.

Diversos autores apuntarían al estado nanocristalino o amorfo de la matriz como a la causa de la baja o nula detección del Co cristalino en los recubrimientos [SGN04]. La retención de fase cristalina de Co en los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST sería reflejo de la menor afectación térmica sobre el material de aporte proyectado respecto a las otras pistolas.

- La reducción e incluso la desaparición total de los picos de la fase cristalina Co_3W_3C en los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada. El mantenimiento de picos de fase Co_3W_3C en los recubrimientos proyectados con la pistola Wokajet-ST sería un indicador de la menor afectación térmica sobre el material de aporte proyectado, mientras que en los recubrimientos proyectados con las pistolas Woka-STD y DJH-2600 se ha producido su total desaparición.
- La desaparición en todos los recubrimientos de ciertos picos de la fase Co_6W_6C , independientemente de la pistola HVOF utilizada. La afectación térmica del material de aporte en forma de polvo durante el proceso de proyección térmica provoca un cierto grado de descomposición térmica, que a la vista de los resultados obtenidos en los análisis de difracción, que ha acabado por eliminar la presencia de esta fase de la composición del recubrimiento.

6.3.2. Análisis de resultados de la pistola WokaJet-STD.

6.3.2.1. Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-STD

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de rugosidad superficial de los recubrimientos presentes en la Fig.6.10, permite observar una cierta tendencia a la reducción de la rugosidad con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p , aunque con una mayor dependencia respecto de la temperatura.

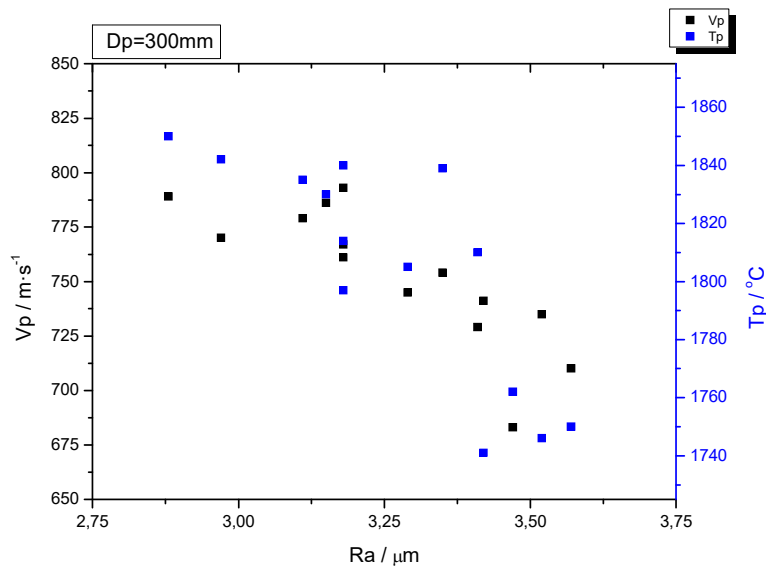


Fig.6.10: Rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 STD en función del espesor y de las condiciones termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

En la Fig.6.11 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $C_{12}H_{26}$, así como del incremento del flujo total de combustión bajo condiciones de estequiometría constante, sobre la rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción de R_a al aumentar el caudal de O_2 hasta llegar a caudales comprendidos entre 850 nlpm y 900 nlpm, donde se produce una inflexión en la tendencia, observándose un incremento progresivo de R_a .
- Una tendencia clara y generalizada a la reducción de R_a de los recubrimientos con el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$. Asimismo, se observa una tendencia generalizada al incremento de R_a a medida que aumenta D_p .
- Una reducción progresiva de R_a a medida que aumenta el FTC.

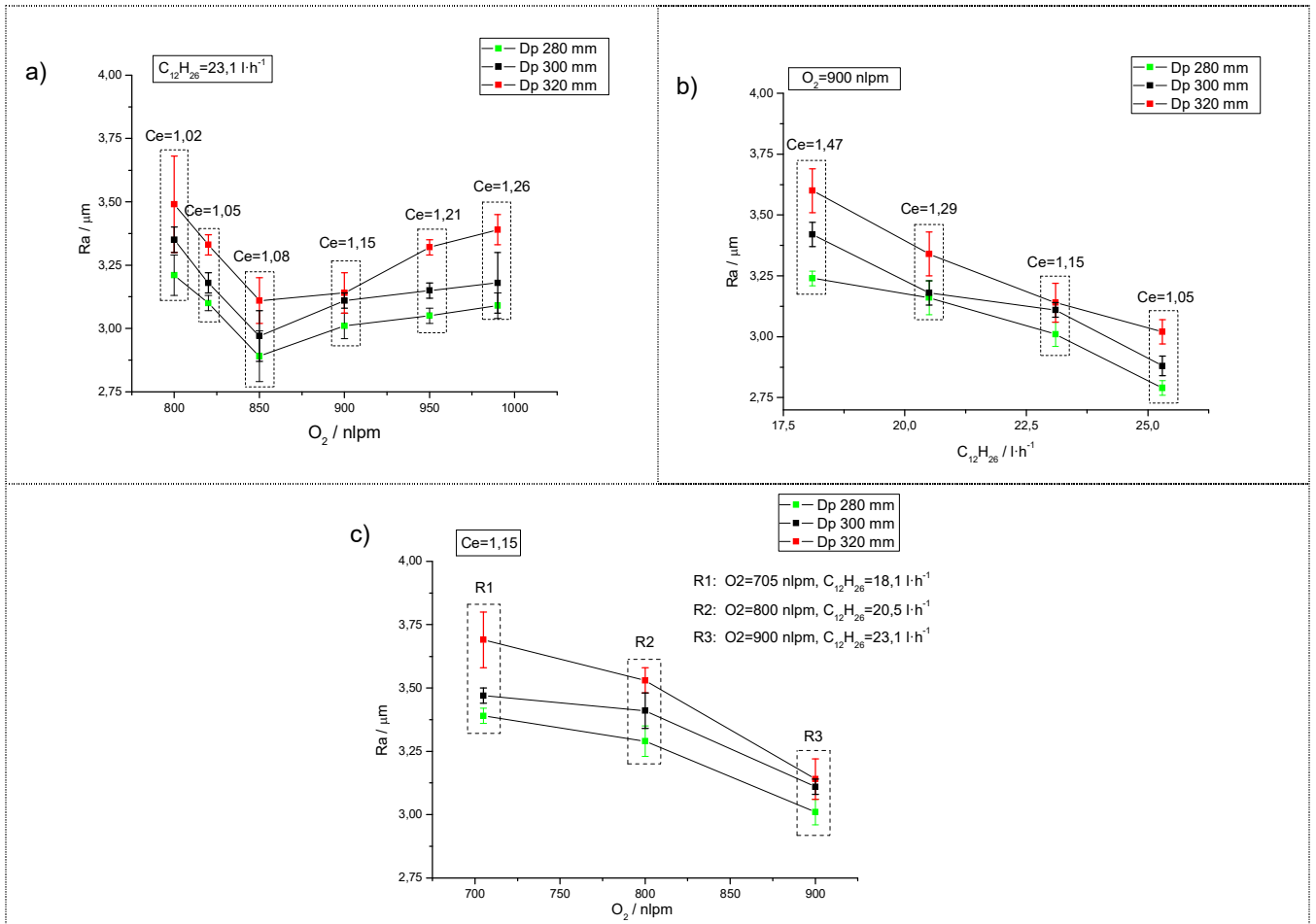


Fig.6.11: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre la rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

En la Fig.6.12 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de rugosidad superficial y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-STD. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Un incremento progresivo de la porosidad a medida que aumenta la Ra.
- Un aumento progresivo de la dureza de los recubrimientos a medida que se reduce la Ra.
- Una tendencia al incremento de la velocidad de desgaste al incrementar la Ra.
- Una cierta tendencia al incremento del E_{corr} hacia valores más nobles a medida que disminuye la Ra.
- No se observa ninguna relación directa entre el nivel de Ra con el espesor y el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos proyectados.
- En referencia de la influencia del aumento de Dp se observa un aumento del espesor de capa y la porosidad, una reducción de la dureza, de la velocidad de

desgaste y del nivel de tensiones residuales compresivas, junto con un incremento progresivo de la rugosidad superficial.

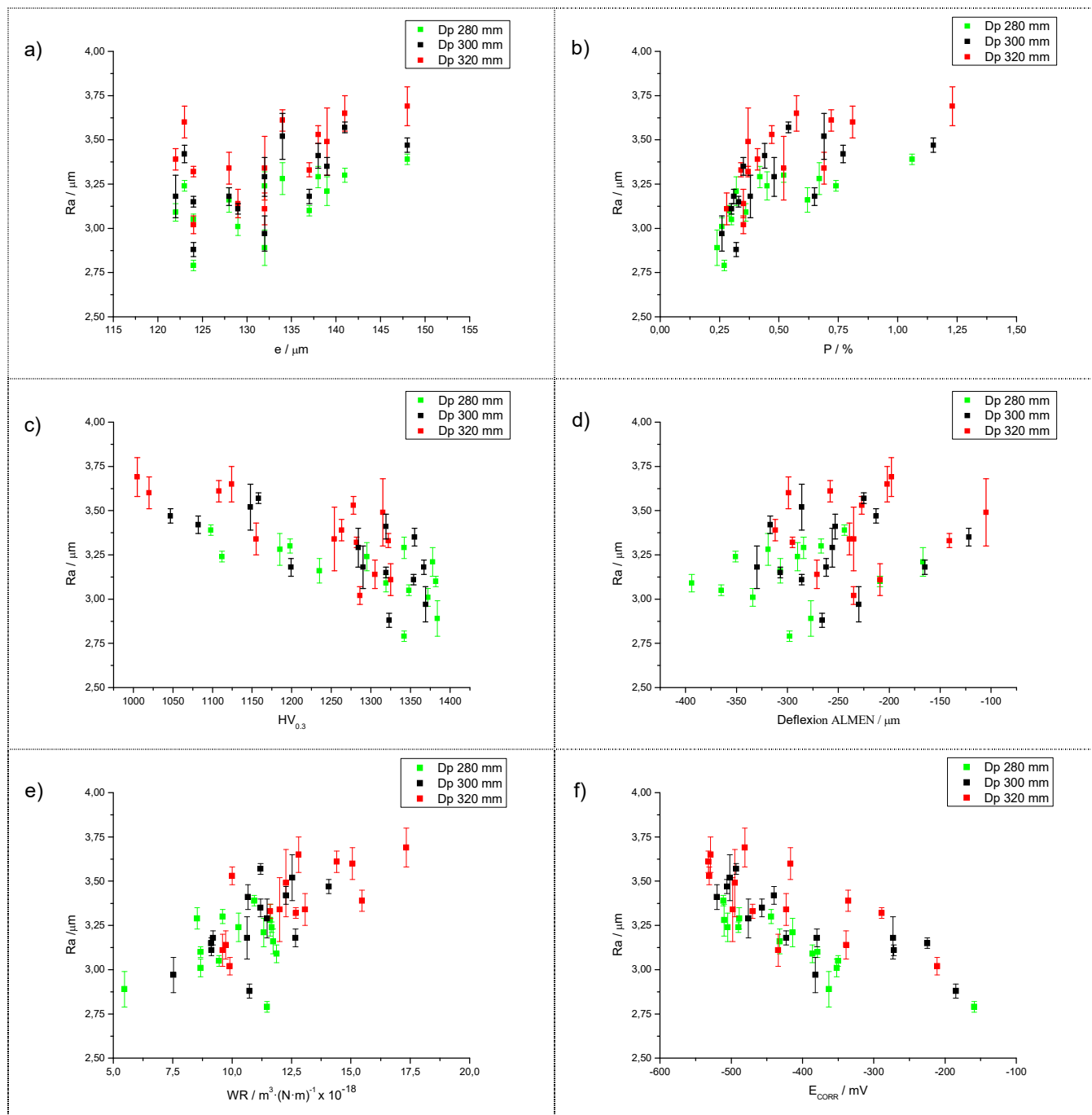


Fig.6.12: Gráficas comparativas generales de rugosidad superficial respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF.

El valor máximo de rugosidad ($Ra = 3,69 \mu\text{m} \pm 0,11 \mu\text{m}$) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R48: con un caudal mínimo de $C_{12}H_{26}$ de $18,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 705 nlpm, bajo una Dp máxima de 320 mm. El valor mínimo de rugosidad superficial ($Ra = 2,79 \mu\text{m} \pm 0,03 \mu\text{m}$) se ha presentado en

los recubrimientos proyectados con la receta R45; con un caudal máximo de $C_{12}H_{26}$ de $25,3 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y con un caudal elevado de O_2 de 900 nlpm, bajo una D_p mínima de proyección de 280 mm.

6.3.2.2. Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-STD.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de espesor de los recubrimientos mostrados en la Fig.6. 13 refleja una cierta tendencia a la reducción del espesor con el aumento progresivo y conjunto de velocidad de proyección y temperatura de calentamiento del material proyectado.

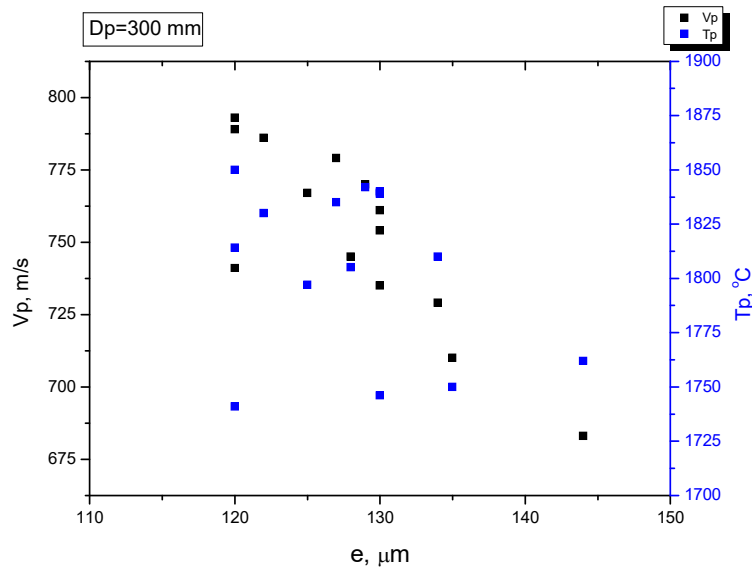


Fig.6. 13: Espesor de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 STD en función de las propiedades termocinéticas (V_p y T_p).

En la Fig.6.14 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión sobre el espesor de los recubrimientos. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos

- Una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos con el aumento progresivo del caudal de O_2 de combustión.
- En referencia al efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$ sobre el espesor de los recubrimientos se observa un máximo de espesor para un valor de caudal de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, que al ser sobrepasado produce una inflexión de la tendencia.
- Una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos a medida que aumenta progresivamente el valor de FTC.

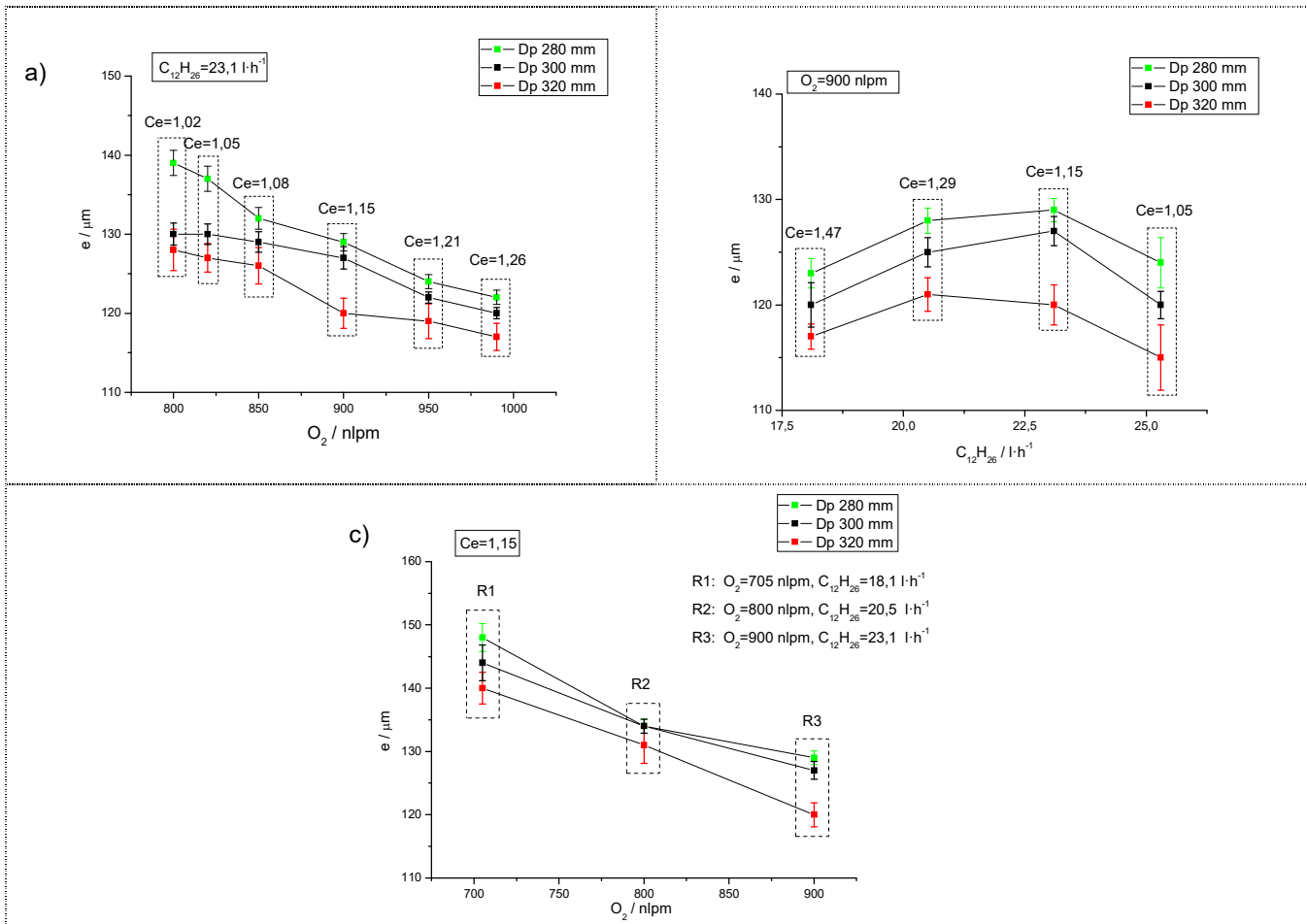


Fig.6.14: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre el espesor de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

En la Fig.6.15 se muestra el análisis comparativo entre el espesor de los recubrimientos y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola WokaJet-400-STD, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una cierta tendencia al incremento de la rugosidad superficial de los recubrimientos a medida que aumenta su espesor.
- No se observa ninguna relación directa entre el espesor, la dureza y la resistencia al desgaste con la porosidad interna de los recubrimientos.
- Una reducción progresiva de las tensiones residuales compresivas a medida que aumenta el espesor de los recubrimientos.
- Una clara tendencia al incremento del potencial de corrosión a medida que disminuye el espesor de los recubrimientos.
- En referencia de la influencia del aumento de la distancia de proyección se observa un aumento progresivo de la rugosidad y la porosidad junto con un aumento progresivo del espesor de los recubrimientos y una disminución de la

dureza y del nivel de deflexión Almen a compresión junto con una reducción progresiva del espesor y de la resistencia al desgaste.

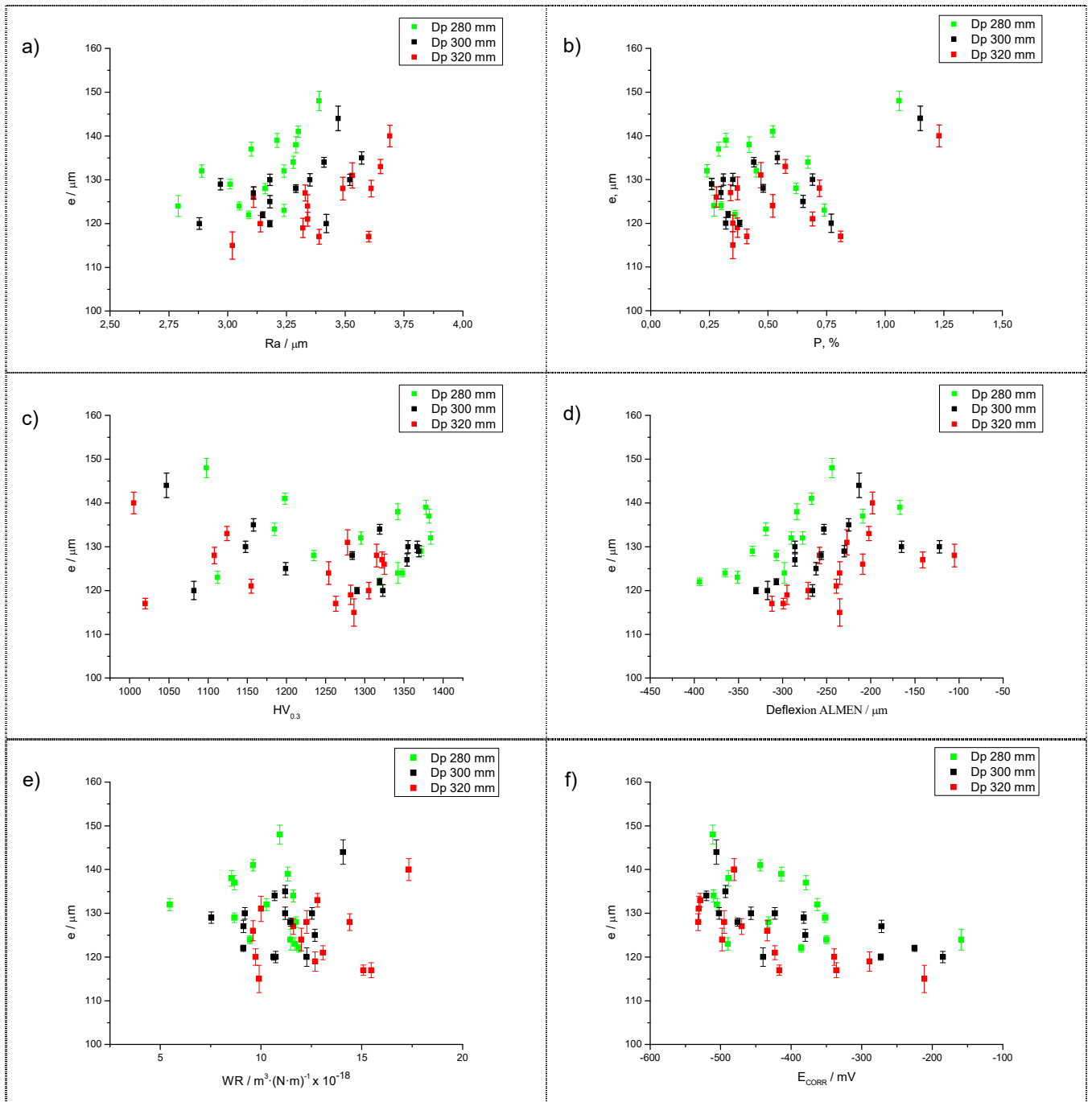


Fig.6.15: Gráficas comparativas de espesor respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD.

El valor máximo de espesor ($e = 148 \mu\text{m} \pm 2,2 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R48: con un caudal mínimo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de $18,1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 705 nlpm, bajo una Dp mínima de 280 mm. El valor mínimo de espesor ($e = 115 \mu\text{m} \pm 3,1 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos

proyectados con la receta R45: con un caudal máximo de $C_{12}H_{26}$ de $25,3 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y caudal elevado de O_2 de 900 nlpm, bajo una D_p máxima de 320 mm. Los resultados parecerían indicar una influencia directa entre el FTC y el valor de espesor de los recubrimientos, puesto que los valores máximo y mínimo de espesor se han presentado bajo los valores mínimo y máximo de FTC, respectivamente. La cantidad de gases de combustión generados por la pistola de combustible líquido Wokajet-400 STD depende principalmente del caudal de H_2 quemado y, posteriormente, del C_e , razón por la que parece lógico que los valores mínimos y máximo de espesor se hayan presentado bajo condiciones de caudal de H_2 mínimo y máximo, respectivamente.

6.3.2.3. Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-STD.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de porosidad interna de los recubrimientos de en la Fig.6.16, permite observar una cierta tendencia a la reducción de la porosidad interna con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p . A tenor de los resultados, se confirma una reducción de la porosidad de los recubrimientos con el incremento conjunto de V_p y T_p , aunque con la existencia de ciertos valores límite de ambos parámetros, por encima de los cuales se invierte dicha tendencia.

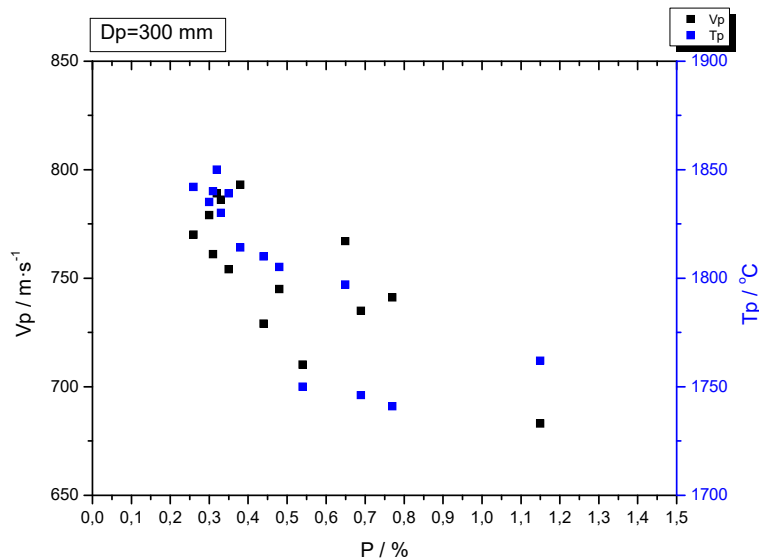


Fig.6.16: Porosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 STD en función de las condiciones termocinéticas (V_p y T_p) de proyección.

En la Fig.6.17 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $C_{12}H_{26}$, así como del incremento del FTC bajo condiciones de estequiometría constante, sobre la porosidad interna de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

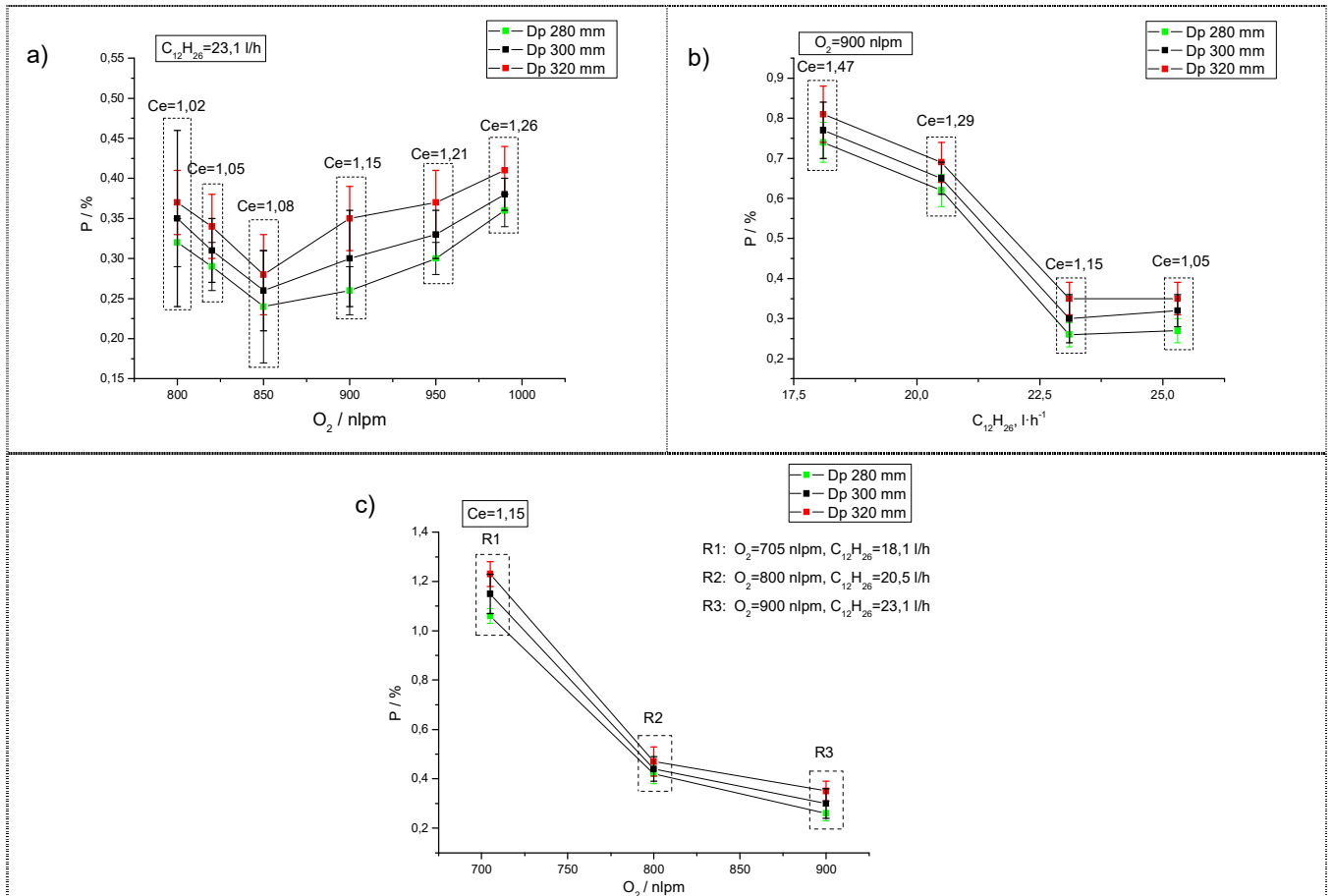


Fig.6.17: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre la porosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción de la porosidad al aumentar el caudal de O_2 hasta llegar a caudales comprendidos entre 850 nlpm y 900 nlpm, donde se produce una inversión de dicha tendencia.
- Una tendencia clara y generalizada a la reducción de la porosidad de los recubrimientos con el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque con tendencia a estabilizarse y posiblemente invertirse a partir de cierto caudal límite de $C_{12}H_{26}$. Asimismo, se observa una tendencia generalizada al incremento de la porosidad de los recubrimientos a medida que aumenta la Dp. A tenor de los resultados, para cada caudal de O_2 existiría un valor límite de $C_{12}H_{26}$ por encima del cual se produce un incremento de la porosidad interna de los recubrimientos.
- Una reducción progresiva de la porosidad de capa al aumentar el FTC.

En la Fig.6.18 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de porosidad interna y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-STD.

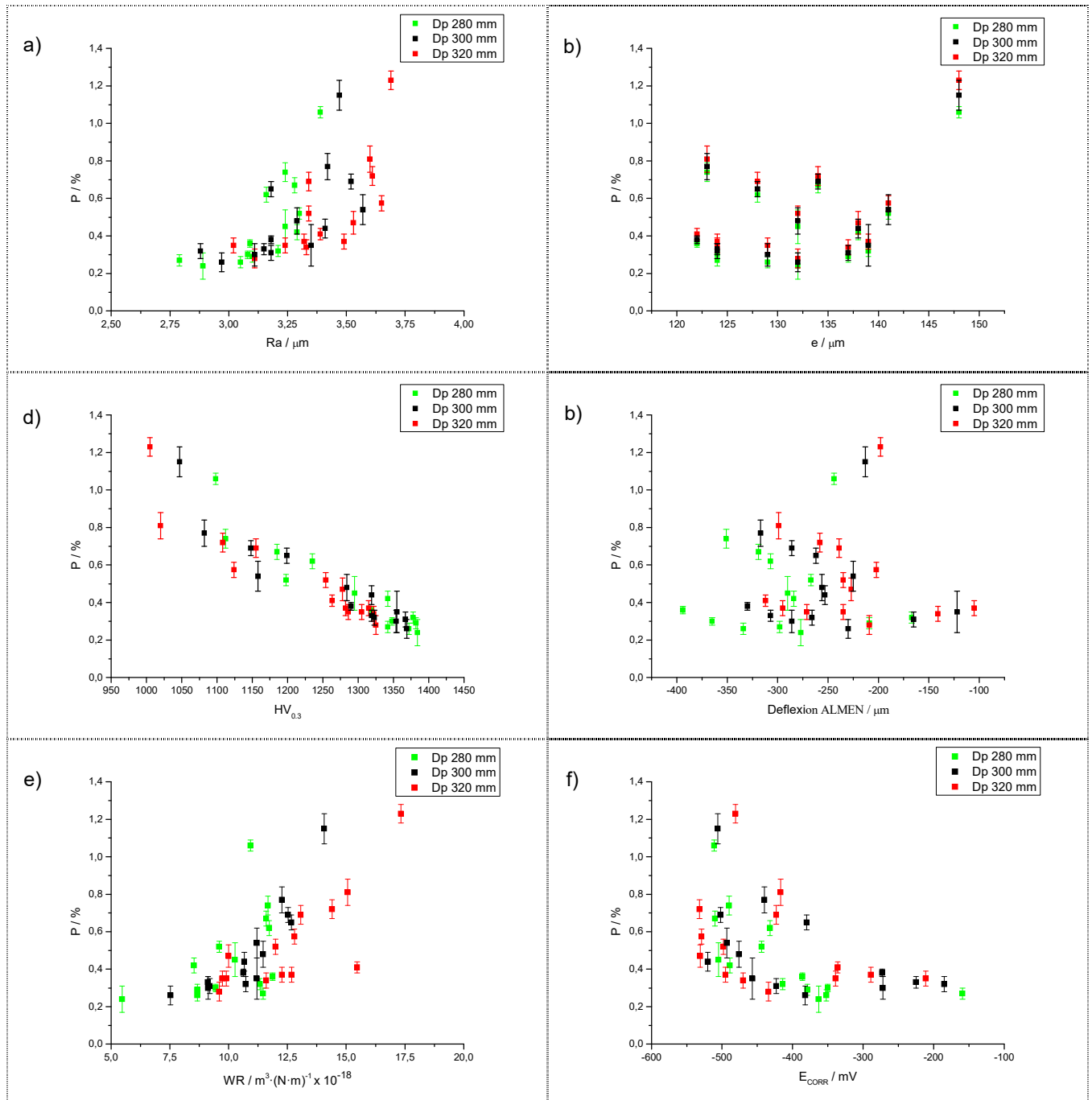


Fig.6.18: Gráficas comparativas generales de porosidad interna respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF.

El análisis de las gráficas de la Fig.6.18 permite destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia clara al incremento de la porosidad interna al aumentar el valor de Ra de los recubrimientos.
- Un incremento progresivo y casi lineal de la dureza de los recubrimientos a medida que se reduce su porosidad interna, tal y como era de esperar.
- Una tendencia al incremento de la velocidad de desgaste con el incremento de la porosidad interna.

- Una tendencia clara al incremento del potencial de corrosión hacia valores más nobles (catódicos) a medida que se reduce la porosidad interna de los recubrimientos.
- No se observa ninguna relación entre el nivel de porosidad interna respecto al espesor y al nivel de deflexión Almen de los recubrimientos proyectados.
- En referencia a la influencia del aumento de D_p se observa un aumento de la rugosidad superficial, una reducción del espesor de capa, de la dureza, y del nivel de tensiones residuales compresivas, junto con un incremento progresivo de la porosidad interna. Respecto a la resistencia al desgaste no observa ninguna tendencia generalizada.

El valor máximo de porosidad ($P = 1,23 \% \pm 0,05 \%$) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R48; con un caudal mínimo de $C_{12}H_{26}$ de $18,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 705 nlpm, bajo una D_p máxima de 320 mm.

El valor mínimo de porosidad ($P = 0,24 \% \pm 0,07 \%$) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R19; con un caudal elevado de $C_{12}H_{26}$ de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y caudal medio de O_2 de 850 nlpm, bajo una D_p mínima de 280 mm.

Se han detectado niveles excesivos de porosidad en una de las recetas utilizadas en el estudio, concretamente en la receta R48 que ha mostrado valores de porosidad comprendidos entre 1,06 % y 1,23 %, que han excedido el límite máximo de validez establecido por las normativas aeronáuticas PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12] que es de ($P \leq 1\%$).

6.3.2.4. Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-STD

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de deflexión Almen de los recubrimientos presentes en la Fig. 6. 19 no permite observar ninguna relación directa ni tendencia clara entre ellos.

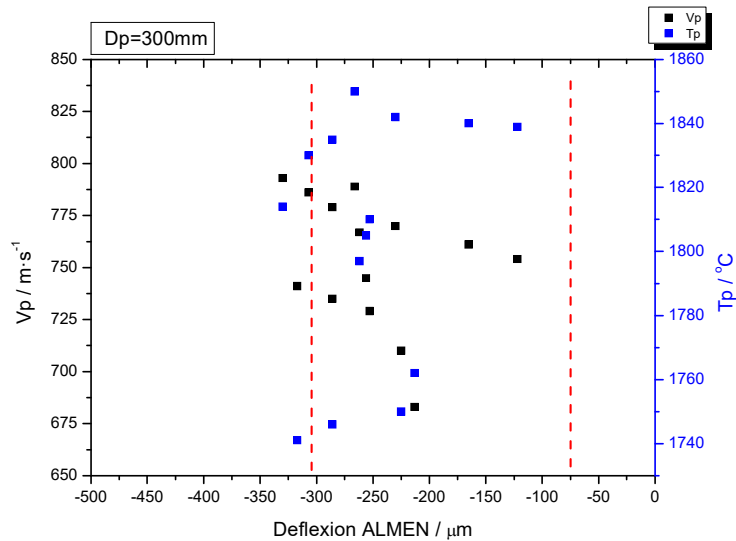


Fig.6. 19: Deflexión Almen de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 STD en función de las condiciones termocinéticas (V_p y T_p).

En la Fig.6.20 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión sobre la deflexión Almen de los recubrimientos.

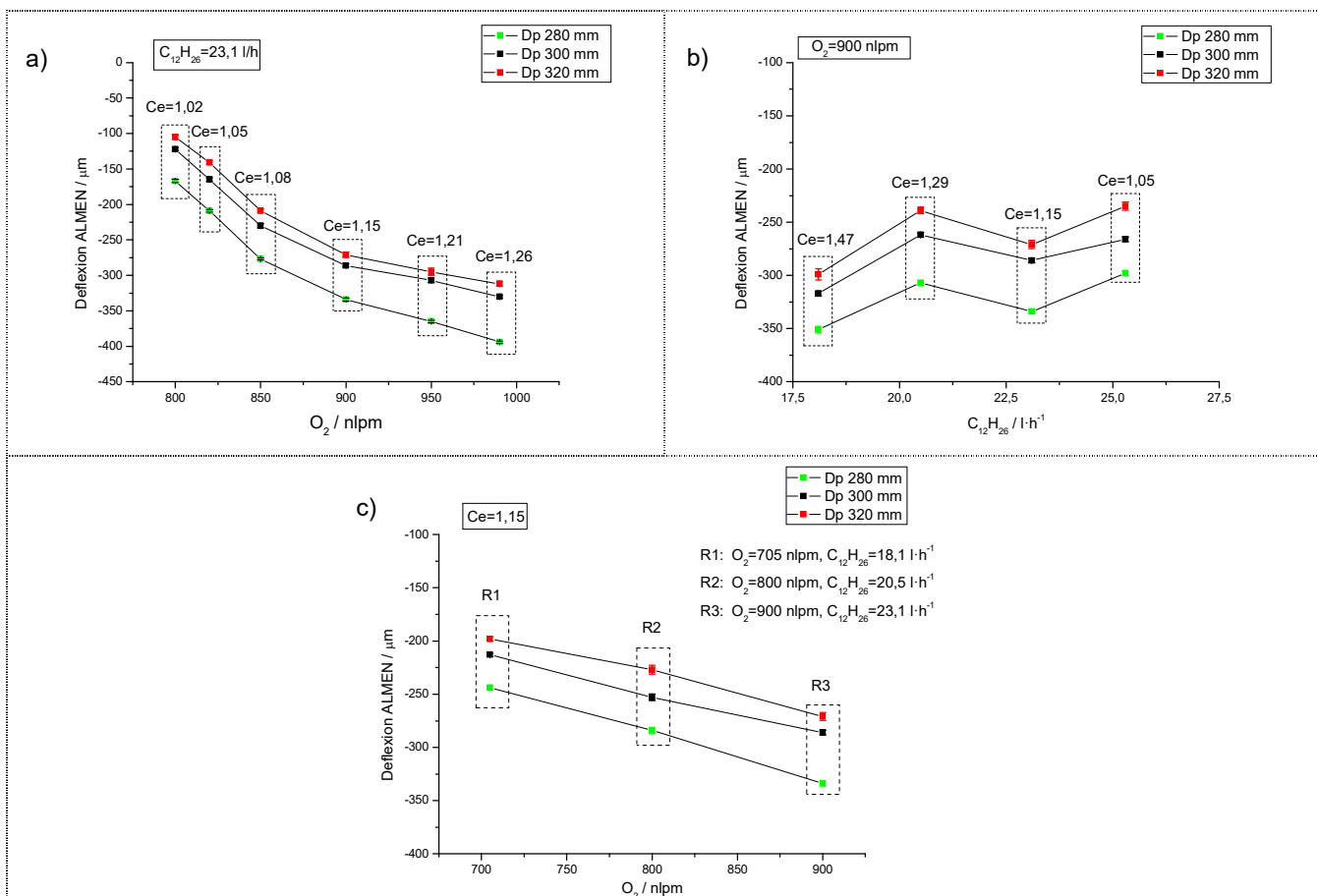


Fig.6.20: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre el valor Almen de los recubrimientos de la pistola WokaJet-400-STD.

Del análisis de las gráficas mostradas en la Fig.6.20 destacan los siguientes aspectos:

- Una reducción progresiva del nivel de deflexión Almen al aumentar el caudal de O_2 , aunque con cierta tendencia a la estabilización a medida que nos acercamos al límite operacional del equipo de 1000 nlpm.
- No se observa ninguna relación clara entre el caudal de $C_{12}H_{26}$ y el nivel de deflexión Almen.
- Un incremento progresivo y casi proporcional del nivel de deflexión Almen a medida que aumenta el FTC.

En la Fig.6.21 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de deflexión Almen y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola WokaJet-400-STD, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una cierta tendencia a la reducción de las tensiones residuales compresivas a medida que aumenta la rugosidad superficial de los recubrimientos.
- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen con respecto a la porosidad interna, la dureza del recubrimiento y el potencial de corrosión de los recubrimientos generados.
- Una clara tendencia a la reducción del nivel de tensiones residuales compresivas a medida que aumenta el espesor del recubrimiento.
- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen y la velocidad de desgaste de los recubrimientos. No obstante, los valores óptimos de velocidad de desgaste se han presentado en aquellas recetas con valores de deflexión próximos a los $300 \mu m^{-1}$. A la vista de los resultados, tanto la presencia de niveles bajos de tensiones residuales como de niveles excesivos de tensiones sería negativo para la resistencia al desgaste de los recubrimientos, tal y como afirman diferentes autores.
- En referencia a la influencia del aumento de la distancia de proyección se observa una disminución de la deflexión Almen (nivel de tensiones compresivas) con la disminución del espesor y la dureza, junto con un aumento progresivo de la rugosidad y de la porosidad.

Todos los recubrimientos obtenidos mediante la utilización de la pistola WOKAJet-400 equipada con la configuración de combustión STD han mostrado valores de deflexión Almen negativos. El valor máximo de deflexión Almen ($-394 \mu m \pm 1,6 \mu m$) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R24: con un caudal

elevado de $C_{12}H_{26}$ de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal máximo de O_2 de 950 nlpm, bajo una D_p mínima de 280 mm. El valor mínimo de deflexión Almen ($-105 \mu\text{m} \pm 3,4 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R55: con un caudal elevado de $C_{12}H_{26}$ de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y caudal muy bajo de O_2 de 800 nlpm, bajo una D_p máxima de 320 mm.

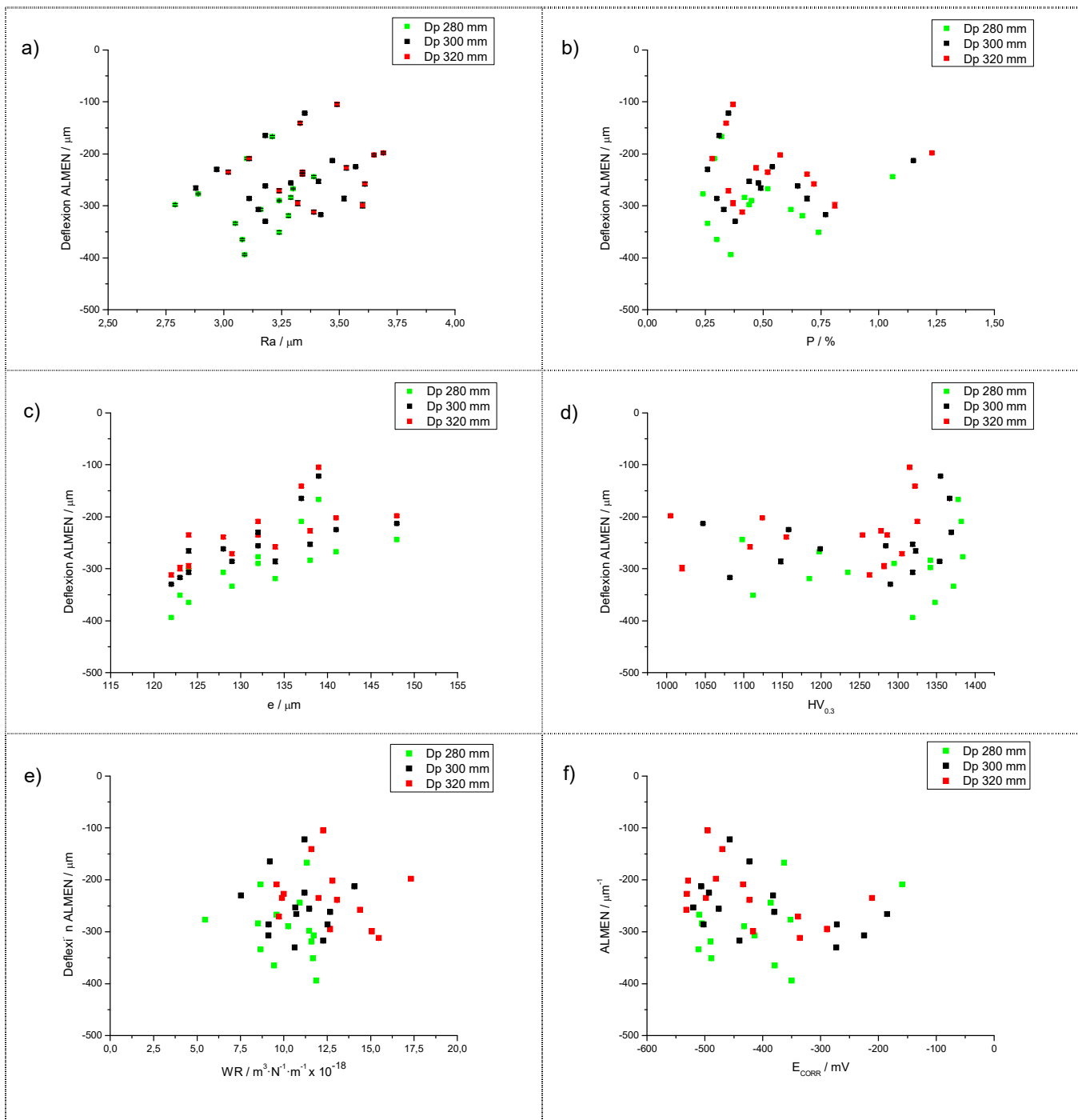


Fig.6.21: Gráficas comparativas de deflexión Almen respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD.

Se han detectado niveles excesivos de deflexión Almen en un gran número de recubrimientos, que han sobrepasado el límite máximo de validez establecido por las normativas aeronáuticas PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12]. En concreto, las recetas R15, R32 y R56, con una mínima D_p de 280 mm, junto con la receta R25 con una D_p de 300 mm, quedando por ello automáticamente descartadas. A pesar del beneficioso carácter compresivo de las tensiones residuales, varios autores apuntan a que la suma de estas a las tensiones mecánicas de trabajo en frío (acritud) generadas en las operaciones de acabado posteriores, pueden dar lugar a pérdidas esporádicas de adherencia de la capa, propiciando la aparición de poros, fisuras y otros defectos en la misma [GWi02, MGS98, PVB02, TVo02]. Así pues, niveles excesivos de tensiones compresivas pueden conducir a pérdidas de resistencia a fatiga de los recubrimientos al aumentar la probabilidad de fallo por desprendimiento y/o exfoliación prematura del recubrimiento bajo condiciones de servicio.

6.3.2.5. Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-STD

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de dureza presentes en la Fig.6.22 permite observar una cierta tendencia al incremento de la dureza de los recubrimientos con el aumento de V_p y T_p .

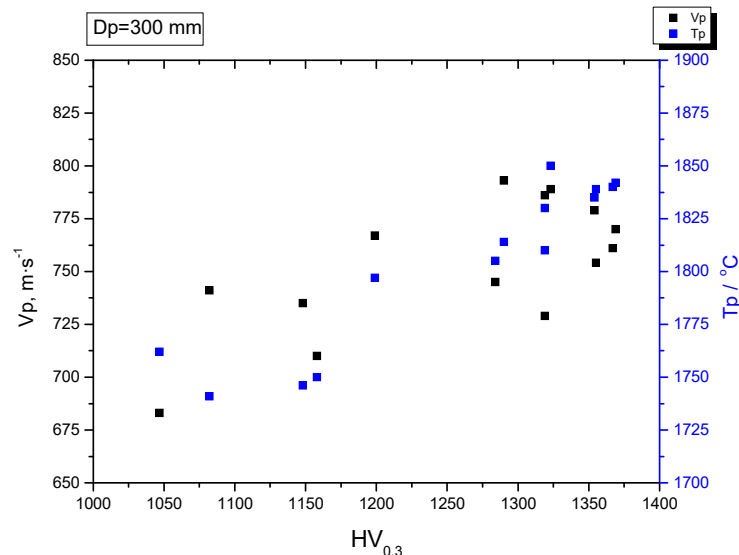


Fig.6.22: Dureza de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 STD en función de las condiciones termocinéticas (V_p y T_p) de proyección.

En la Fig.6.23 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión sobre la dureza de los recubrimientos.

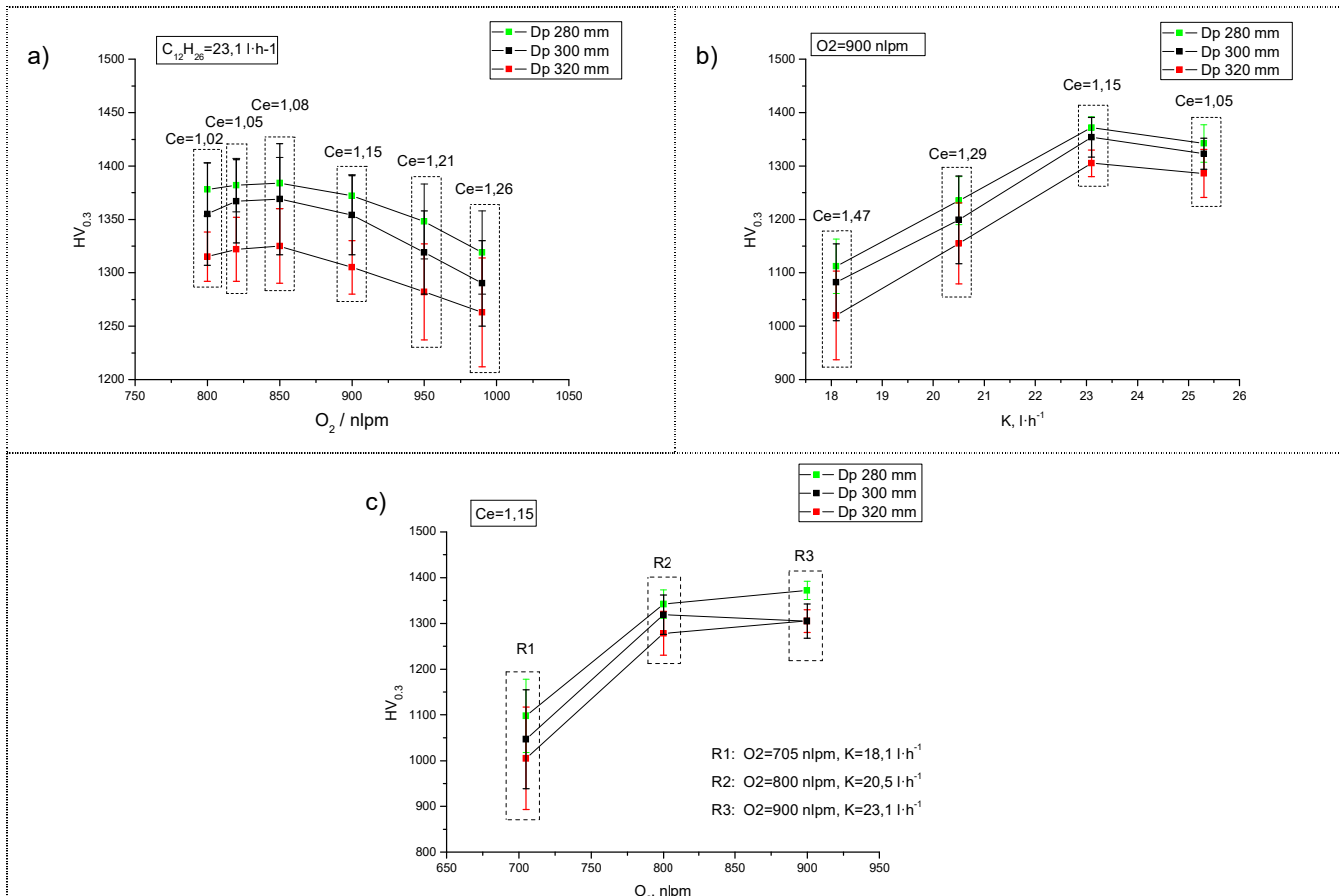


Fig.6.23: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre la dureza de los recubrimientos de la pistola WokaJet-400-STD.

El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Un incremento de la dureza al aumentar el caudal de O_2 hasta llegar a caudales comprendidos entre 850 nlpm y 900 nlpm, donde se produce una inversión del efecto del caudal de O_2 produciendo la progresiva reducción de la dureza.
- Un aumento progresivo y generalizado de la dureza de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque presentando un punto de inflexión en el intervalo de caudales comprendido entre $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y $25,3 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, a partir del cual se invierte la tendencia.
- Un incremento progresivo de la dureza de capa al disminuir la D_p , así como al aumentar el FTC, bajo condiciones de estequiometría constante. No obstante, dicho incremento de dureza parece tender a estabilizarse a medida que se alcanzan valores elevados de $C_{12}H_{26}$ y O_2 , que podrían indicar la existencia de un FTC límite, a partir del cual también se invertiría la tendencia de la dureza.

En la Fig.6.24 se muestra el análisis comparativo entre la dureza de los recubrimientos y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

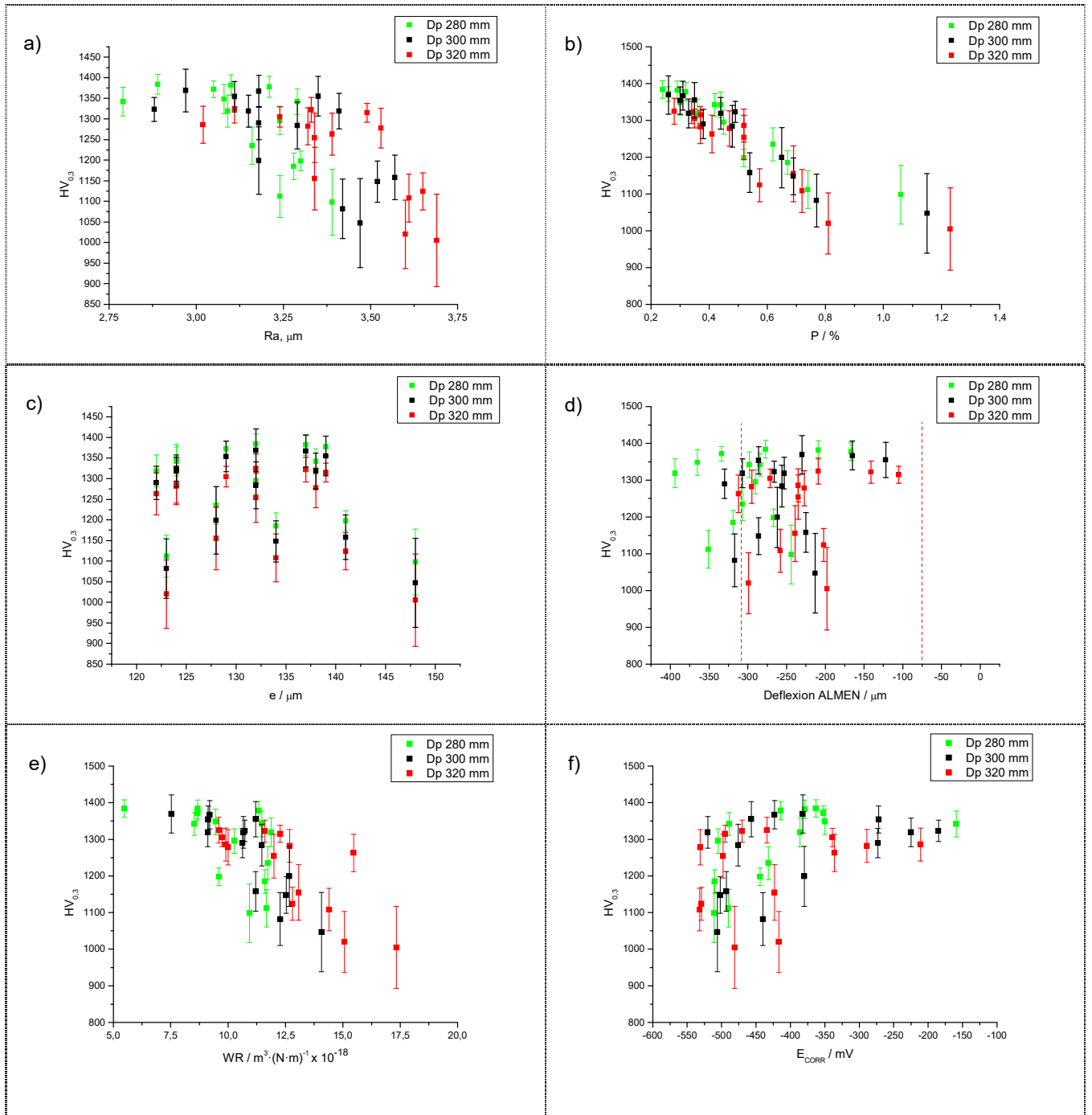


Fig.6.24: Gráficas comparativas de dureza respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD.

El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Se observa una tendencia generalizada a la disminución de la dureza junto al incremento de Ra .
- Se refleja una relación casi lineal entre la dureza y la porosidad, con una reducción progresiva de la dureza con el incremento de su porosidad de capa.

- No se observa ninguna relación clara entre el espesor y el nivel de dureza de los recubrimientos. Los valores más elevados de dureza se han presentado para valores de espesor medios, siendo los valores mínimos y máximos de espesor aquellos que han mostrado valores mínimos de dureza.
- No se observa ninguna relación clara entre el nivel de deflexión Almen y el valor de dureza de los recubrimientos. Se han observado recubrimientos con niveles excesivos de tensiones residuales que presentan el mismo nivel de dureza que otros recubrimientos con un nivel de tensiones un 75% inferior.
- No se observa ninguna relación clara entre la dureza y el potencial de corrosión de los recubrimientos generados. Los valores más nobles (catódicos) de E_{CORR} se han presentado bajo niveles elevados de dureza, aunque sin ser valores máximos de dureza.
- Se observa una tendencia clara al incremento progresivo de la velocidad de desgaste de los recubrimientos con la reducción de su dureza, tal y como cabría esperar según la bibliografía.
- En referencia a la influencia de la variación del parámetro D_p se observa una reducción de la dureza de capa con la disminución del espesor y el nivel de deflexión Almen a compresión, junto con un aumento progresivo de R_a , de la porosidad y la velocidad de desgaste.

El valor máximo de dureza ($HV0.3 = 1384 \pm 24$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R33: con un caudal de $C_{12}H_{26}$ elevado de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal medio de O_2 de 850 nlpm, junto con una D_p mínima de 280 mm.

El valor mínimo de espesor de capa ($HV0.3 = 1005 \pm 112$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R48; con un caudal mínimo de $C_{12}H_{26}$ de $18,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 705 nlpm, junto a una D_p máxima de 320 mm.

6.3.2.6. Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-STD

La comparación entre los valores termocinéticos experimentados por el polvo de aporte durante su proyección térmica y los valores de E_{CORR} de los recubrimientos generados y presentes en la Fig.6.25, permite observar una tendencia al incremento del E_{CORR} con el incremento conjunto de V_p y T_p . Los valores máximos de E_{CORR} se han presentado bajo los valores máximos de T_p , junto a unos valores prácticamente máximos de V_p .

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

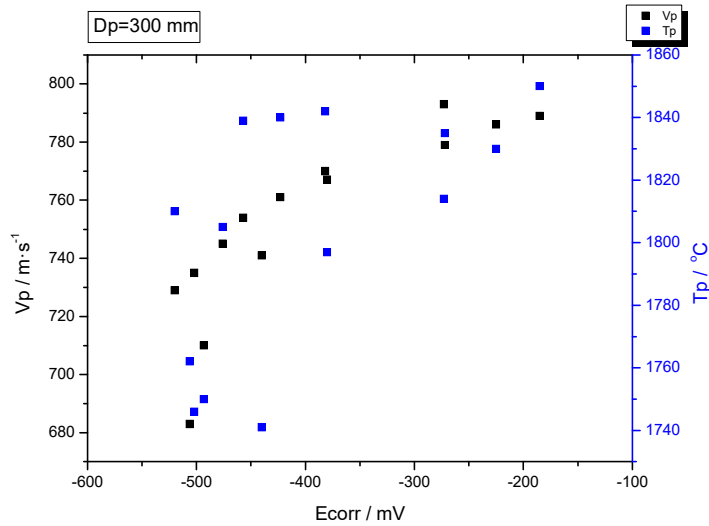


Fig.6.25: E_{corr} de los recubrimientos WokaJet-400-STD en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección, bajo una D_p constante de 300 mm,

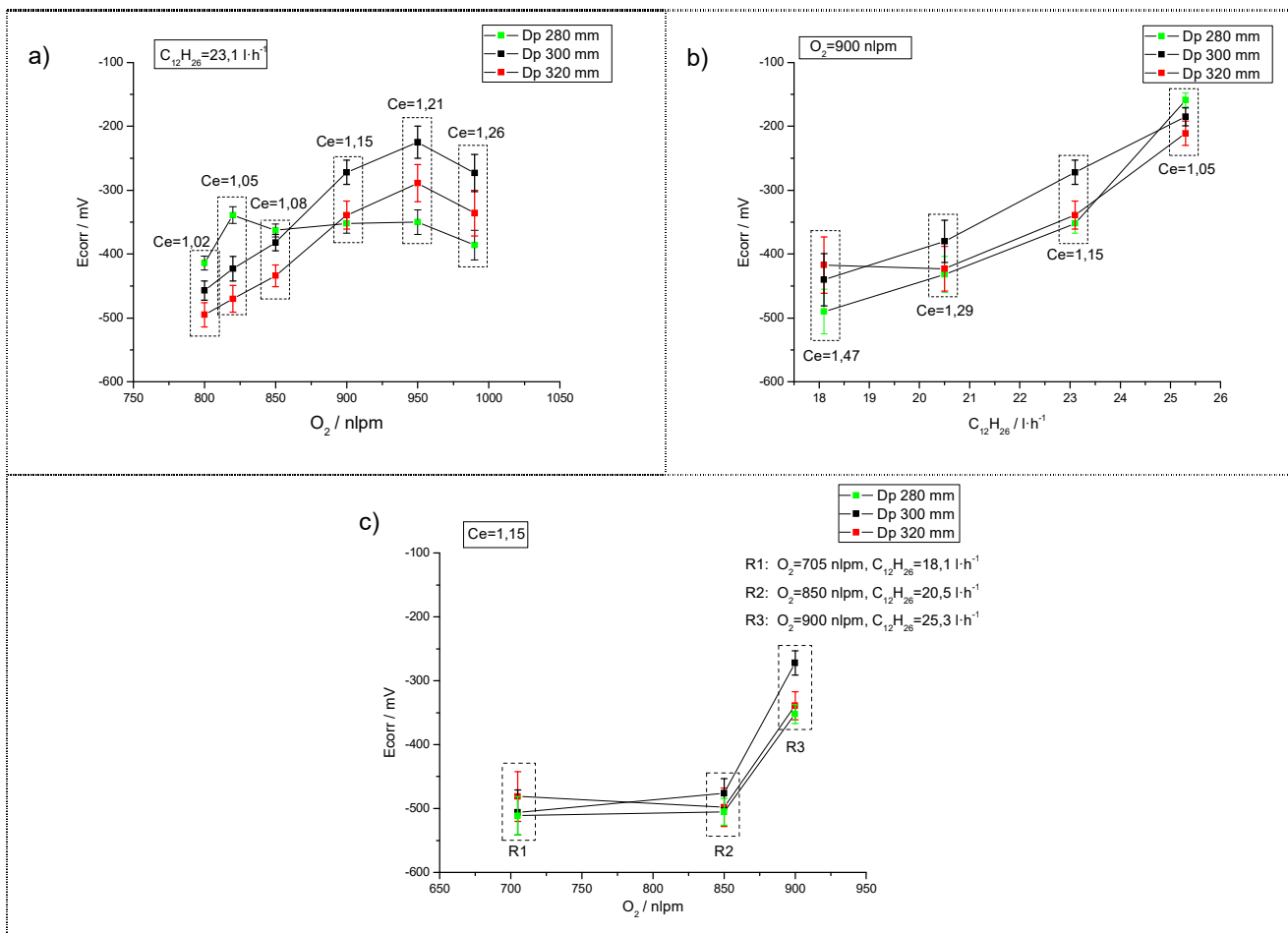


Fig.6.26: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre el E_{corr} de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

En la Fig.6.26 se muestra el efecto de los caudales de O₂ y C₁₂H₂₆, así como del incremento del FTC bajo Ce constante, en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos con la pistola WokaJet-400-STD. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- La existencia de un punto de inflexión a partir del cual se produce una inversión de la tendencia del E_{corr} respecto al incremento del caudal de O₂, que bien podría indicar algún tipo de relación con la estequiometría de combustión.
- Una reducción continua y progresiva del E_{corr} de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de C₁₂H₂₆, bajo condiciones de caudal de O₂ constante, que también podría indicar alguna relación con la estequiometría de combustión.
- Un incremento progresivo de E_{corr} hacia valores más nobles al aumentar el FTC bajo Ce constante.

En la Fig.6.27 se muestra el análisis comparativo entre la resistencia a la corrosión y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-STD.

El análisis de las gráficas de la Fig.6.27 permite destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia al incremento del E_{corr} con la reducción de Ra. Los valores máximos de E_{corr} se han presentado bajo valores mínimos de Ra.
- No se observa una relación clara entre el E_{corr}, el nivel de porosidad y la velocidad de desgaste.
- Una cierta tendencia al incremento de E_{corr} con la reducción del espesor.
- No se observa una relación clara entre el E_{corr} y el nivel de deflexión Almen.
- Una tendencia al incremento de E_{corr} con el aumento de la dureza de los recubrimientos, aunque los valores máximos de dureza no presentan los valores máximos de E_{corr}.

El valor máximo de E_{corr} (-532 mV ± 40 mV) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R48: con un caudal de C₁₂H₂₆ mínimo de 18,1 l·h⁻¹ y un caudal de O₂ medio de 850 nlpm, junto con una Dp máxima de 320 mm.

El valor mínimo de E_{corr} (-159 mV ± 11 mV) se ha presentado en los recubrimientos proyectados con la receta R45: con un caudal de C₁₂H₂₆ máximo de 25,3 l·h⁻¹ y un caudal de O₂ elevado de 900 nlpm, junto a una mínima Dp de 280 mm.

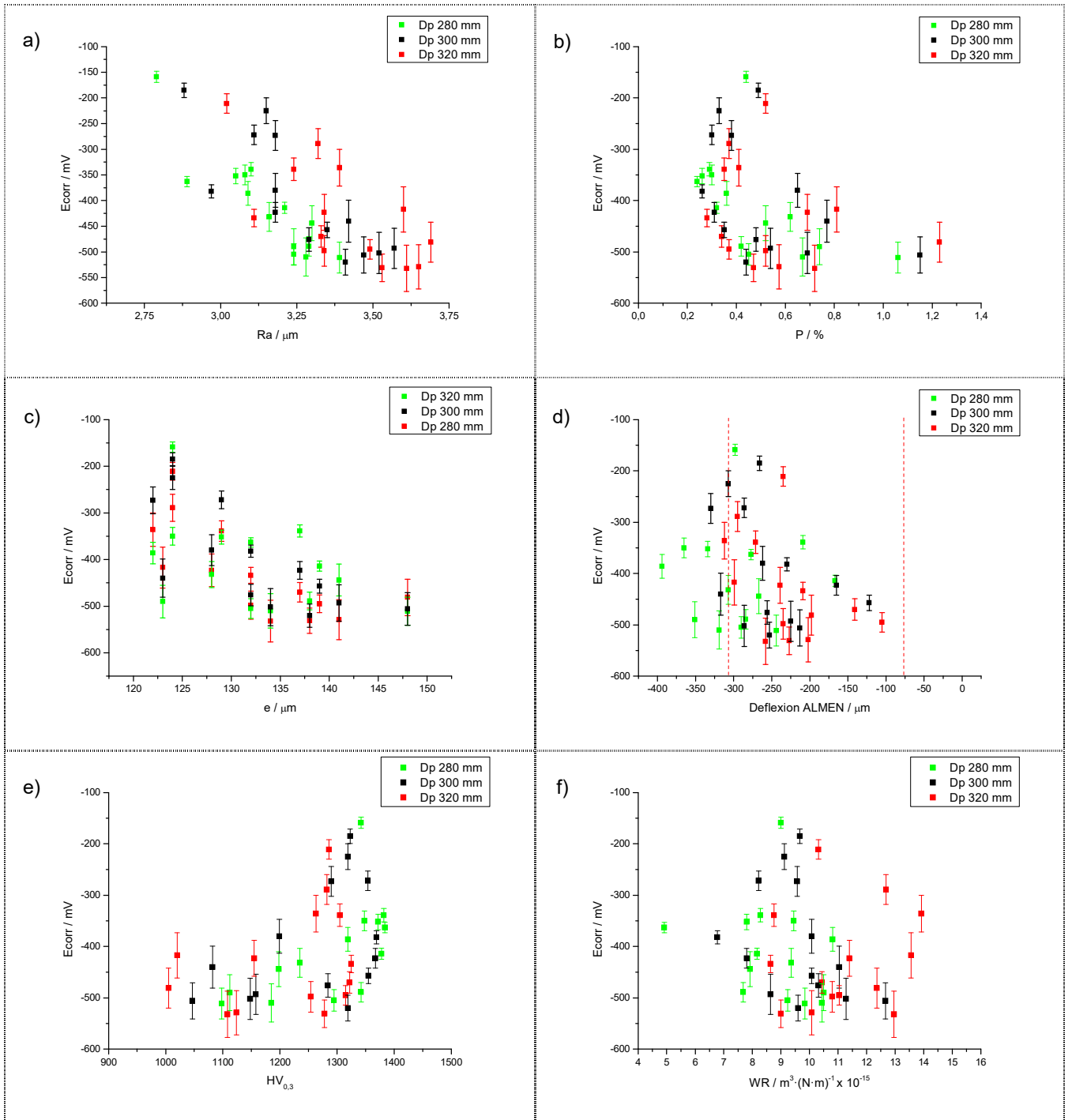


Fig.6.27: Gráficas comparativas generales de E_{corr} respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF.

6.3.2.7. Análisis de resultados de Desgaste de la pistola Woka-STD

La comparación entre los valores termocinéticos experimentados por el polvo de aporte durante su proyección térmica y los niveles de velocidad de desgaste de los recubrimientos (WR) mostrados en la Fig.6.28 permite observar una cierta tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste con el incremento conjunto de V_p y T_p .

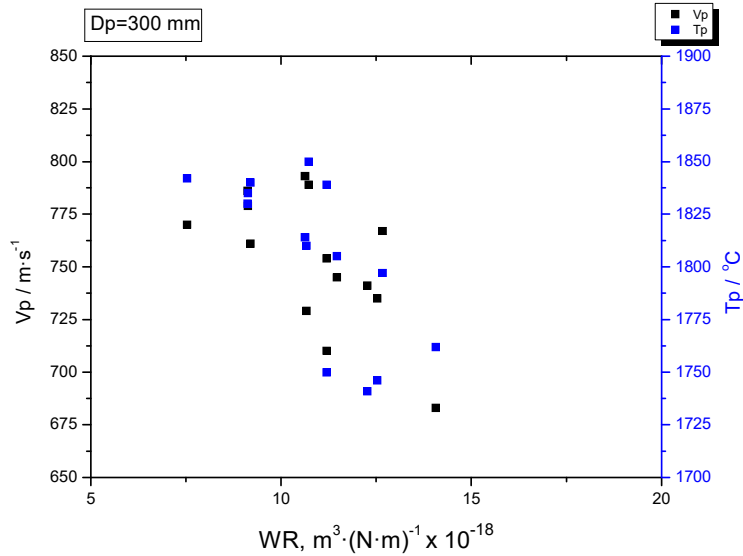


Fig.6.28: Velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD en función de las condiciones termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

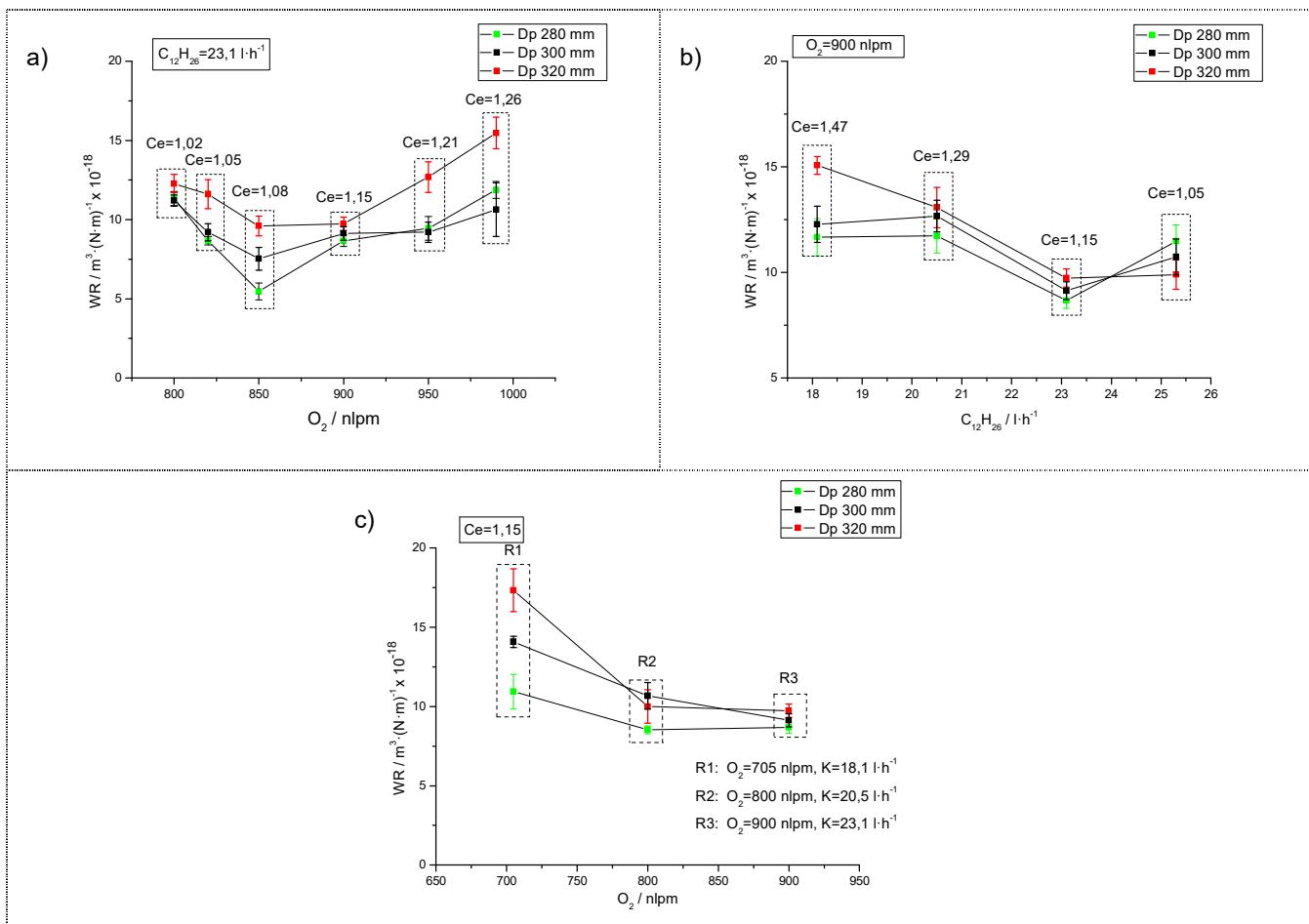


Fig.6.29: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

En la Fig.6.29 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $C_{12}H_{26}$, así como del incremento del FTC bajo C_e constante, sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD.

El análisis de las gráficas de la Fig.6.29 permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción de la velocidad de desgaste al aumentar el caudal de O_2 , hasta llegar a caudales comprendidos entre 850 nlpm y 900 nlpm, donde se produce un cambio de tendencia.
- Una reducción de la velocidad de desgaste de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$, aunque presentando un punto de inflexión en el intervalo de caudales comprendido entre $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y $25,3 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, a partir del cual parecería invertirse la tendencia.
- Una reducción progresiva de la velocidad de desgaste de los recubrimientos al disminuir la D_p , así como al aumentar el FTC bajo C_e constante. No obstante, dicho incremento de resistencia al desgaste parece tender a estabilizarse a medida que se alcanzan valores elevados de O_2 y $C_{12}H_{26}$.

En la Fig.6.30 se muestra el análisis comparativo entre la resistencia al desgaste y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-STD.

El análisis de las gráficas presentes en la Fig.6.30 ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una tendencia generalizada al incremento conjunto de R_a , porosidad y WR en los recubrimientos generados.
- No se observa ninguna relación entre el espesor y los niveles de velocidad de desgaste de los recubrimientos. Los valores más reducidos de velocidad de desgaste se han presentado para espesores medios de capa.
- No se observa ninguna relación directa entre velocidad de desgaste y del nivel de deflexión Almen, si bien, los valores máximos de resistencia al desgaste se han presentado para valores de deflexión Almen comprendidos entre $-200 \mu\text{m}$ y $-275 \mu\text{m}$.
- Una disminución progresiva de la velocidad de desgaste de los recubrimientos con el incremento de la dureza de los mismos.
- No se observa ninguna relación entre el E_{corr} y los niveles de velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados.

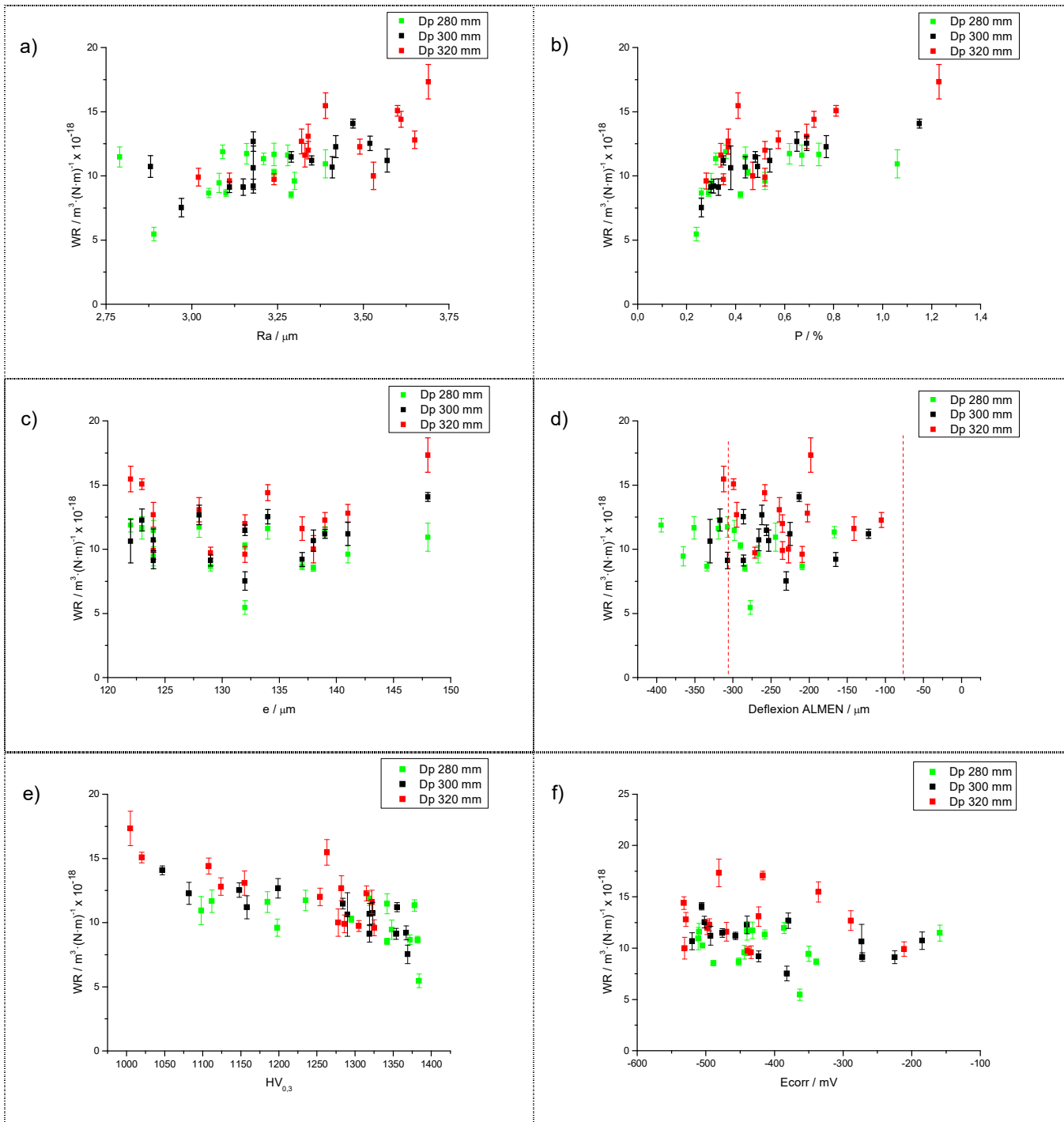


Fig.6.30: Gráficas comparativas de velocidad de desgaste respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola WOkajet-STD.

El valor máximo de velocidad de desgaste ($WR = 17,33 \pm 1,353 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R48: con un caudal mínimo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de $18,1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ y un caudal de O_2 mínimo de 705 nlpm , junto con una Dp máxima de 320 mm . A la vista de los resultados, la combinación de mínimos caudales de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ y O_2 junto a máximas Dp daría lugar a los valores máximos de velocidad de desgaste. El valor mínimo de velocidad de desgaste ($WR = 5,47 \pm 0,537 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se

ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R33: con un caudal de $C_{12}H_{26}$ elevado de $23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal de O_2 medio de 850 nlpm, junto a una D_p mínima de 280 mm. A la vista de los resultados, la combinación de elevados valores de T_p ($23,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ de $C_{12}H_{26}$), junto a elevados valores de V_p (900 nlpm de O_2), dan lugar a los valores más reducidos de velocidad de desgaste.

Tras el análisis de los valores de velocidad de desgaste obtenidos por los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-STD se ha procedido a realizar un análisis mediante microscopia SEM de los canales de desgaste, a fin de determinar los mecanismos de desgaste y las diferencias de comportamiento entre los diferentes recubrimientos. A continuación se presenta el análisis de los mecanismos de desgaste presentes en los recubrimientos que han mostrado peor resistencia al desgaste (S57) y una mejor resistencia al desgaste (S50), Fig.6.31.

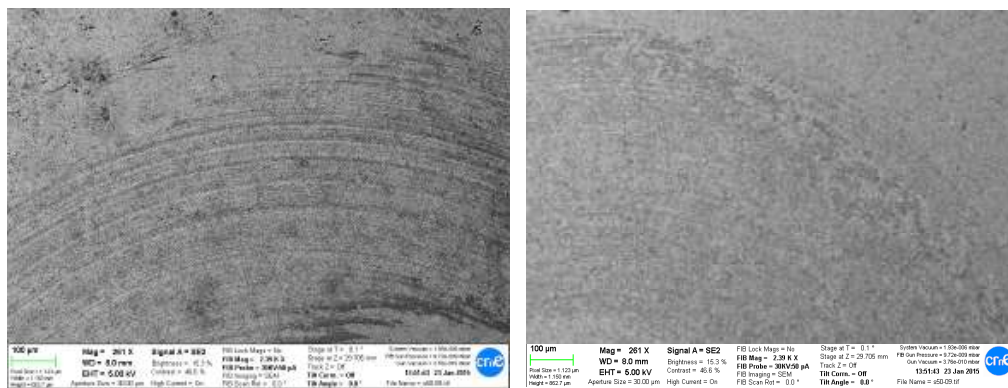


Fig.6.31: Marcas de arado producidas por deslizamiento mediante mecanismos de abrasión de una muestra proyectada con la receta R15 (izquierda) y a la muestra proyectada con la receta R48 (derecha), ambas proyectadas con la pistola Woka-STD.

El análisis del canal de desgaste mediante SEM a pocos aumentos ha mostrado una superficie sometida a la acción moderada de fenómenos de abrasión, que presenta un aspecto rugoso y acanalado con gran presencia de surcos concéntricos en forma de marcas/estrías de arado (Fig.6.31). Dichas marcas serian el resultado de la acción de mecanismos de desgaste por abrasión, con una orientación paralela a la dirección de deslizamiento del pin y formando una disposición anular en forma de círculos concéntricos, tal y como describen algunos autores [PVJ09]. El análisis mediante microscopia SEM a mayores aumentos de la muestra S50 (Fig.6.32) ha mostrado la presencia de los siguientes mecanismos de desgaste:

- La presencia de gran cantidad de líneas de deformación plástica sobre la superficie interior del canal de desgaste, que muestran un perfecto alineamiento

paralelo entre ellas presentando una disposición en forma de anillos concéntricos y siguiendo la dirección de deslizamiento del pin sobre el canal de desgaste (Fig.6.31). Este tipo de defectos, comúnmente denominados como “marcas y/o estrías de arado”, son típicos del efecto de mecanismos de desgaste de naturaleza abrasiva en pares de fricción por deslizamiento como se indica en diversos estudios [PVL09].

- También se ha observado la presencia de fenómenos de fisuración y posterior fragmentación/rotura de las partículas de WC, que se han presentado de forma más acusada en los carburos de mayor tamaño (Fig.6.32). La formación de estas fisuras, que presentan una cierta orientación preferencial en dirección perpendicular al sentido de deslizamiento del pin sobre el canal de desgaste, acaban provocando la fisuración progresiva y el desprendimiento por fractura posterior de fragmentos de los carburos. Este mecanismo de fisuración y posterior fractura es un precursor del mecanismo de desgaste abrasivo [JHB99, KSG06].

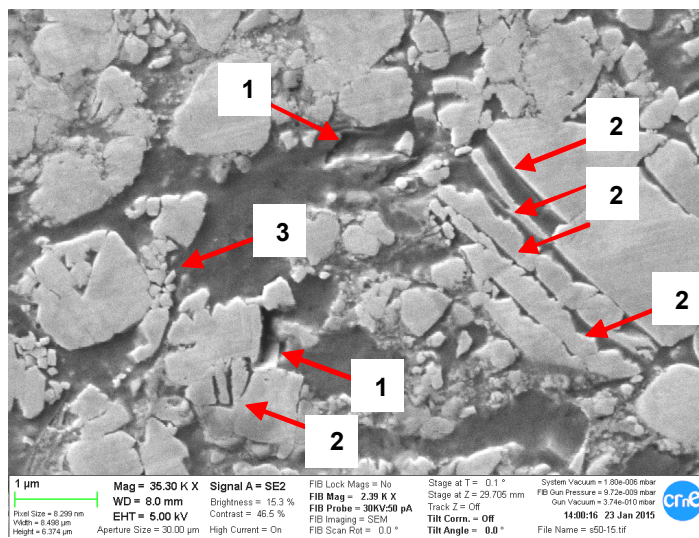


Fig.6.32: Micrografía SEM del interior del canal de desgaste de la muestra S50: 1) Huecos generados por el desprendimiento de fragmentos de carburo, 2) Micro fisuración de carburos, 3) Partículas de desgaste.

- La presencia localizada y muy limitada de fenómenos de desprendimiento individual de carburos sobre la superficie del canal de desgaste (Fig.6.33), conocido a nivel científico como “pull-out”. Este mecanismo es un precursor/iniciador del posterior mecanismo de desgaste abrasivo [JHB99, KSG06]. La evaluación SEM parece detectar una incidencia preferencial de este mecanismo en los carburos de tamaño medio-reducido.

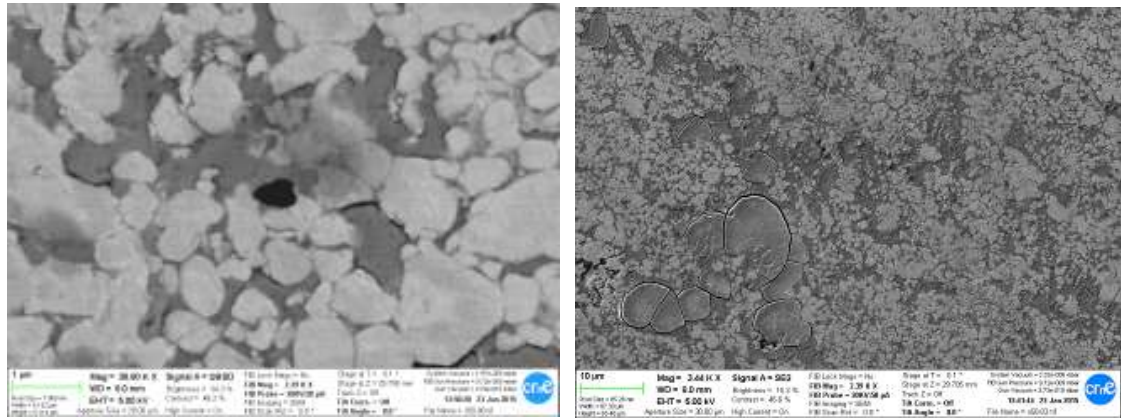


Fig.6.33: Micrografías SEM del canal de desgaste de la muestra S50: a) Detalle del desprendimiento individual de carburos (Pull-out), b) Detalle de la fuerte presencia de films oxidados y de fisuración de la capa oxidada.

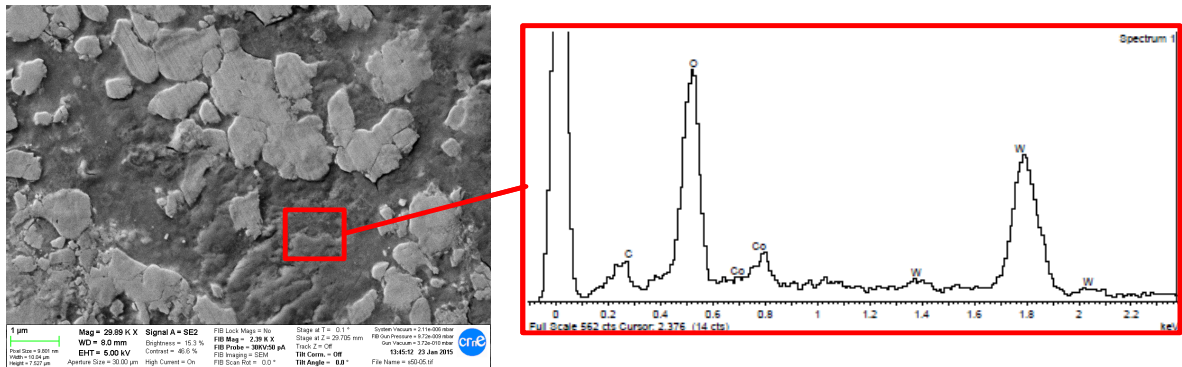


Fig.6.34: Micrografía SEM de una zona del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R48 Woka-STD, con extrusión preferencial de la fase matriz y su espectro EDX.

El análisis SEM a mayores aumentos de la muestra proyectada con la receta R48 de la pistola Woka-STD ha mostrado los siguientes mecanismos de desgaste:

- La existencia de zonas del canal de desgaste con presencia de elevados niveles de deformación plástica, que se han centrado de forma preferencial en la fase matriz (ver Fig.6.34). Las elevadas velocidades de desgaste experimentadas por este recubrimiento podrían corresponder a la acción de algún tipo de proceso de eliminación preferencial de fase matriz, comúnmente conocidos como extrusión y/o abrasión selectiva de la fase matriz [RVe11, SAI04]. El análisis SEM ha permitido observar agrupaciones de carburos formando isletas y, en el espacio comprendido entre estas isletas zonas de matriz altamente deformada por extrusión. Como resultado de la extrusión selectiva de la fase matriz se produce el afloramiento de los carburos, quedando expuestos y protuberantes respecto a la superficie del recubrimiento [SAI04]. El análisis de composición mediante

SEM-EDX ha mostrado el elevado grado de oxidación de la matriz deformada, con gran presencia de óxidos tipo CoO y WO₃, (Fig.6.34).

- La presencia localizada de fenómenos de desprendimiento individual de carburos (ver Fig.6.35), conocido a nivel científico como “pull-out”. Este mecanismo es un precursor/iniciador del posterior mecanismo de desgaste abrasivo [JHB99, KSG06]. La evaluación SEM parece detectar una incidencia preferencial de este mecanismo en los carburos de tamaño medio-bajo.

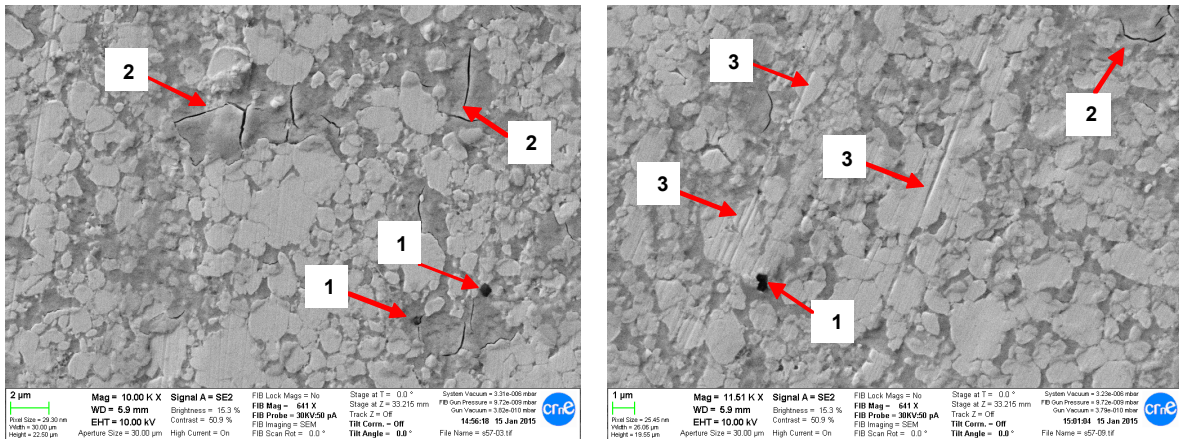


Fig.6.35: Micrografías SEM de la muestra proyectada con la receta R48 Woka-STD, con detalle de agrietamiento en la matriz (2), pull-out de carburos (1), rayado de carburos “scratch” (3).

- Una gran densidad de zonas de desprendimiento y/o desconchamiento de capa dentro del canal de desgaste (ver Fig.6.36), con presencia de gran cantidad de grietas/fisuras en el perímetro de las zonas desconchadas, que concuerdan con los típicos defectos producidos por la acción de mecanismos de desgaste por fatiga [PVL06, SAI04]. Las fisuras muestran una propagación preferencial a través de la matriz, con presencia de los extremos de la fisura en la fase matriz.

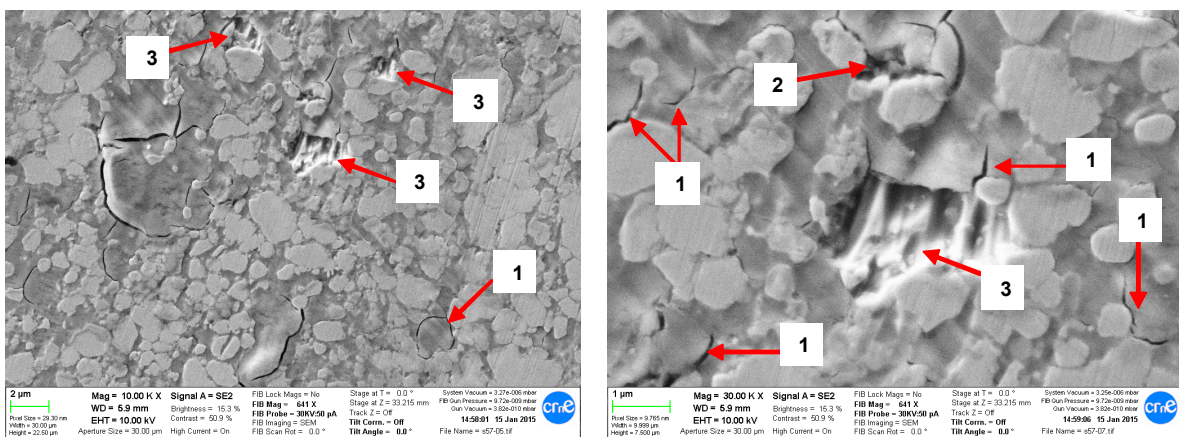


Fig.6.36: Micrografías SEM de la muestra proyectada con la receta R48 de la pistola Woka-STD, con detalle de grietas (1), carburos fracturados (2) y zonas de desprendimiento de capa (3) dentro del canal de desgaste.

- Cierta grado de desprendimiento de secciones de recubrimiento, que muestran una geometría que podría encajar geoméricamente con una “splat” (Fig.6.37) [BBM14, MGC14]. El desprendimiento de secciones de recubrimiento acelera la aparición de los fenómenos de abrasión por terceros cuerpos [KGS06] Asimismo, también se han detectado fuertes fenómenos de microfisuración sobre las zonas oxidadas del canal de desgaste, que es el resultado de la aplicación cíclica de carga por deslizamiento del pin sobre las finas capas oxidadas de gran fragilidad [SAI04].

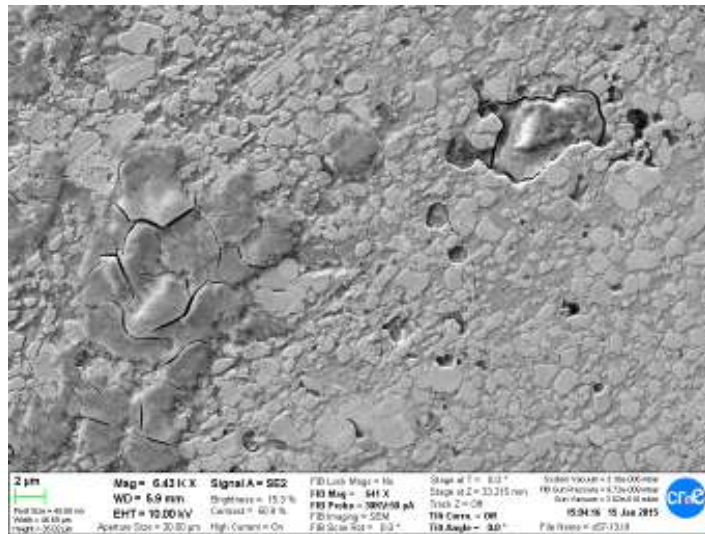


Fig.6.37: Oxidación, agrietamiento y desprendimiento de una sección/splat de recubrimiento.

6.3.2.8. Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-STD.

Una vez determinadas las propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-STD, se ha procedido a realizar un estudio estadístico de resultados con el fin de evaluar tres aspectos principales:

- Evaluar estadísticamente el efecto de las variables termocinéticas (V_p , T_p) sobre las propiedades de los recubrimientos.
- Evaluar estadísticamente el efecto de los parámetros de proyección sobre las propiedades de los recubrimientos generados: caudal O_2 , caudal $C_{12}H_{26}$ y D_p .
- Evaluar estadísticamente el efecto y posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos generados.

En cuanto al efecto de las variables termocinéticas en las propiedades de los recubrimientos (Tabla 6.29) se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos a través de la realización de los test estadísticos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de V_p sobre todas las propiedades de los recubrimientos obtenidos independientemente de D_p .
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de T_p sobre todas las propiedades de los recubrimientos obtenidos, excepto en el espesor de capa en el que sólo se cumple para la D_p máxima de 320 mm.

Tabla 6.29: Resultados del análisis estadístico de segundo nivel de la pistola Woka-STD.

Factores/Respuesta	Dp / mm					
	280		300		320	
	Vp	Tp	Vp	Tp	Vp	Tp
Ra	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
e	0,000	0,094	0,000	0,056	0,000	0,043
HV	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ecorr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Vd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

La realización posterior de análisis de varianza para evaluar el efecto de los parámetros termocinéticos en las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha consistido en la obtención de los conocidos como diagramas de efectos normalizados "Pareto", ha permitido obtener la siguiente información:

- Un mayor efecto significativo de V_p en ciertas propiedades de los recubrimientos: rugosidad, espesor, porosidad y deflexión Almen, independientemente de la D_p utilizada.
- Un mayor efecto significativo de T_p en ciertas propiedades de los recubrimientos: dureza, velocidad de desgaste y potencial de corrosión, independientemente de la D_p utilizada.

En cuanto al efecto de los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos en la Tabla 6.30 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos mediante la realización de los test estadísticos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) del caudal de O_2 en todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de D_p .
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de C_e en todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de D_p .
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) del caudal de $C_{12}H_{26}$ en todas las propiedades de los recubrimientos a excepción del nivel de deflexión Almen, independientemente de D_p .

Tabla 6.30: Resultados del análisis estadístico de tercer nivel de la pistola Woka-STD.

Factores\Respuesta	Dp=280 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ /l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,928	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Factores\Respuesta	Dp=300 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ /l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,595	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Factores\Respuesta	Dp=320 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ /l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,992	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

La realización posterior de análisis de varianza para evaluar el efecto de los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha consistido la obtención de los conocidos como diagramas de "Paretto", ha permitido obtener la siguiente información:

- El análisis general de los diagramas "paretto" mostraría un orden de significancia de los tres parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos tal como sigue: caudal O₂ > Caudal C₁₂H₂₆ > Dp.
- Un mayor efecto significativo del caudal de O₂ en todas las propiedades.
- Un efecto equivalente del caudal de C₁₂H₂₆ y del caudal de O₂ en el espesor y la deflexión Almen de los recubrimientos, junto a un efecto equivalente al de la Dp en la rugosidad y la porosidad.
- Un menor efecto significativo de Dp en todas las propiedades de los recubrimientos, siendo la deflexión Almen sobre la que tendría un mayor efecto.

En cuanto al efecto y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos, a continuación se muestran los resultados obtenidos.

La primera etapa de análisis de la posible interdependencia entre propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer y segundo orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- El análisis estadístico ha reflejado un efecto significativo de todas las propiedades de primer orden (Ra y e) en ambas propiedades de segundo orden (Almen y p), independientemente de la Dp utilizada.

- El análisis de diagramas tipo Pareto ha mostrado un mayor efecto/significancia del espesor respecto a la rugosidad en ambas propiedades de segundo orden (Almen y p), independientemente de la Dp utilizada.

La segunda etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer y segundo orden respecto de las propiedades de tercer orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- El análisis estadístico ha reflejado un efecto significativo de todas las propiedades de primer y segundo orden (Ra, P, e y Almen) en la propiedad de tercer orden (HV).
- El análisis de los diagramas estadísticos de Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer y segundo orden en la dureza tal como sigue: porosidad > Ra > e > Almen, independientemente de la Dp utilizada.

La tercera etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer a tercer orden respecto a las propiedades de cuarto orden (velocidad de desgaste y E_{corr}), ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- El análisis estadístico ha reflejado un efecto significativo de la gran mayoría de propiedades de primer, segundo y tercer orden (Ra, P, e y HV) en la velocidad de desgaste (WR), a excepción del nivel de deflexión Almen que parecería no influir de forma significativa en la velocidad de desgaste de los recubrimientos generados.
- El análisis estadístico ha reflejado un efecto significativo de todas las propiedades de primer, segundo y tercer orden (Ra, P, e, Almen y HV) en el E_{corr} de los recubrimientos generados.
- El análisis de los diagramas estadísticos de Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer a tercer orden en la velocidad de desgaste de los recubrimientos tal como sigue: (porosidad > Ra > e > HV > Almen).
- El análisis de los diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer a tercer orden en el E_{corr} de los recubrimientos tal como sigue: Ra > p > e > HV > Almen.

6.3.3. Análisis de resultados de la pistola WokaJet-ST.

6.3.3.1. Análisis de resultados de rugosidad de la pistola Woka-ST.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de Ra de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.38 permite observar una cierta tendencia a la reducción de Ra con el aumento progresivo y conjunto de Vp y Tp, aunque con una mayor dependencia respecto a Tp.

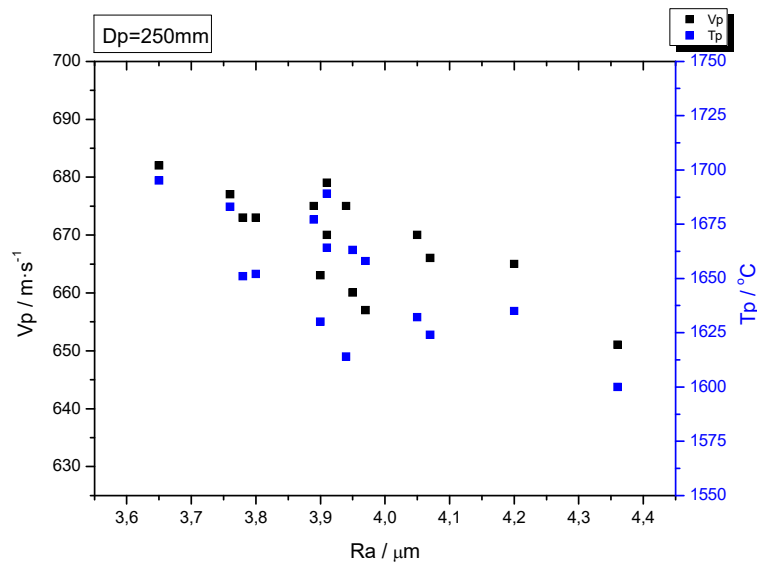


Fig.6.38: Rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST en función del espesor y de las condiciones termocinéticas de proyección (Vp, Tp).

En la Fig.6.39 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, así como del incremento del FTC bajo condiciones estequiométricas constantes, en la rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción progresiva de Ra al aumentar el caudal de O_2 de combustión, hasta alcanzar un valor límite por encima del cual se produce una inflexión de dicha tendencia.
- Una reducción progresiva del nivel de Ra a medida que aumenta el caudal de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de combustión, independientemente de la distancia de proyección utilizada.
- Una reducción progresiva de Ra de los recubrimientos a medida que aumenta el FTC, independientemente de la Dp utilizada.

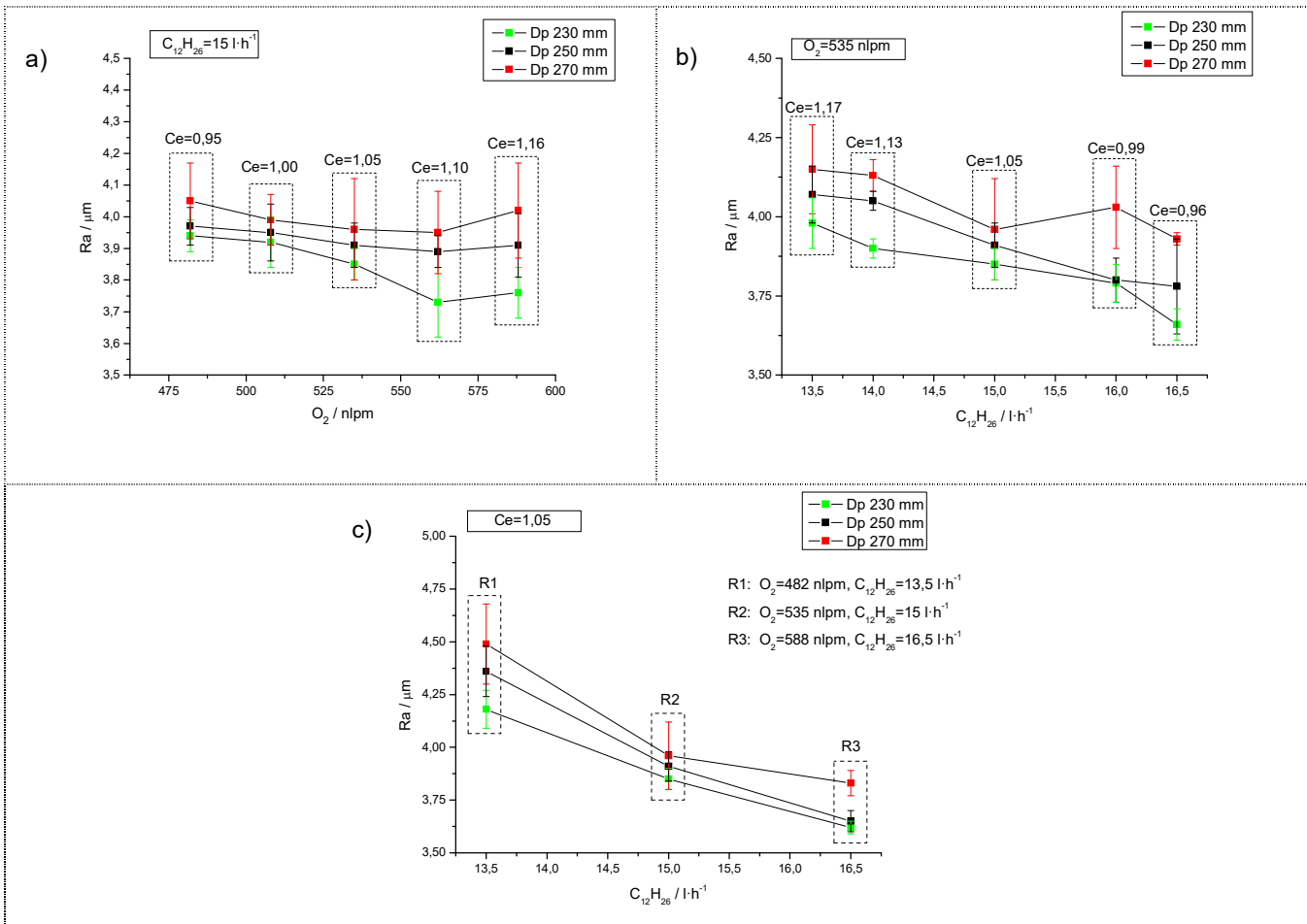


Fig.6.39: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en la rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.40 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de Ra y las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet 400-ST. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Se observa una tendencia clara y casi proporcional entre la rugosidad superficial y el nivel de porosidad interna de los recubrimientos entre ellas, caracterizada por un incremento progresivo de la porosidad interna a medida que aumenta el valor superficial de Ra .
- Se observa una reducción progresiva de dureza a medida que se reduce la Ra .
- Se observa un incremento progresivo del nivel de deflexión Alme compresivo a medida que disminuye la Ra de los recubrimientos.
- No se observa ninguna relación directa entre el nivel de rugosidad superficial con el espesor y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- No se observa ninguna tendencia clara y directa entre el nivel de rugosidad y el E_{corr} de los recubrimientos. Los niveles mínimos (anódicos) de potencial de corrosión se han presentado para valores máximos de rugosidad.

- En referencia a la influencia del aumento de Dp se observa una disminución de del espesor de capa, la dureza y el nivel de deflexión Almen compresivo, así como un incremento progresivo de la porosidad y la velocidad de desgaste, junto con un incremento progresivo de la rugosidad.

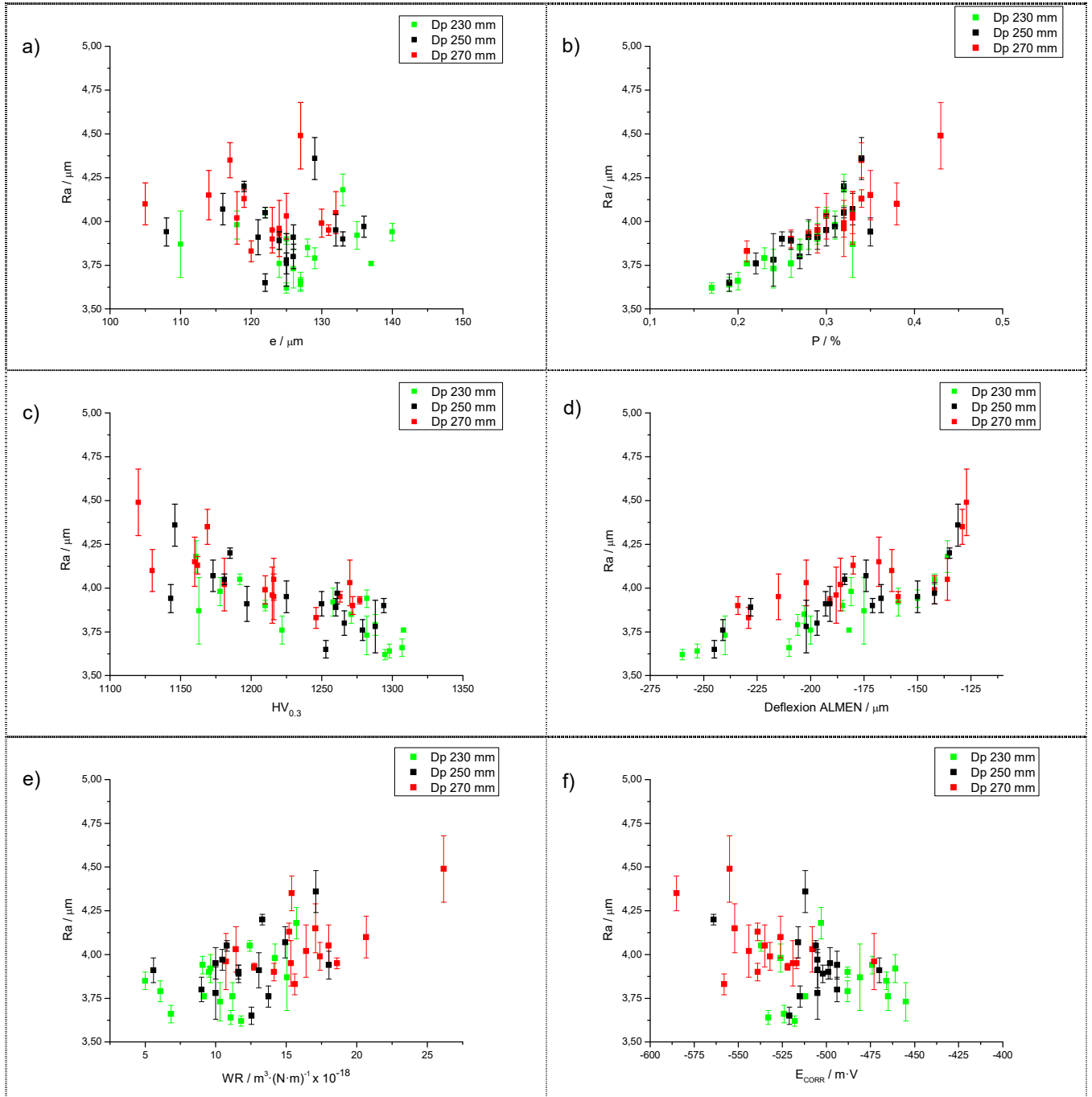


Fig.6.40: Gráficas comparativas de Ra respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST.

El valor máximo de rugosidad ($Ra = 4,49 \mu\text{m} \pm 0,19 \mu\text{m}$) se ha presentado para los recubrimientos proyectados con la receta R82; con un caudal mínimo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de

13,5 l·h⁻¹ y un caudal mínimo de O₂ de 482 nlpm, bajo una Dp máxima de 270 mm. El valor mínimo de rugosidad (Ra = 3,62 μm ± 0,03 μm) se ha presentado para los recubrimientos proyectados con la receta R83; con un caudal máximo de C₁₂H₂₆ de 16,5 l·h⁻¹ y caudal máximo de O₂ de 588 nlpm, bajo una Dp mínima de 230 mm.

6.3.3.2. Análisis de resultados de espesor de la pistola Woka-ST.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo y los valores de espesor de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.41, no permite observar ninguna relación directa entre ambos. Los valores máximos de espesor se han presentado en recetas con mínimos valores de Vp y valores medios y bajos de Tp. A la vista de los resultados, la Vp parecería ser el parámetro termocinético más influyente en el espesor de los recubrimientos.

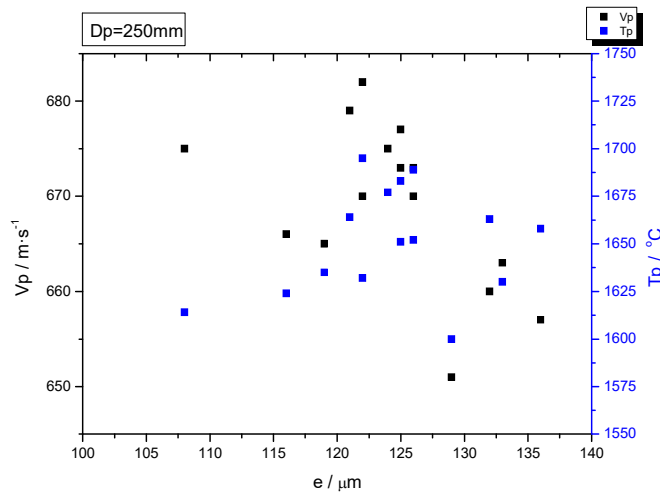


Fig.6.41: Espesor de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST en función de las propiedades termocinéticas (Vp y Tp).

En la Fig.6.42 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión en el espesor de los recubrimientos. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos al aumentar el caudal de O₂ de combustión.
- En referencia al efecto del caudal de C₁₂H₂₆ sobre el espesor de los recubrimientos, se observa un máximo de espesor para un valor de caudal de C₁₂H₂₆ de 16 l·h⁻¹, a partir del cual se produce una inflexión de la tendencia.
- Una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos a medida que aumenta progresivamente el flujo total de combustión (FTC).

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

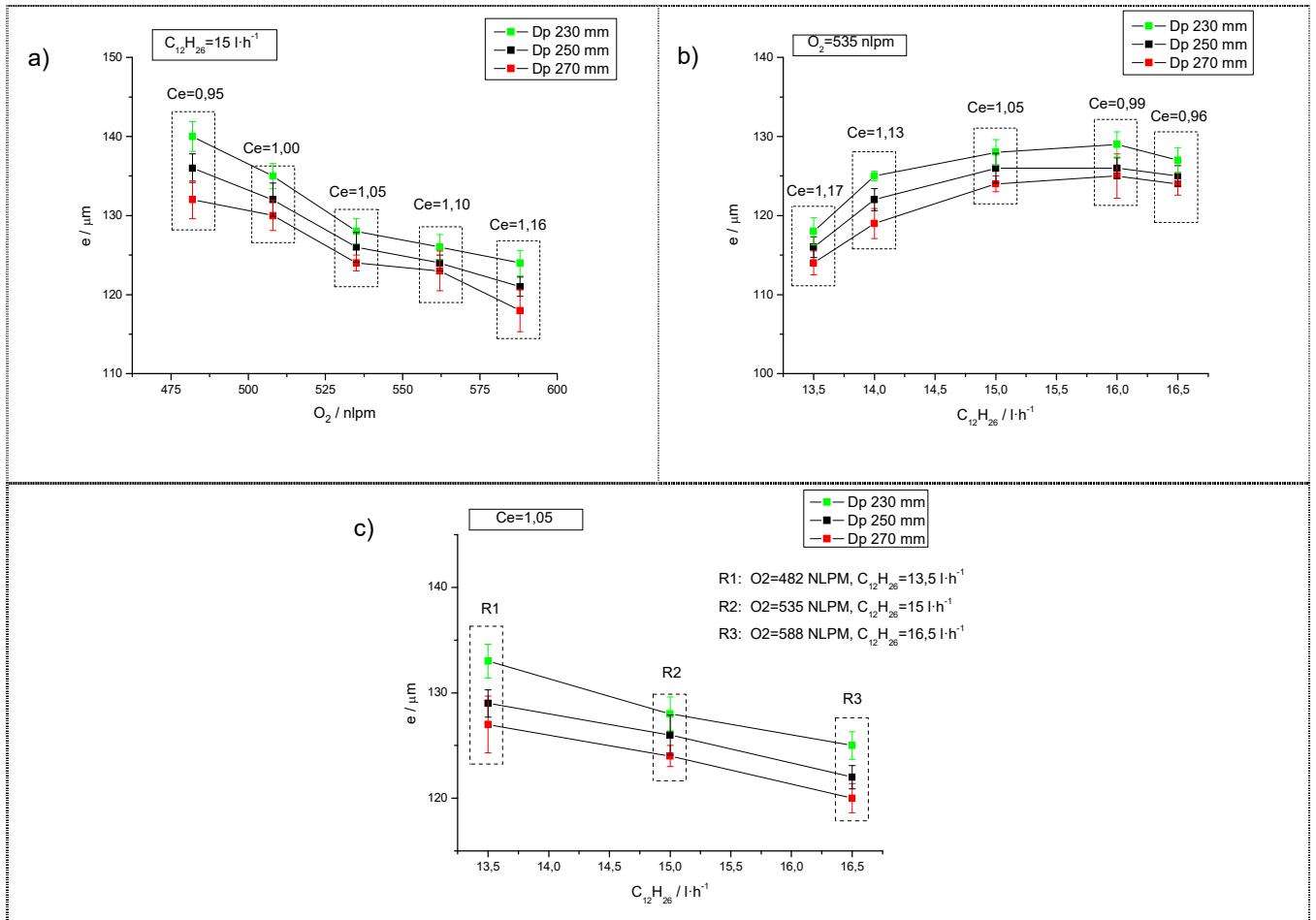


Fig.6.42: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en el espesor de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.43 se muestra el análisis comparativo entre el espesor y las diferentes propiedades evaluadas de los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola WokaJet 400-ST. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia al incremento progresivo de la dureza a medida que aumenta el espesor de los recubrimientos.
- No se observa ninguna relación directa entre la porosidad, rugosidad, velocidad de desgaste, deflexión Almen y E_{corr} respecto al espesor de los recubrimientos obtenidos.
- En referencia de la influencia del aumento de D_p sobre las propiedades de los recubrimientos se observa un aumento progresivo de la rugosidad, la porosidad y la velocidad de desgaste junto con una reducción progresiva del espesor. Asimismo, se ha observado una disminución de la dureza y del nivel de deflexión Almen compresivo junto con una reducción progresiva del espesor de capa de los recubrimientos generados.

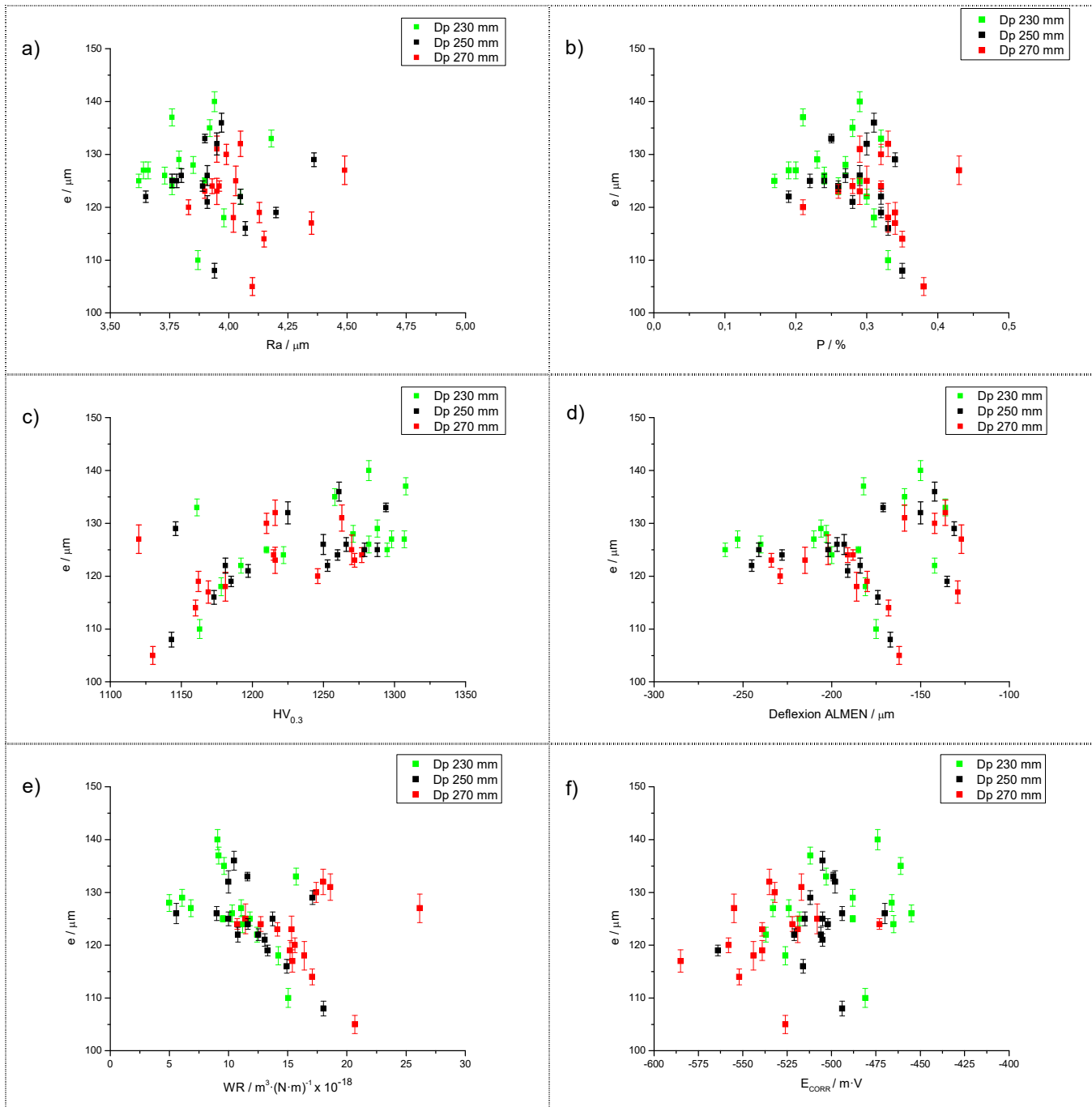


Fig.6.43: Gráficas comparativas de espesor respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

El valor máximo de espesor ($e = 140 \mu\text{m} \pm 1,9 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R86: con un caudal elevado de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ medio de $15 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 482 nlpm, bajo una D_p mínima de 230 mm.

El valor mínimo de espesor ($R_a = 105 \mu\text{m} \pm 1,7 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R78: con un caudal mínimo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de $13,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y caudal elevado de O_2 de 562 nlpm, bajo una D_p máxima de 270 mm.

6.3.3.3. Análisis de resultados de porosidad de la pistola Woka-ST.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de porosidad interna de los recubrimientos que se muestran en la Fig.6.44, no permite observar una ninguna relación entre ellas, aunque sí permite observar una cierta tendencia a la reducción de la porosidad interna con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p .

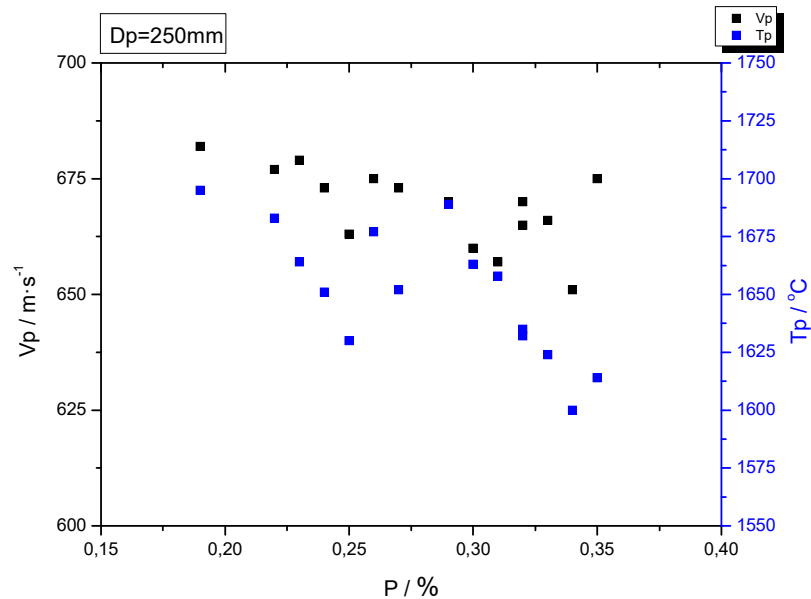


Fig.6.44: Porosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST en función del espesor y de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección.

En la Fig.6.45 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $C_{12}H_{26}$, así como del incremento del FTC bajo condiciones estequiométricas constantes, sobre la porosidad interna de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST.

El análisis de las gráficas de la Fig.6.45 ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- Reducción progresiva de la porosidad de los recubrimientos al aumentar el caudal de O_2 hasta alcanzar un valor límite, por encima del cual se invierte dicha tendencia.
- Incremento progresivo y lineal del contenido de porosidad interna de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$ utilizado, independientemente de la D_p utilizada.
- Una reducción progresiva de la porosidad interna de los recubrimientos a medida que aumenta el FTC, independientemente de la D_p utilizada.

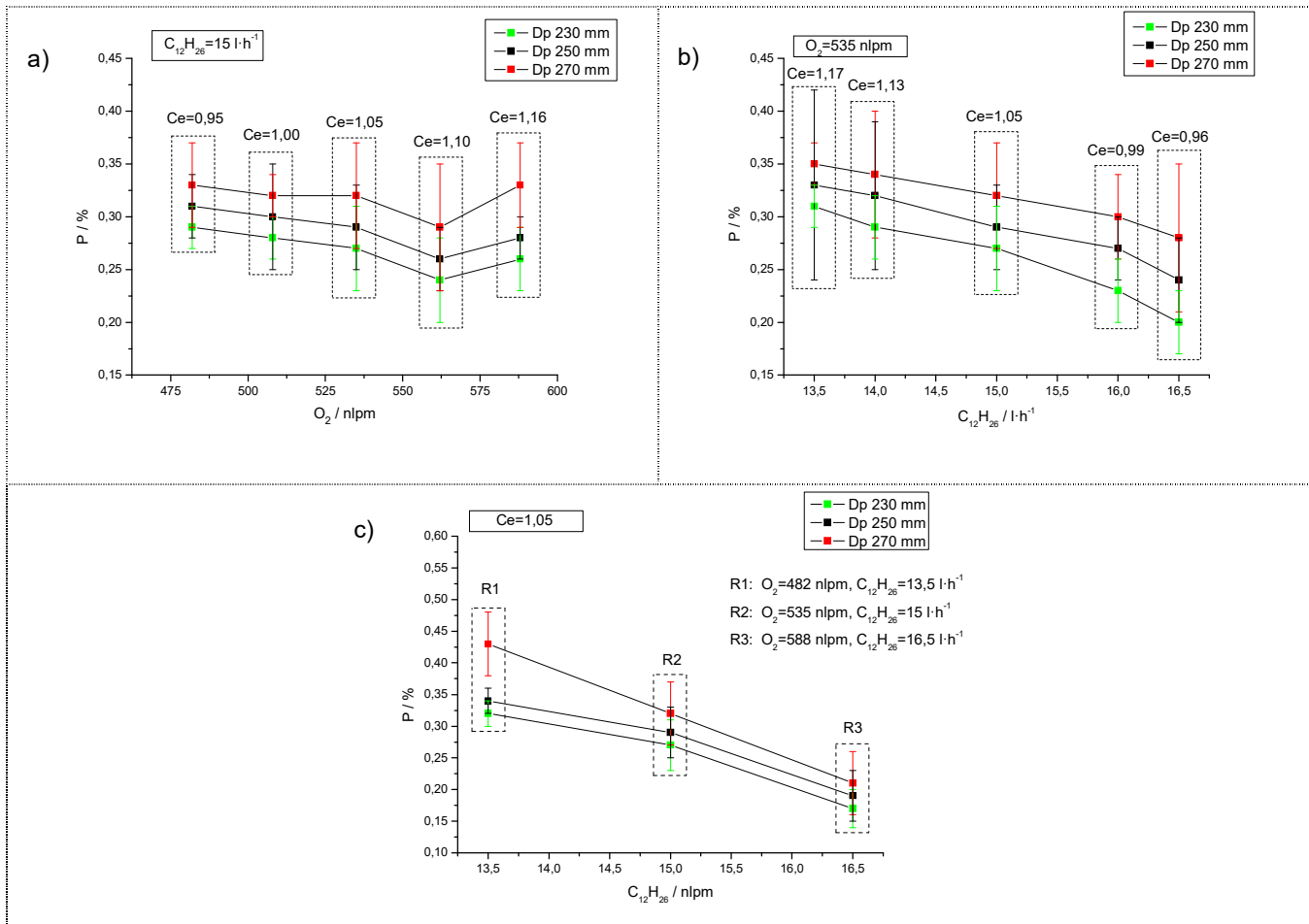


Fig.6.45: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en la porosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST

En la Fig.6.46 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de porosidad y las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST, cuyo análisis ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia clara, incluso lineal, del incremento de la porosidad interna al aumentar la Ra de los recubrimientos.
- Un incremento progresivo de la dureza de los recubrimientos a medida que se reduce su porosidad, con una relación directa y casi lineal entre ellas.
- Una tendencia clara a la reducción progresiva del nivel de deflexión Almen a medida que incrementa la porosidad interna.
- No se observa una relación directa entre la velocidad de desgaste y la porosidad.
- No se observa una tendencia clara entre el E_{corr} y la porosidad de los recubrimientos. Los niveles óptimos de E_{corr} no se han alcanzado bajo valores mínimos de porosidad, sino dentro del intervalo de valores de porosidad comprendido entre 0.20% y 0.35%.

- Respecto a la influencia del aumento de D_p se observa un aumento de la rugosidad superficial, porosidad y de la velocidad de desgaste, junto con una reducción del espesor de capa, de la dureza, y del nivel de tensiones residuales compresivas.

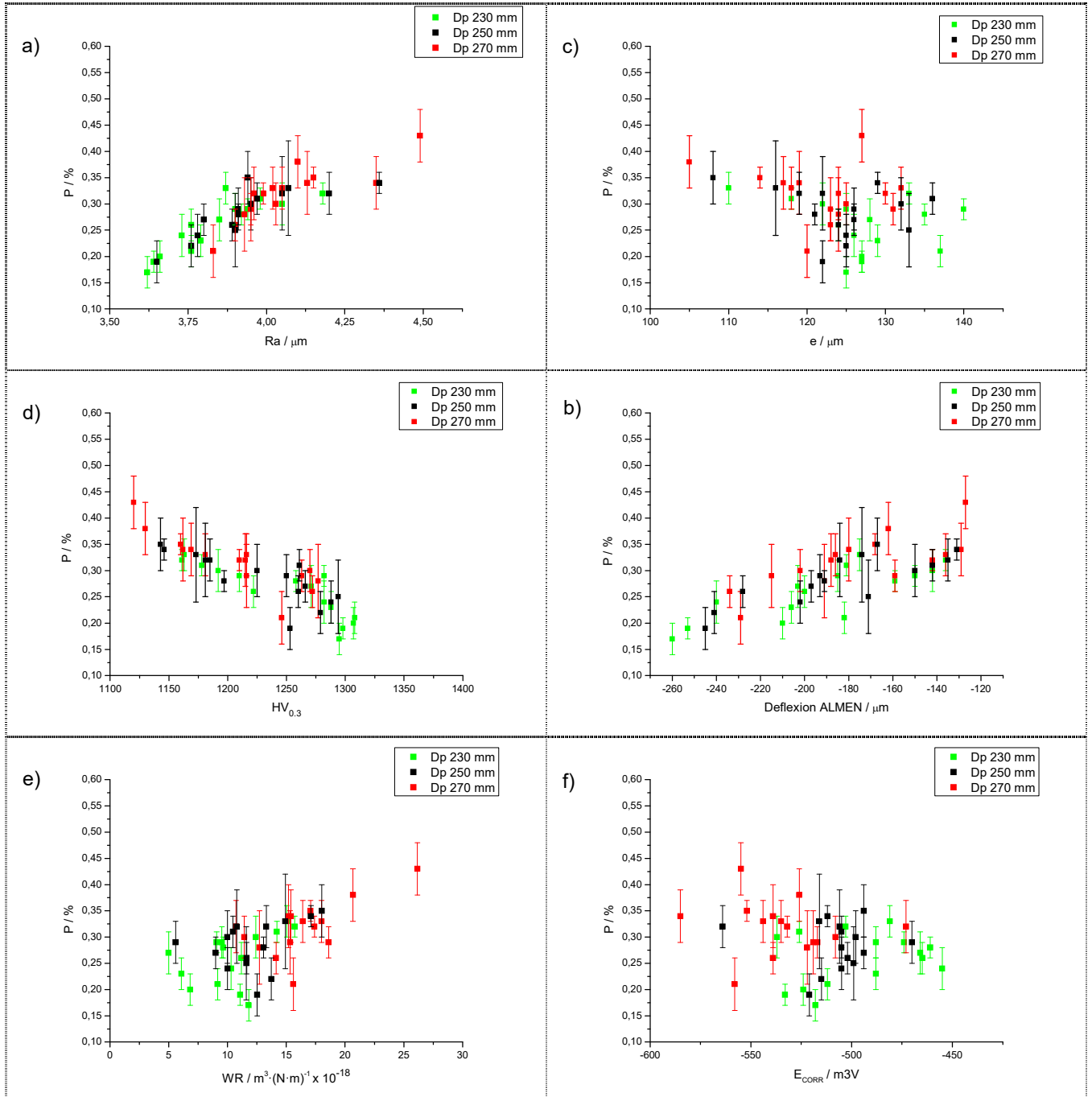


Fig.6.46: Gráficas comparativas de porosidad respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

Todos los recubrimientos obtenidos mediante la utilización de la pistola WokaJet-ST han presentado niveles de porosidad interna inferiores al 0,5%, con valores

comprendidos entre $0,17 \% \pm 0,03 \%$ y el $0,43 \% \pm 0,05 \%$, pero siempre por debajo del 1%, que corresponde al valor máximo permitido por las normativas aeronáuticas PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12].

El valor máximo de porosidad ($P = 0,43 \%$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R82: con un caudal mínimo de $C_{12}H_{26}$ de $13,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 482 nlpm, bajo una D_p máxima de 270 mm.

El valor mínimo de porosidad ($P = 0,17 \%$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R83: con un caudal máximo de $C_{12}H_{26}$ de $16,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y caudal máximo de O_2 de 588 nlpm, bajo una D_p mínima de 230 mm.

A la vista de los resultados, todo parece indicar que puede existir una influencia directa entre el FTC y el nivel de porosidad interna de los recubrimientos, puesto que los valores máximos y mínimos de porosidad se han obtenido con los valores mínimos y máximos de FTC, respectivamente.

6.3.3.4. Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola Woka-ST.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección respecto a los valores de deflexión Almen de los recubrimientos (Fig.6. 47), no permite observar una tendencia clara entre ellos. El análisis muestra que los valores máximos de deflexión Almen se obtendrían en aquellas recetas de combustión que combinan elevadas V_p y T_p .

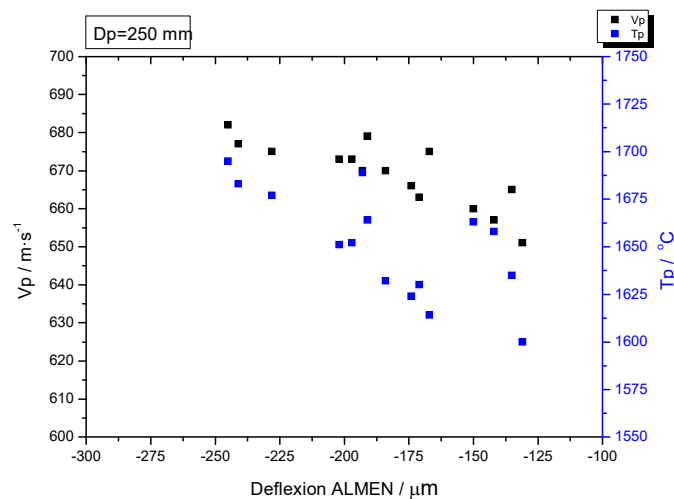


Fig.6. 47: Deflexión Almen de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST en función de las condiciones termocinéticas (V_p y T_p).

En la Fig.6.48 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión sobre el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos, cuyo análisis refleja los siguientes aspectos:

- Un incremento progresivo del nivel de deflexión Almen compresivo al aumentar el caudal de O_2 , que se produce hasta alcanzar un valor límite de inflexión, a partir del cual se invierte dicha tendencia.
- Un ligero incremento del nivel de deflexión Almen compresivo de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$ utilizado en la combustión.
- Un incremento progresivo y casi proporcional del nivel de deflexión Almen a medida que aumenta el FTC.

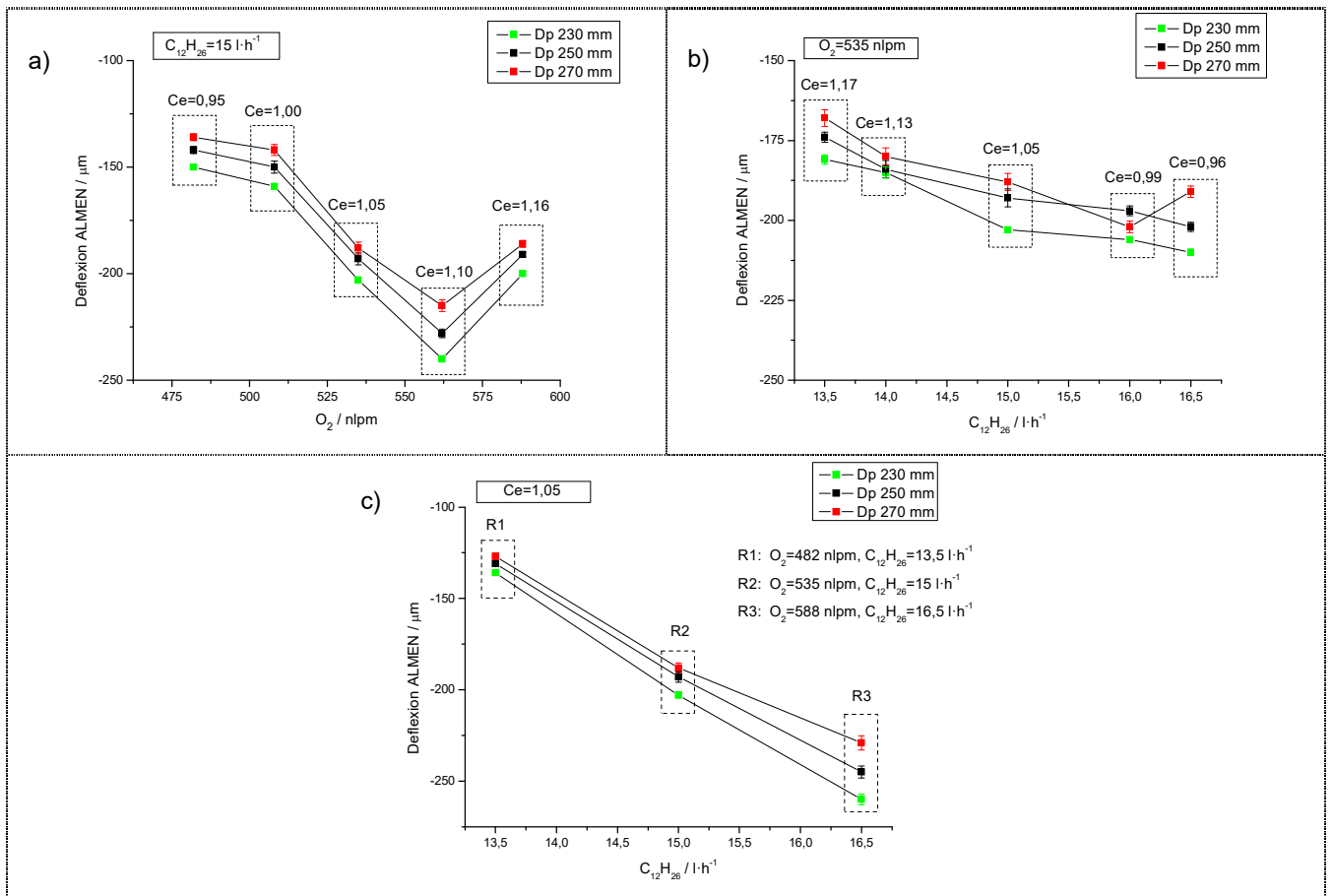


Fig.6.48: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en el nivel Almen de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.49 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de deflexión Almen y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola WokaJet 400-ST, que se muestran en forma de 6 gráficas comparativas.

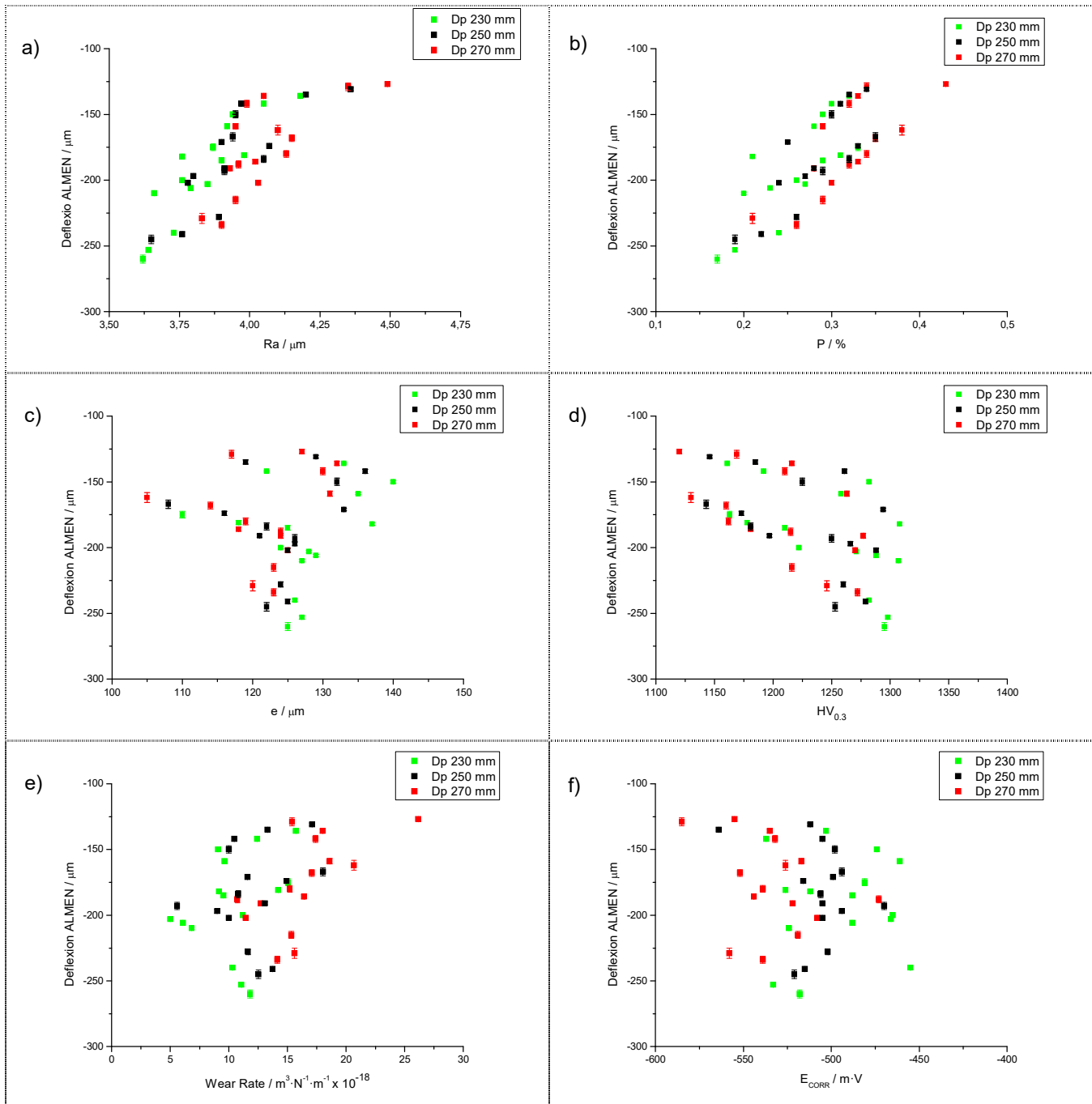


Fig.6.49: Gráficas comparativas de deflexión Almen respecto a las propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una clara tendencia a la reducción de los niveles de deflexión Almen compresiva a medida que aumenta la R_a de los recubrimientos.
- Un incremento del nivel de deflexión Almen compresivo a medida que se reduce la porosidad interna de los recubrimientos.
- Un incremento del nivel de deflexión Almen a compresión al aumentar la dureza de los recubrimientos.

- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen y el potencial de corrosión de los recubrimientos. Los niveles óptimos de potencial de corrosión no se han alcanzado bajo valores máximos ni mínimos de deflexión Almen compresiva, sino dentro del intervalo de valores de deflexión Almen comprendido entre 150 μm y 250 μm .
- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen compresivo y el espesor del recubrimiento, que sí ha sido confirmada por otros autores [PDL03]. Los valores máximos y mínimos de espesor de capa han proporcionado los mínimos niveles de deflexión compresiva. Los valores máximos de deflexión no aparecen bajo valores mínimos o máximos de espesor de capa, sino para un rango de espesores entre 120 μm y 130 μm .
- En referencia a la influencia del aumento de D_p , se observa una disminución de la deflexión Almen compresiva (tensiones compresivas) con la reducción del espesor y la dureza, junto con un aumento progresivo de la rugosidad, la porosidad y la velocidad de desgaste.

Todos los recubrimientos obtenidos mediante la utilización de la pistola WokaJet-ST han mostrado valores de deflexión Almen de valor negativo, que son indicadores de la presencia de campos de tensiones residuales de carácter “compresivo” en los sistemas recubiertos, que son de crucial importancia para aplicaciones aeronáuticas [GWi02]. Los valores de deflexión Almen de los recubrimientos proyectados con esta pistola han estado comprendidos entre -127 μm y -260 μm , siempre dentro del intervalo de aceptación de las normativas aeronáuticas PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12].

El valor máximo de deflexión Almen (-260 $\mu\text{m} \pm 3,0 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R83: con un caudal máximo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de 16,5 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal máximo de O_2 de 588 nlpm, todo ello bajo una D_p mínima de 230 mm.

El valor mínimo de deflexión Almen (-127 $\mu\text{m} \pm 1,7 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R82: con un caudal mínimo de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de 13,5 $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 482 nlpm, todo ello bajo una D_p máxima de 270 mm.

A la vista de los resultados, todo parecería indicar una influencia directa entre el FTC y el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos, puesto que el valor máximo y mínimo de deflexión Almen se ha presentado bajo valores máximo y mínimo de FTC, respectivamente.

6.3.3.5. Análisis de resultados de dureza de la pistola Woka-ST.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección respecto a los valores de dureza de los recubrimientos (Fig.6.50), no permite observar una tendencia clara entre ellos. No obstante, los valores máximos de dureza se han presentado en aquellas recetas que combinan valores elevados de V_p y T_p .

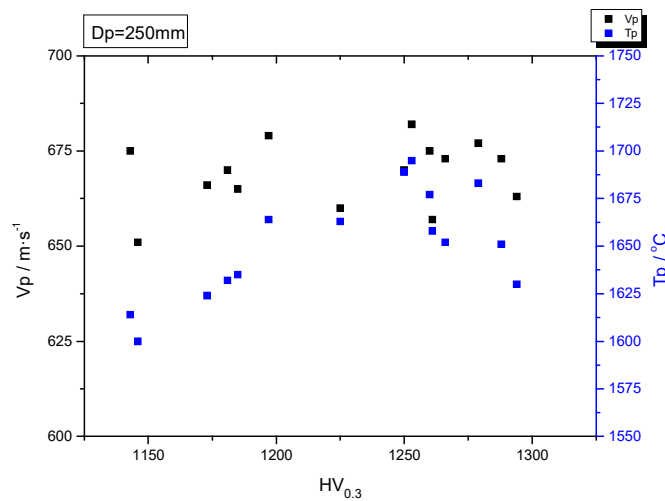


Fig.6.50: Dureza de los recubrimientos WokaJet-400-ST bajo D_p constante en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección.

En la Fig.6.51 se muestra el efecto individual de cada uno de los gases de combustión sobre la dureza de los recubrimientos, cuyo análisis reflejaría los siguientes aspectos:

- Un incremento de la dureza de capa al aumentar el caudal de O_2 de combustión hasta alcanzar un máximo de dureza para un valor de C_e dentro del intervalo $1,10 < C_e < 1,15$.
- Un aumento progresivo y generalizado de la dureza de los recubrimientos a medida que aumenta el caudal de $C_{12}H_{26}$.
- Un incremento progresivo de la dureza de los recubrimientos al disminuir la D_p , así como al aumentar el flujo total de $C_{12}H_{26}$, bajo C_e constante. No obstante, dicho incremento de dureza parece tender a estabilizarse a medida que se alcanzan valores elevados de caudal de $C_{12}H_{26}$ y O_2 , que podrían indicar la existencia de un FTC límite, a partir del cual también se invertiría la tendencia de la dureza.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

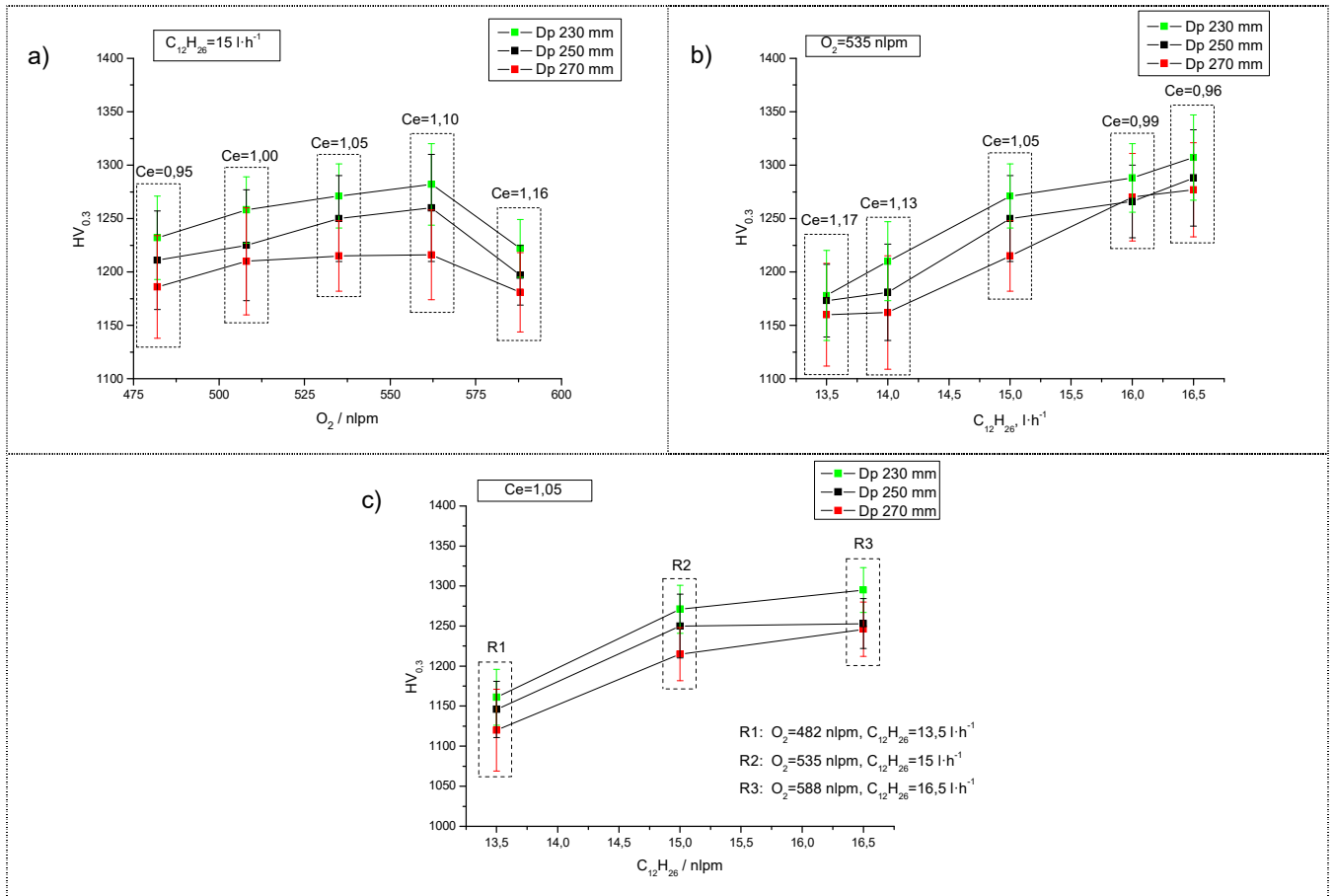


Fig.6.51: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en la dureza de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.52 se muestra el análisis comparativo entre la dureza y las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST, cuyo análisis ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- Se observa una cierta tendencia al incremento de la dureza a medida que disminuye la Ra y aumenta el espesor de capa de los recubrimientos.
- Una disminución progresiva y casi lineal de la dureza de los recubrimientos a medida que aumenta la porosidad interna.
- No se observa ninguna relación clara entre el nivel de deflexión Almen y el valor de dureza de los recubrimientos.
- Una relación casi lineal entre la velocidad de desgaste y la dureza, caracterizada por un incremento progresivo de la velocidad de desgaste a medida que se reduce la dureza de los recubrimientos.
- Una reducción de E_{corr} hacia valores más nobles a medida que aumenta la dureza de capa, aunque los valores máximos de dureza no han presentado valores óptimos de E_{corr} .

- Respecto al aumento de Dp se observa una disminución de la dureza, del espesor y del nivel de deflexión Almen compresivo, junto al aumento progresivo de la rugosidad, de la porosidad y la velocidad de desgaste. En cuanto al E_{CORR} mostraría una cierta tendencia a su reducción hacia valores más anódicos.

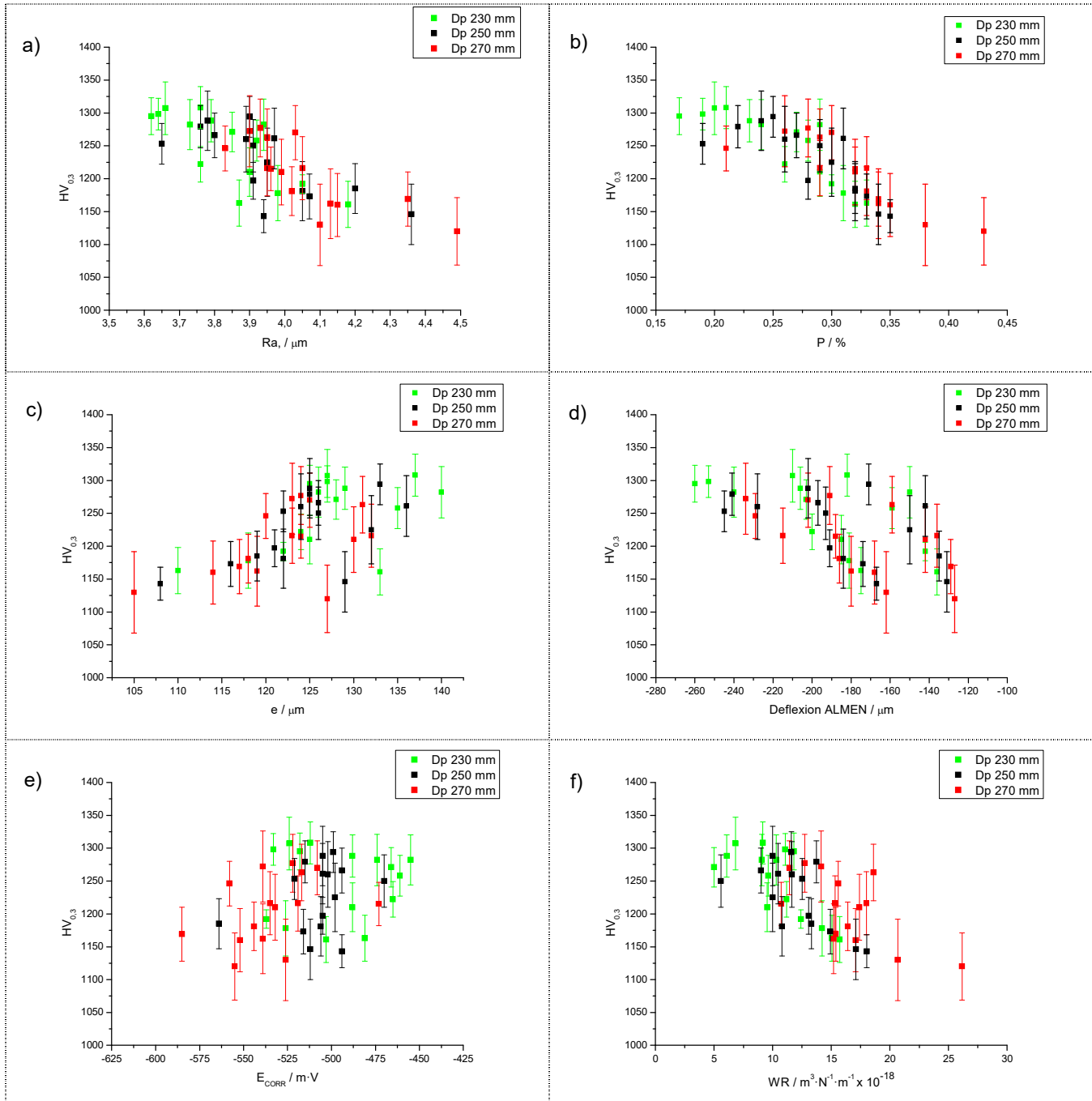


Fig.6.52: Gráficas comparativas de dureza respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST

El valor máximo de dureza ($HV_{0.3} = 1308 \pm 32$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R79: con un caudal máximo de $C_{12}H_{26}$ de $16,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un

caudal reducido de O_2 de 482 nlpm, para una D_p mínima de 230 mm. El valor mínimo de dureza ($HV_{0.3} = 1384 \pm 24$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R82, con un caudal mínimo de $C_{12}H_{26}$ de $13,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal mínimo de O_2 de 482 nlpm, para una D_p máxima de 270 mm. A la vista de los resultados, los valores máximos de dureza se obtendrían en aquellas recetas que combinan valores elevados de V_p y valores moderados de T_p .

6.3.3.6. Análisis de resultados de corrosión de la pistola Woka-ST.

La comparación entre los valores termocinéticos experimentados por el material de aporte durante la proyección térmica respecto a los valores de E_{corr} (Fig.6.53), no permite observar ninguna relación directa entre ellos.

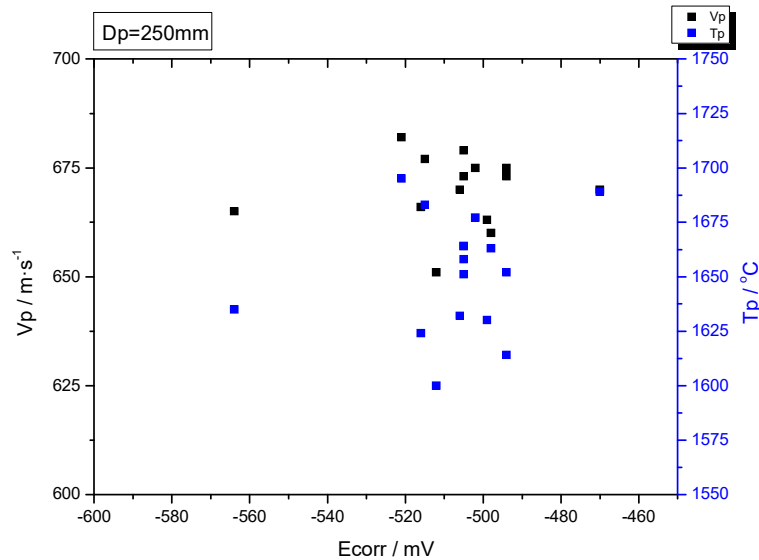


Fig.6.53: E_{corr} de los recubrimientos WokaJet-400-ST en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) para una D_p constante de 250 mm.

En la Fig.6.54 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $C_{12}H_{26}$, así como del incremento del FTC bajo C_e constante, sobre el potencial de corrosión de los recubrimientos con la pistola WokaJet 400-ST. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- No se observa una tendencia directa entre el incremento del caudal de O_2 y el E_{corr} de los recubrimientos, aunque se observa la presencia de un punto de inflexión en cuanto al comportamiento del E_{corr} para un valor de $C_e < 1,05$.
- Un incremento E_{corr} hacia valores más nobles al aumentar el caudal de $C_{12}H_{26}$ hasta un caudal límite de $15 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, a partir del cual se invierte la tendencia.

- Se observa un incremento E_{corr} hacia valores más nobles al aumentar el FTC hasta llegar a un caudal límite, a partir del cual se invierte la tendencia.

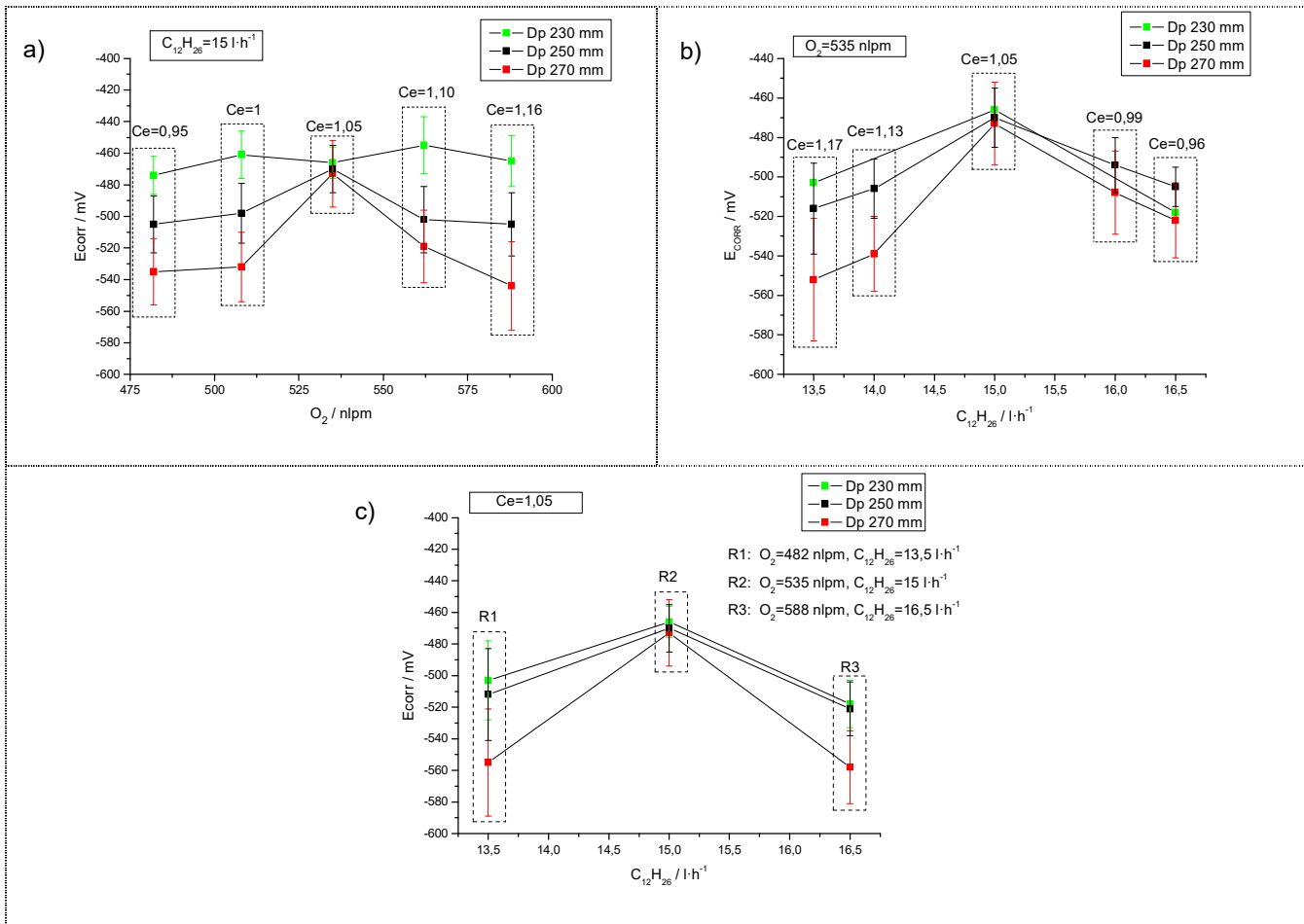


Fig.6.54: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en el E_{corr} de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.55 se muestra el análisis comparativo entre el potencial de corrosión y las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-ST, cuyo análisis ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- Una cierta tendencia al incremento del E_{corr} con la reducción de Ra. Los valores mínimos de E_{corr} o más electronegativos se han presentado bajo valores máximos de Ra.
- No se observa una relación clara entre el E_{corr} respecto a la porosidad interna de los recubrimientos ni respecto al nivel de deflexión Almen.
- Una cierta tendencia a la reducción de E_{corr} hacia valores más nobles con el incremento del espesor.
- Una cierta tendencia al incremento de E_{corr} hacia valores más nobles con el incremento de la dureza, aunque los valores máximos de E_{corr} o más nobles no se han presentado bajo valores máximos de dureza.

- Una cierta tendencia al incremento conjunto de E_{corr} y de la resistencia al desgaste. Los valores más altos (nobles) de E_{corr} han mostrado mínimos valores de velocidad de desgaste.

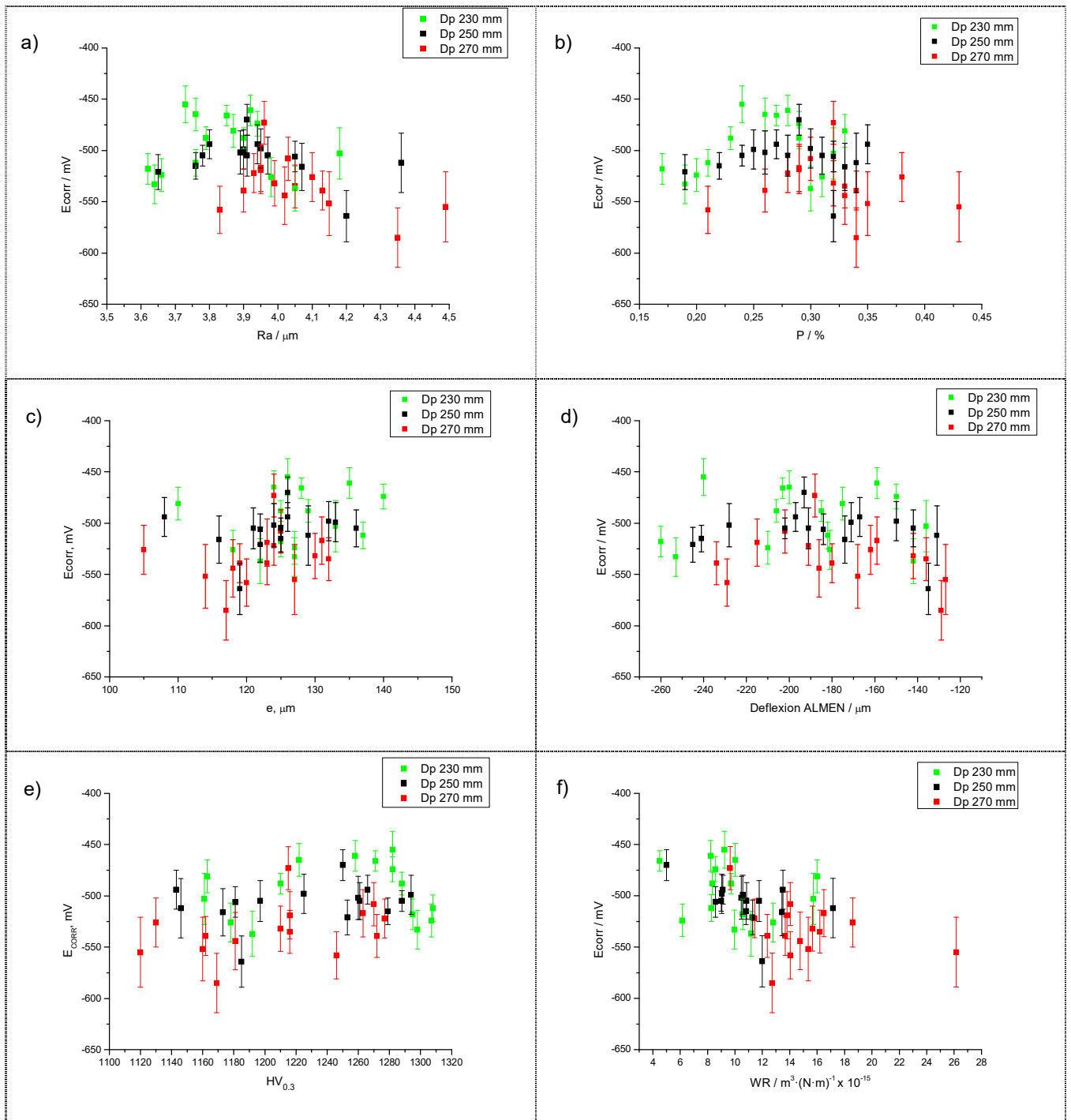


Fig.6.55: Gráficas comparativas de E_{corr} respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-ST.

El valor máximo o más noble de E_{corr} ($-466 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R48: con un caudal de $C_{12}H_{26}$ medio de 15,1

$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal de O_2 medio de 535 nlpm , junto con una D_p mínima de 230 mm. El valor mínimo o más anódico de E_{corr} ($-585 \text{ mV} \pm 29 \text{ mV}$) se ha obtenido con los recubrimientos proyectados con la receta R45: con un caudal de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ mínimo o de $13,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ y un caudal de O_2 bajo de 508 nlpm , junto a una máxima D_p de 270 mm.

6.3.3.7. Análisis de resultados de desgaste de la pistola Woka-ST.

La comparación entre los valores termocinéticos experimentados por el material de aporte durante la proyección térmica (V_p , T_p) respecto a los valores de velocidad de desgaste (WR) de los recubrimientos (Fig.6.56), no permite observar una tendencia clara entre ellos. No obstante, los valores mínimos de velocidad de desgaste parecen obtenerse en aquellas recetas que combinan elevadas V_p y T_p .

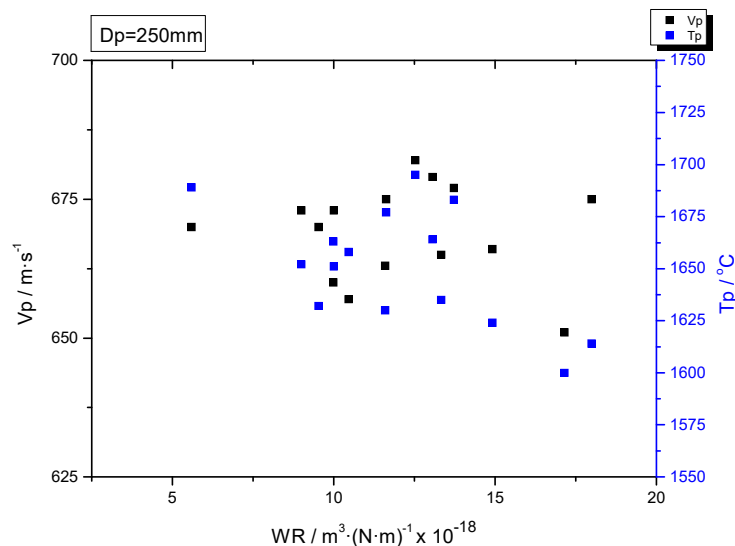


Fig.6.56: Velocidad de desgaste de los recubrimientos WokaJet-400-ST para una D_p constante y en función de las condiciones termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

En la Fig.6.57 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, así como del incremento del FTC bajo C_e constante, sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- El incremento del caudal de O_2 bajo condiciones de caudal de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ constante provoca una reducción de la velocidad de desgaste hasta llegar a un cierto caudal límite de O_2 , por encima del cual se invierte la tendencia.
- El incremento del caudal de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ bajo condiciones de caudal de O_2 constante provoca una reducción de la velocidad de desgaste hasta llegar a un cierto

caudal límite de $C_{12}H_{26}$, por encima del cual se estabiliza el valor de WR e incluso se invierte la tendencia.

- El incremento del FTC bajo Ce constante produciría una reducción de la velocidad de desgaste de los recubrimientos hasta un cierto FTC límite, que en nuestro caso se encontraría en el intervalo de caudales de $C_{12}H_{26}$ de $15 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1} < C_{12}H_{26} < 16,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, que al ser sobrepasado produciría la inversión de la tendencia. A la vista de los resultados, bajo condiciones de estequiometría (Ce) constante parece existir un cierto valor de FTC límite por encima del cual se produce la reducción de la resistencia al desgaste de los recubrimientos a medida que sigue aumentando el FTC.

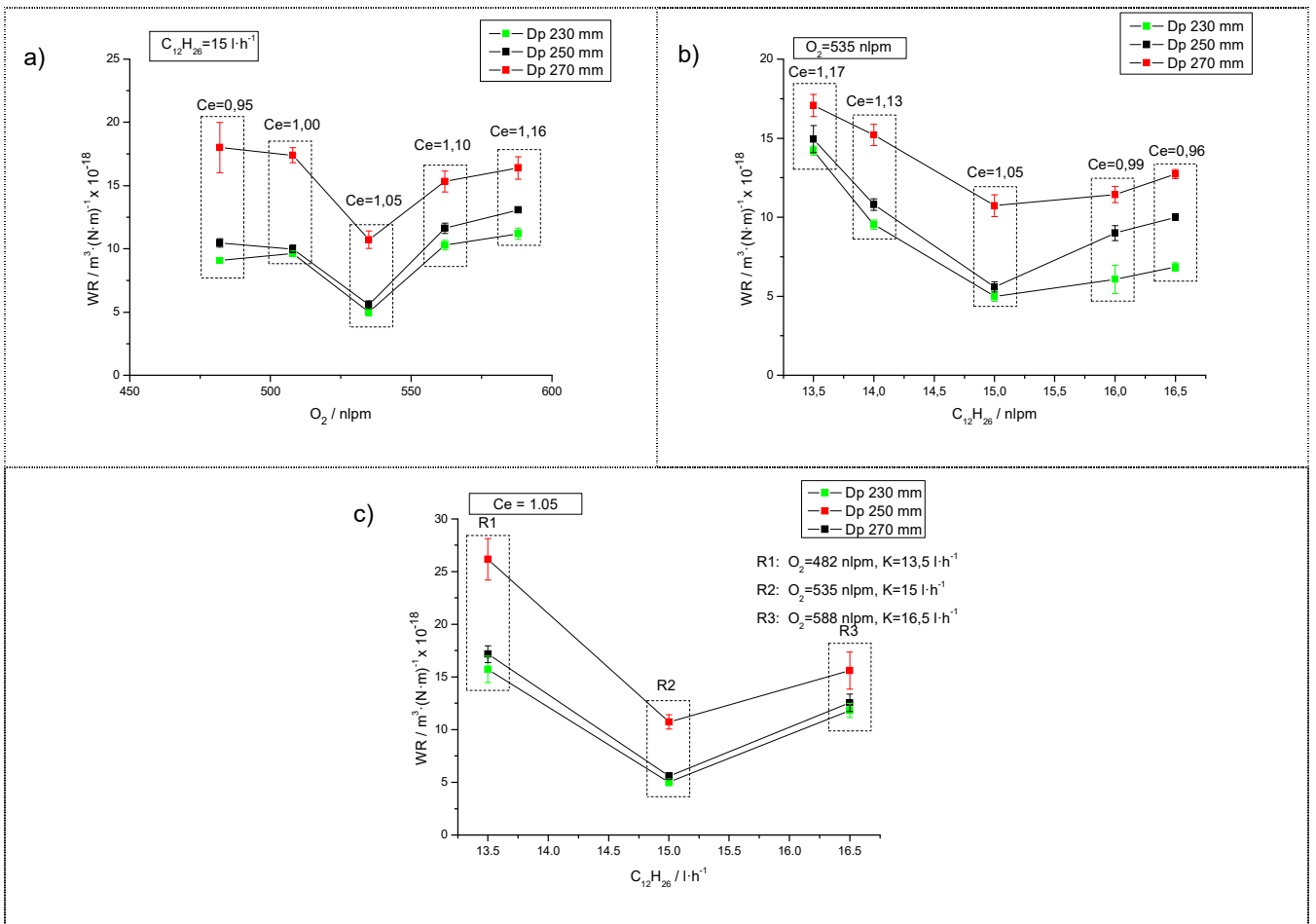


Fig.6.57: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

En la Fig.6.58 se muestra el análisis comparativo entre la velocidad de desgaste y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF WokaJet-400-ST.

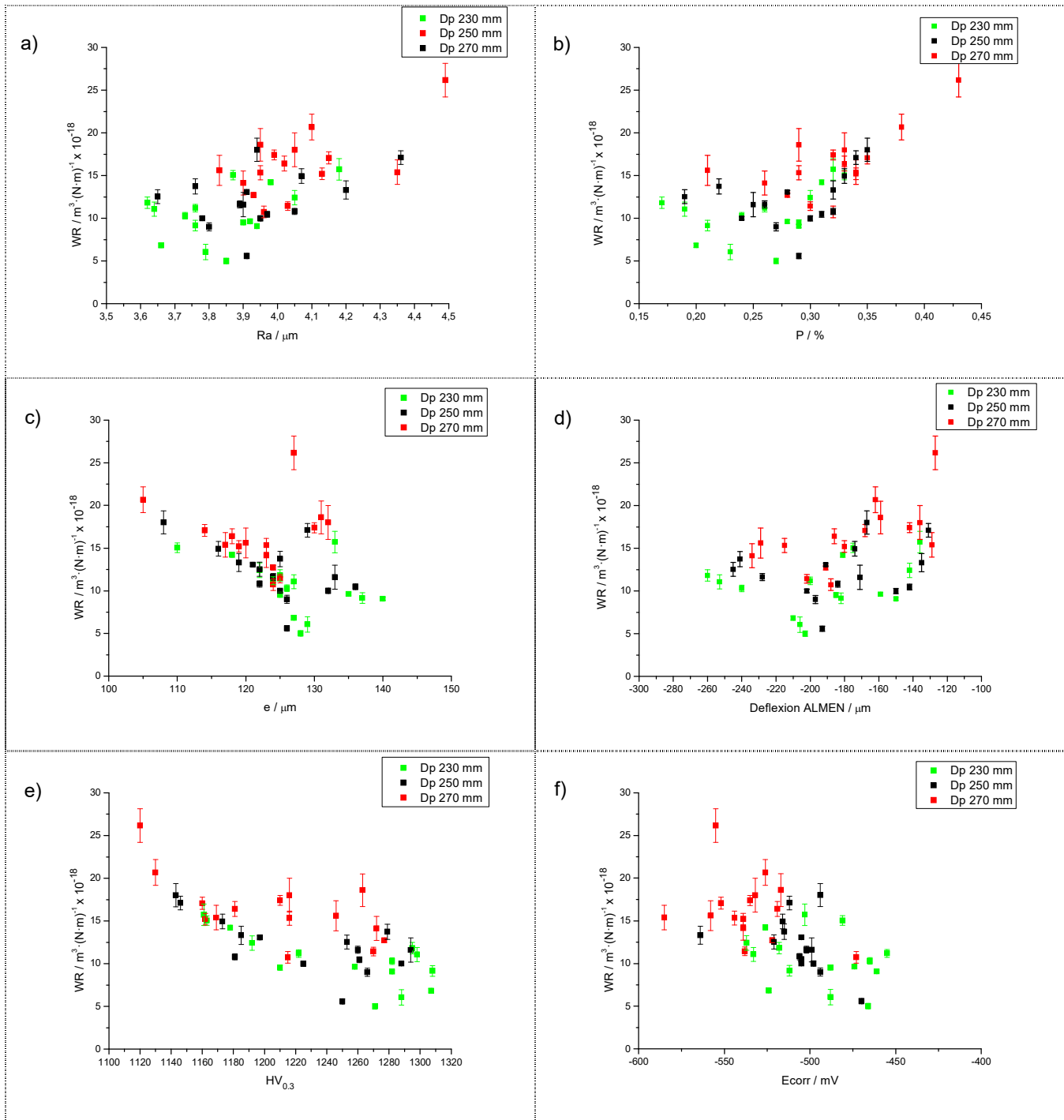


Fig.6.58: Gráficas comparativas de velocidad al desgaste respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST.

El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción conjunta entre la velocidad de desgaste y la rugosidad superficial.
- Una cierta tendencia a la reducción conjunta de porosidad y velocidad de desgaste.
- No se observa ninguna relación entre el espesor de capa y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.

- Los niveles más elevados de velocidad de desgaste se han obtenido sobre los recubrimientos con menores valores compresivos de deflexión Almen.
- Una reducción de la velocidad de desgaste con el incremento de la dureza de los recubrimientos. No obstante, los valores mínimos de velocidad de desgaste no se han presentado en los recubrimientos con máximos valores de dureza.
- No se observa ninguna relación entre el E_{corr} y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.

El valor máximo de velocidad de desgaste ($WR=26,16 \pm 1,973 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta (R82), que se caracteriza por unas caudales mínimos de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de $13,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ y de O_2 de 482 nlpn, junto a una D_p máxima de 270 mm.

El valor mínimo de velocidad de desgaste ($WR=4,99 \pm 0,319 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta (R71), con un caudal medio de $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ de $15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ y un caudal medio de O_2 de 535 nlpn, junto a una D_p mínima de 230 mm. Tras el análisis de los valores de velocidad de desgaste obtenidos por los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet 400-ST se ha procedido a realizar un análisis mediante microscopia SEM de los canales de desgaste, a fin de determinar los mecanismos de desgaste y las diferencias de comportamiento entre los diferentes recubrimientos. Dada la similitud tecnológica entre las dos configuraciones de combustión de la pistola WokaJet-400, a continuación se muestra el análisis de los mecanismos de desgaste observados en el recubrimiento que ha mostrado una mejor resistencia al desgaste (S118).

El análisis SEM del canal de desgaste de la muestra S118 ha reflejado los siguientes aspectos:

- El análisis SEM a pocos aumentos ha mostrado una superficie levemente sometida a la acción de fenómenos de abrasión, con un aspecto más bien liso y uniforme (Fig.6.59), tal y como documentan otros autores [PVJ09]. No obstante, se ha observado la presencia de finos surcos o marcas de arado por abrasión sobre la superficie del canal de desgaste, con una orientación paralela a la dirección de deslizamiento del pin y formando una disposición anular en forma de círculos concéntricos. Se ha observado la presencia casi testimonial de rebabas en los límites interior y exterior del canal de desgaste, que evidencian la presencia de pequeños niveles de deformación plástica.

EDX ha determinado la presencia de grandes cantidades de O y W en la composición y que correspondería con WO_3 [BBB14, SAI04, MGC14, WXC13].

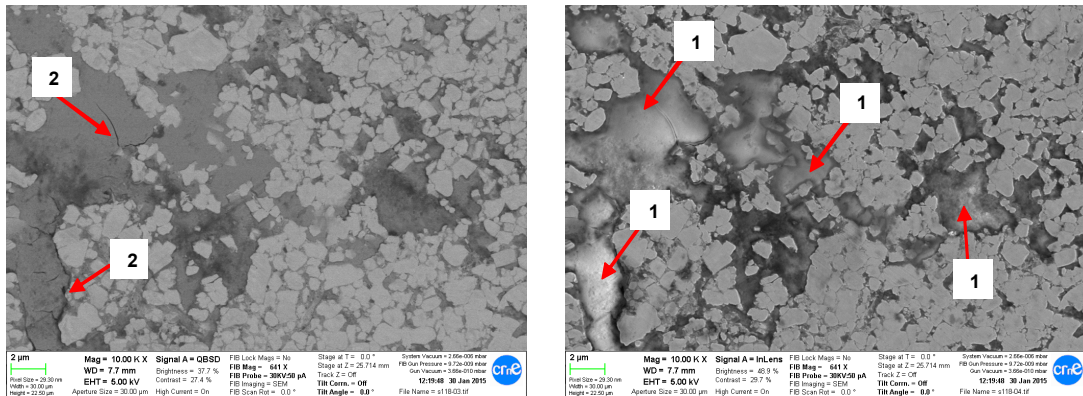


Fig.6.61: Micrografía SEM y BSE de una zona interior del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R71, con presencia de diversos fenómenos: 1) Formación de zonas de acumulación de óxido (islas de “tribofilm”), 2) Fisuración de la capa oxidada.

- La presencia de fenómenos de microfisuración y agrietamiento de capa sobre las zonas fuertemente oxidadas (Fig.6.62) Asimismo, también se ha constatado que la formación de las denominadas “redes o mallas” de grietas [SAI04, WXC13] como resultado de la acción prolongada de los fenómenos de microfisuración, que finalmente han acabado provocado el desprendimiento por fractura de secciones de dicha capa oxidada.

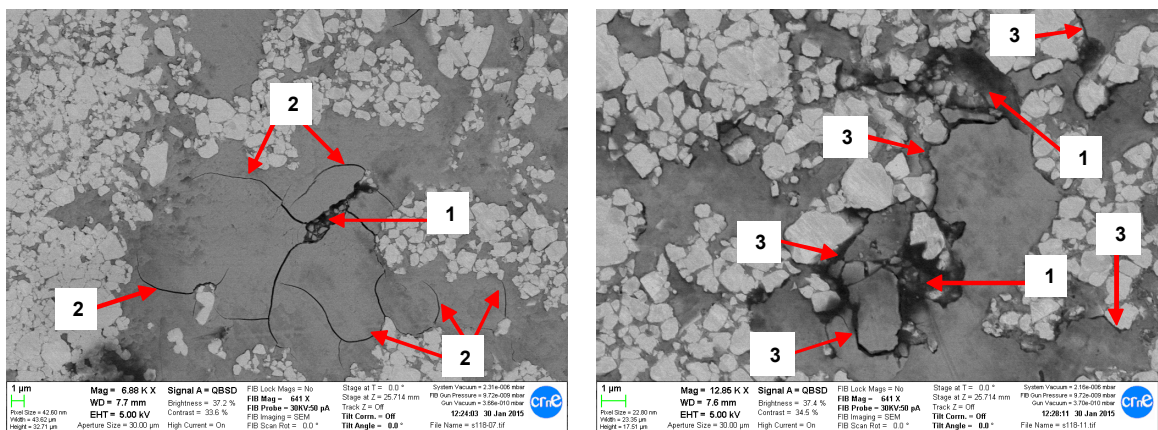


Fig.6.62: Micrografías SEM y BSE de zonas del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R71, con fuerte microfisuración del “tribofilm” superficial, con detalle de: 1) Desprendimientos de capa, 2) Fisuras secundarias presentes en la capa oxidada, 3) Fisuras primarias presentes en la interfase carburo/matriz.

- La presencia de grandes niveles de daño por abrasión sobre algunas de las partículas de WC superficiales, preferentemente sobre aquellas de mayor

tamaño (Fig.6.63), a pesar del alto grado de daño por rallado “scratch” y/o abrasión del recubrimiento. El elevado nivel de tolerancia al daño sin presencia de fisuración y sin desprendimiento de carburos o de fragmentos de carburo sería un reflejo directo del buen anclaje y/o cohesión matriz/refuerzo del recubrimiento, que explicaría su elevada resistencia al desgaste.

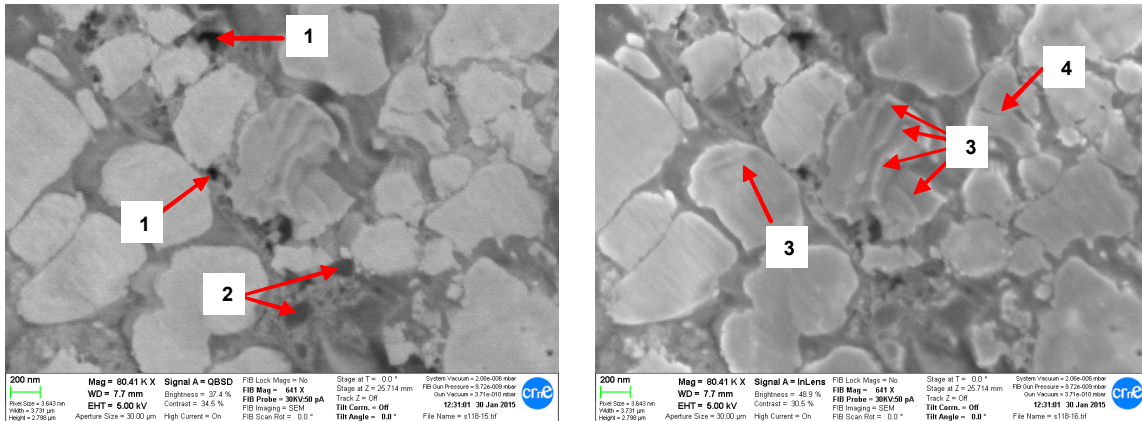


Fig.6.63: Micrografías SEM del interior del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R71, con detalle de diversos fenómenos: 1) Desprendimientos puntuales de carburos, 2) Inclusiones de óxido, 3) Marcas de deformación/rallado sobre carburos de gran tamaño.

- La presencia testimonial de pequeñas marcas de arado en la fase matriz, producidas mediante mecanismos de microcorte (Fig.6.64), ya sea por parte de los carburos presentes en la contraprobeta o bien por terceros cuerpos presentes entre las dos superficies que conforman el par de deslizamiento.

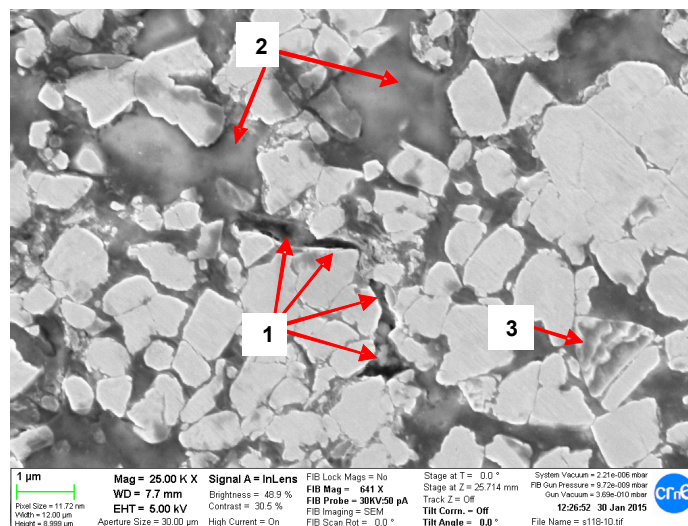


Fig.6.64: Micrografías SEM del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R71, con detalle de diversos fenómenos: 1) Marcas de arado en la fase matriz, 2) Presencia de zonas recubiertas de oxidación, 3) Marcas de deformación/rallado sobre carburos de gran tamaño.

6.3.3.8. Análisis estadístico de resultados de la pistola Woka-ST.

Una vez determinadas las propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola Woka 400-ST, se ha procedido a realizar un nuevo estudio estadístico de resultados con el fin de evaluar tres aspectos principales:

- Evaluar estadísticamente el efecto de las variables termocinéticas (V_p , T_p) en las propiedades de los recubrimientos generados.
- Evaluar estadísticamente el efecto y los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos generados: caudal O_2 , caudal $C_{12}H_{26}$ y D_p .
- Evaluar estadísticamente el efecto y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos generados.

En cuanto al efecto de las variables termocinéticas sobre las propiedades de los recubrimientos en la Tabla 6. 31 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos con los test estadísticos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de V_p sobre todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de la D_p utilizada, a excepción del E_{corr} para una D_p media de 250 mm.
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de la T_p sobre todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de la D_p utilizada.

Tabla 6. 31: Resultados del análisis estadístico de segundo nivel de la pistola Woka-ST.

Factores\Respuesta	Dp / mm					
	230		250		270	
	Vp	Tp	Vp	Tp	Vp	Tp
Ra	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000
e	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HV	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALMEN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E _{corr}	0,000	0,000	0,140	0,003	0,002	0,002
Vd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

La realización posterior de análisis de varianza para evaluar el efecto de los parámetros termocinéticos (V_p y T_p) sobre las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha consistido en la obtención de los conocidos como diagramas de "Pareto", ha permitido obtener la siguiente información:

- Un mayor efecto significativo de V_p sobre la deflexión Almen, independientemente de la D_p utilizada.

- Un mayor efecto significativo de la Tp en la rugosidad, porosidad, espesor, dureza, velocidad de desgaste y potencial de corrosión, independientemente de la Dp utilizada.

En cuanto al efecto de los parámetros de proyección sobre las propiedades, en la Tabla 6. 32 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos mediante la realización de los test estadísticos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) del caudal O₂ sobre todas las propiedades de los recubrimientos a excepción del E_{corr}, independientemente de la Dp utilizada.
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) del caudal de combustible C₁₂H₂₆ sobre todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de la Dp utilizada.
- Un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) del Ce sobre todas las propiedades de los recubrimientos independientemente de la Dp utilizada, a excepción del E_{corr} para Dp máxima de 270 mm.

Tabla 6. 32: Resultados del análisis estadístico de tercer nivel de la pistola Woka-ST.

Factores\Respuesta	Dp=230 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,844	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000

Factores\Respuesta	Dp=250 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,310	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,036	0,000

Factores\Respuesta	Dp=270 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ /nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,133	0,000
Caudal C ₁₂ H ₂₆ / l·h ⁻¹	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000
Ce / [ad]	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,260	0,000

La realización posterior del análisis de varianza para evaluar el efecto de los parámetros de proyección sobre las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha aportado la obtención de los conocidos como diagramas de "Paretto", ha permitido obtener la siguiente información:

- El análisis general de los diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de los tres parámetros de proyección sobre las propiedades de los recubrimientos tal como sigue: (caudal O_2 > caudal $C_{12}H_{26}$ > Dp).
- Un mayor efecto significativo del caudal de O_2 sobre ciertas propiedades de los recubrimientos: rugosidad, espesor, deflexión Almen y resistencia al desgaste.
- Un mayor efecto significativo del caudal $C_{12}H_{26}$ sobre ciertas propiedades de los recubrimientos como la porosidad y la dureza.
- Un mayor efecto significativo de Dp sobre el E_{corr} de los recubrimientos.
- Un efecto del caudal de $C_{12}H_{26}$ equivalente al del caudal de O_2 en el espesor y la deflexión Almen de los recubrimientos, junto a un efecto equivalente al de Dp en la rugosidad y la porosidad.

En cuanto al efecto y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos, a continuación, se muestran los resultados obtenidos. La primera etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer orden respecto de las propiedades de segundo orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto significativo de todas las propiedades de primer orden (Ra y e) sobre ambas propiedades de segundo orden (p y Almen).
- El análisis de diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer orden sobre la porosidad tal como sigue: Ra > e.
- El análisis de diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer orden sobre la deflexión Almen tal como sigue: Ra > e.

La segunda etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer y segundo orden respecto a la propiedad de tercer orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto significativo de todas las propiedades de primer y segundo orden (Ra, P, e y Almen) sobre la propiedad de tercer orden (HV).
- El análisis de los diagramas Pareto ha mostrado un orden de significancia de las propiedades de primer y segundo orden sobre la dureza tal como sigue: (p > Almen > e > Ra).

La tercera etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer a tercer

orden respecto a las propiedades de cuarto orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto significativo de todas las propiedades de primer a tercer orden (Ra, P, e, Almen y Hv) sobre ambas propiedades de cuarto orden, Vd y E_{corr} .
- El análisis de los diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer a tercer orden sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos tal como sigue: $p > \text{Almen} > e > \text{Ra}$.
- El análisis de los diagramas Pareto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer a tercer orden sobre el E_{corr} de los recubrimientos tal como sigue: $p > \text{Almen} > e > \text{Ra}$.

6.3.4. Análisis de resultados de la pistola DJH-2600.

6.3.4.1. Análisis de resultados de rugosidad de la pistola DJH.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de rugosidad superficial de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.65 permite observar una cierta tendencia a la reducción de la rugosidad con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p .

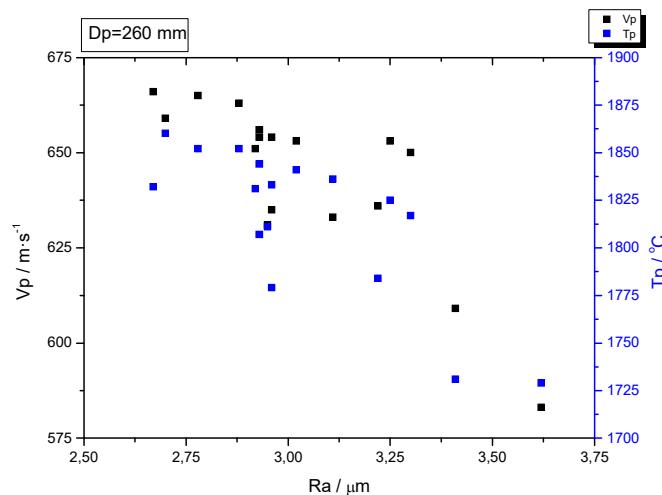


Fig.6.65: Rugosidad superficial de los recubrimientos DJH-2600 para D_p constante, en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección.

En la Fig.6.66 se muestra el efecto individual de los gases de combustión sobre la rugosidad de los recubrimientos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo del caudal de aire provoca una reducción progresiva de Ra. El incremento del caudal de aire en la mezcla de combustión aumenta la Pcc

y la velocidad de propulsión de la llama, que a su vez provoca un incremento de V_p sobre el sustrato a recubrir y una mayor compactación de capa.

- No se observa ninguna relación clara entre la variación del caudal de O_2 y de D_p sobre el nivel de R_a de los recubrimientos obtenidos, todo ello bajo condiciones caudales de caudal de aire y H_2 constantes.
- Una reducción de R_a de los recubrimientos con el aumento del caudal de H_2 en la mezcla de combustión. El incremento del H_2 quemado proporciona una mayor potencia térmica a la llama, que se traduce en un incremento de los gases de combustión y de la P_{cc} , que a su vez genera mayores V_p .
- En referencia al FTC puede observarse un primer intervalo donde el incremento del FTC produce una reducción generalizada de R_a , para posteriormente invertir dicha tendencia al sobrepasar un determinado valor límite de FTC comprendido entre los 1240 nlpm y los 1280 nlpm. A la vista de los resultados todo parece indicar que, para un determinado C_e , existe un FTC límite a partir del cual se produce un incremento progresivo de R_a de los recubrimientos obtenidos.

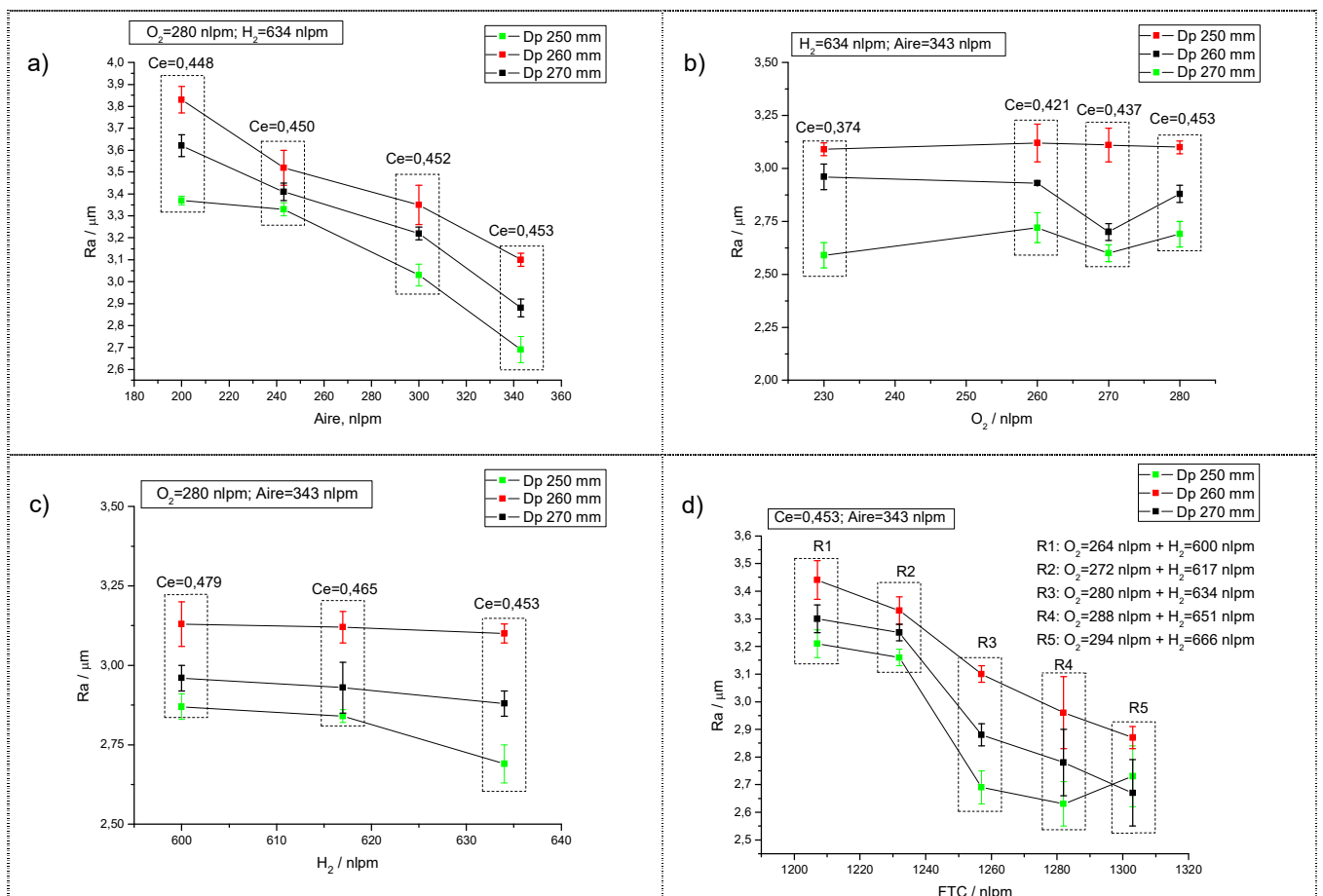


Fig.6.66: Análisis del efecto individual y conjunto de los diferentes gases de combustión, en la rugosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600.

En la Fig.6.67 se muestra el estudio comparativo del nivel de Ra y las diferentes propiedades de los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola DHJ-2600.

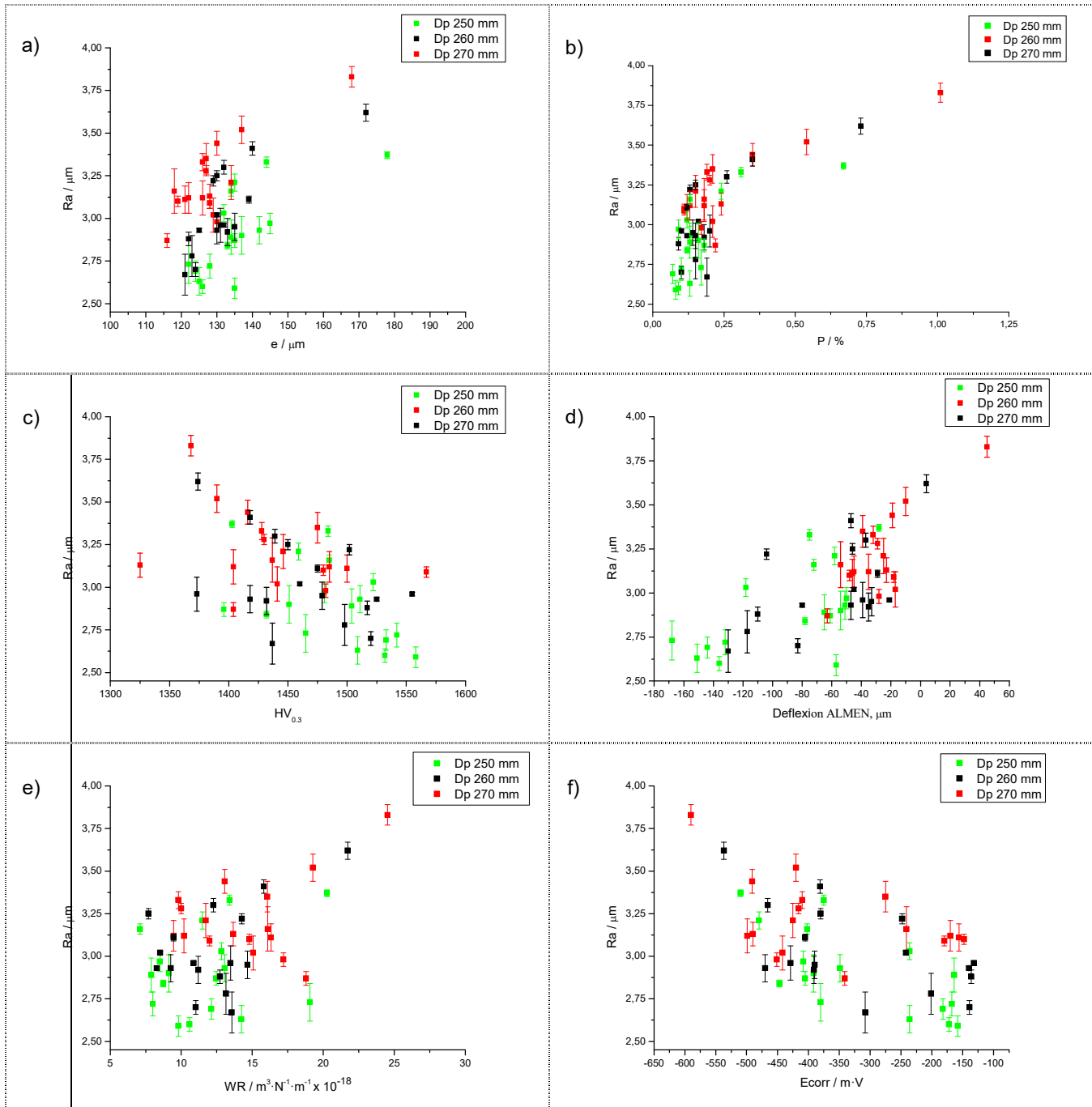


Fig.6.67: Gráficas comparativas generales de Ra respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

El análisis de la Fig.6.67 ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- No se observa ninguna relación directa entre el nivel de Ra y el espesor de capa.
- Los valores más elevados de porosidad se han presentado en aquellos recubrimientos con mayores niveles de Ra y a la inversa.

- Se observa una cierta tendencia al incremento de dureza de los recubrimientos a medida que disminuye la Ra, que probablemente se explicaría debido a la existencia de un mayor calentamiento del material proyectado y a una mayor compacidad del recubrimiento.
- Se observa una cierta tendencia al incremento del nivel de deflexión Almen compresiva en los recubrimientos a medida que disminuye su Ra. Los valores más elevados de Ra se han obtenido en la receta con valores mínimos de deflexión Almen, que muy probablemente serían el reflejo de una menor Vp en el momento del impacto con el sustrato.
- No se observa ninguna relación directa entre el nivel de Ra y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- Se observa una cierta tendencia al incremento del E_{corr} hacia valores más nobles con la reducción de la Ra de los recubrimientos.
- En referencia a la influencia del aumento de Dp se observa una disminución progresiva del espesor de capa, la porosidad, la dureza y nivel de deflexión Almen a compresión, junto con un incremento progresivo de Ra.

El valor máximo de rugosidad ($Ra = 3,83 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R9: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpm y un caudal elevado de O_2 de 280 nlpm y un caudal mínimo de aire de 200 nlpm (que han supuesto un FTC mínimo de 1114 nlpm), todo ello bajo una Dp máxima de 270 mm. El valor mínimo de rugosidad ($Ra = 2,59 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R8: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpm y un caudal mínimo de O_2 de 230 nlpm y un caudal máximo de aire de 343 nlpm, todo ello bajo una Dp mínima de 250 mm. A la vista de los resultados, todo parece indicar que la combinación de valores elevados de FTC y Tp daría lugar a los mínimos niveles de Ra en los recubrimientos proyectados.

6.3.4.2. Análisis de resultados de espesor de la pistola DJH.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de espesor de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.68 ha permitido observar una cierta tendencia a la reducción del espesor con el aumento progresivo y conjunto de Vp y Tp. Los valores máximos de espesor se han presentado en las recetas con mínima Vp y mínima Tp. A tenor de los resultados, se confirma una reducción del espesor de los recubrimientos con el incremento conjunto de Vp y Tp, aunque con mayor incidencia de Vp.

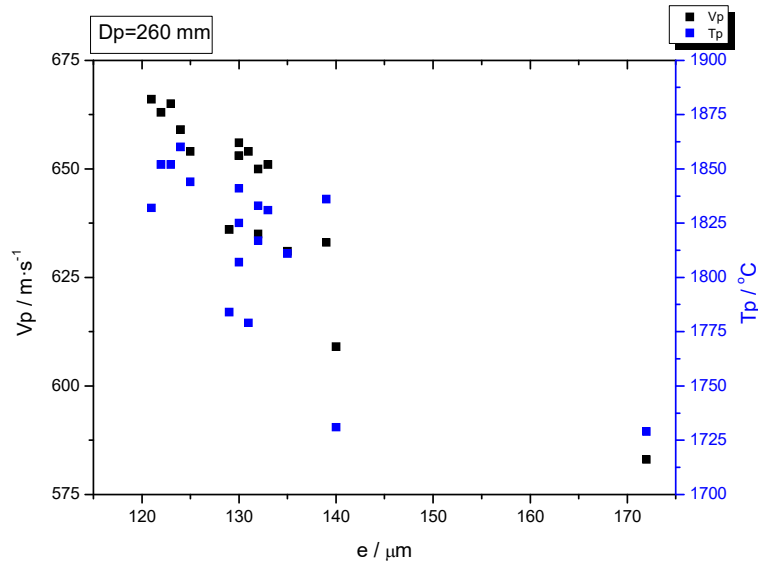


Fig.6.68: Espesor de los recubrimientos DJH-2600 para D_p constante, en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección

En la Fig.6.69 se muestra el efecto individual de los gases de combustión sobre el espesor de capa, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una reducción progresiva del espesor a medida que aumenta el caudal de aire. El incremento del caudal de aire en la mezcla de combustión aumenta la P_{cc} y la velocidad de propulsión de la llama, que a su vez provoca un incremento en V_p y en consecuencia un menor tiempo de residencia del polvo en el interior del haz de proyección.
- Una reducción progresiva del espesor con el aumento progresivo del caudal de O_2 . El incremento del caudal de O_2 de combustión produce el incremento de V_p , disminuyendo consecuentemente el tiempo de residencia en el interior de la llama de combustión y el calentamiento efectivo del material proyectado. El menor calentamiento del material proyectado sería el causante de la menor DE obtenida, que quedaría finalmente reflejada en forma de reducción del espesor de capa.
- Una leve pero progresiva reducción del espesor con el aumento del caudal de H_2 . El incremento del H_2 quemado proporciona una mayor potencia térmica a la llama, que se traduce en un incremento de la temperatura de combustión y de los gases de combustión, a la vez que genera una mayor cantidad de gases de combustión que consecuentemente incrementan la P_{cc} .
- Una clara reducción progresiva del espesor de los recubrimientos a medida que aumenta progresivamente el FTC.

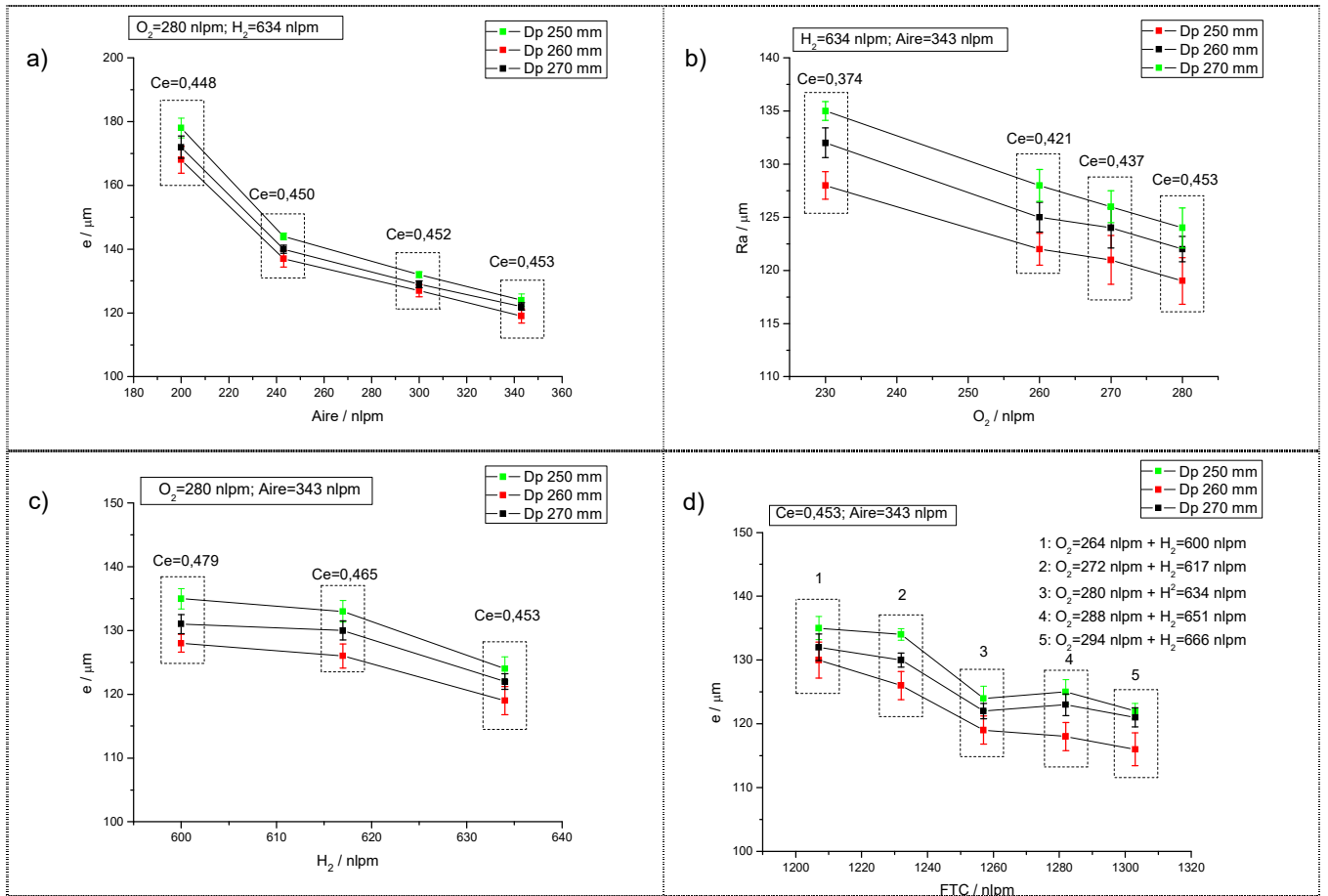


Fig.6.69: Efecto individual y conjunto de los diferentes gases de combustión en el espesor de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600.

En la Fig.6.70 se muestra el análisis comparativo entre el espesor y las diferentes propiedades de los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola DHJ-2600, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Un incremento progresivo de Ra a medida que aumenta el espesor.
- No se observa ninguna relación directa entre el espesor y la porosidad interna de los recubrimientos. No obstante, los valores más elevados de porosidad se han presentado en aquellos recubrimientos con mayores espesores. Tampoco se observa relación entre el espesor y la dureza o la velocidad de desgaste.
- Un incremento significativo del nivel de deflexión Almen compresivo en los recubrimientos a medida que aumenta su espesor.
- Se observa una cierta tendencia al incremento del E_{corr} hacia valores más nobles con la reducción del espesor generado de recubrimiento.
- Respecto al efecto del aumento de D_p se observa un aumento progresivo de la rugosidad, la porosidad y una disminución de la dureza y del nivel de deflexión

Almen negativo y de la resistencia al desgaste, junto con una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos.

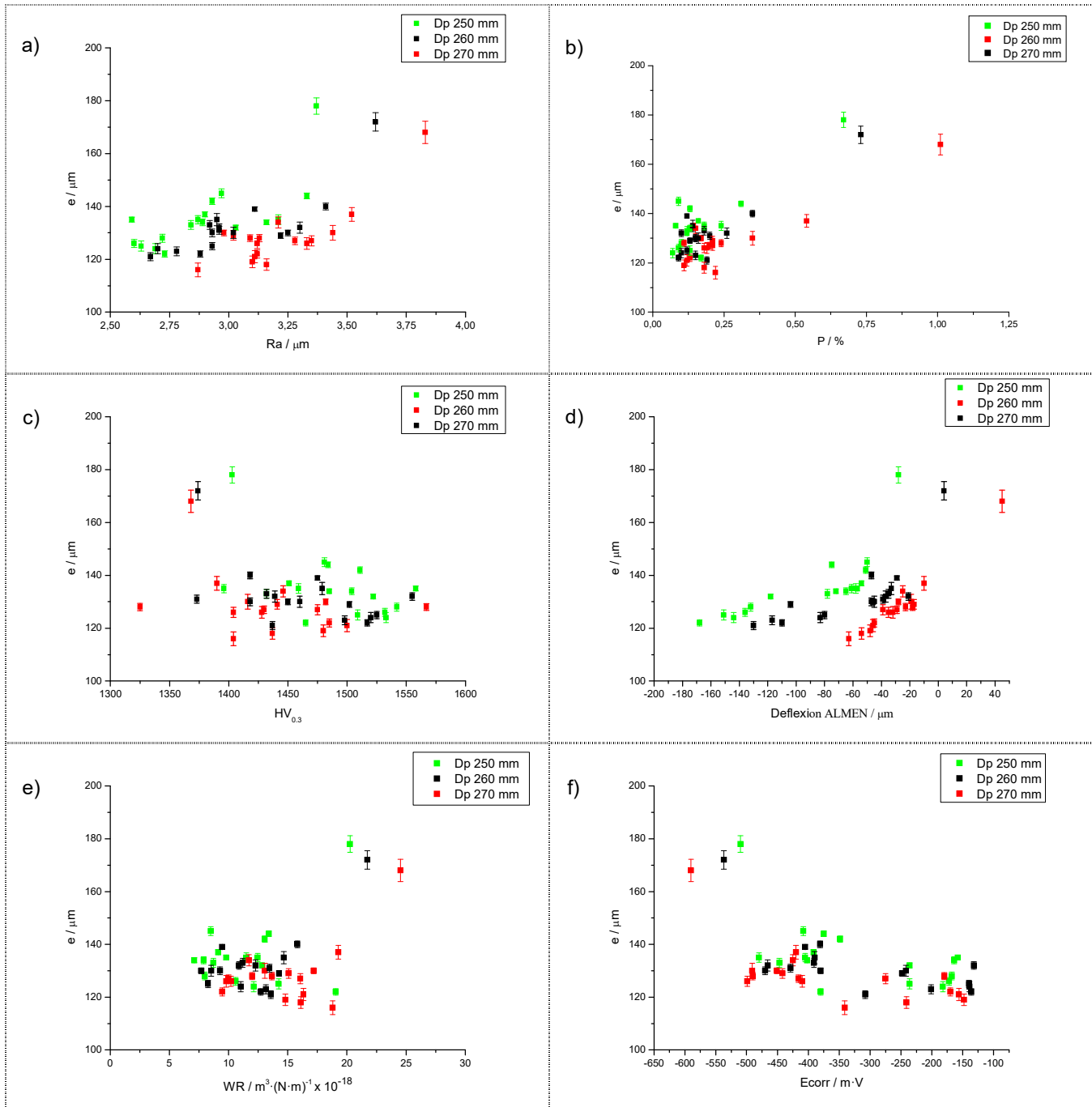


Fig.6.70: Gráficas comparativas de espesor respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

El valor máximo de espesor ($e = 178 \mu\text{m} \pm 3,1 \mu\text{m}$) se ha presentado para los recubrimientos proyectados con la receta R9: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpn y un caudal elevado de O_2 de 280 nlpn, junto a un caudal mínimo de aire de 200 nlpn (que han supuesto un FTC mínimo de 1114 nlpn), todo ello bajo una Dp mínima

de 230 mm. El valor mínimo de espesor ($e = 116 \mu\text{m} \pm 2,6 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R21: con un caudal máximo de H_2 de 666 nlpm y un caudal máximo de O_2 de 294 nlpm, junto a un caudal máximo de aire de 343 nlpm, todo ello bajo una D_p máxima de 270 mm. A la vista de los resultados, todo parecería indicar que la combinación de bajos valores de FTC y elevadas T_p daría lugar a mayores espesores de recubrimiento.

6.3.4.3. Análisis de resultados de porosidad de la pistola DJH.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo y los valores de porosidad interna de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.71 permite observar una cierta tendencia a la reducción de la porosidad con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p . Los resultados obtenidos muestran una reducción de la porosidad de los recubrimientos con el incremento conjunto de V_p y T_p , aunque con la existencia de ciertos valores límite de ambos parámetros, por encima de los cuales se invierte dicha tendencia.

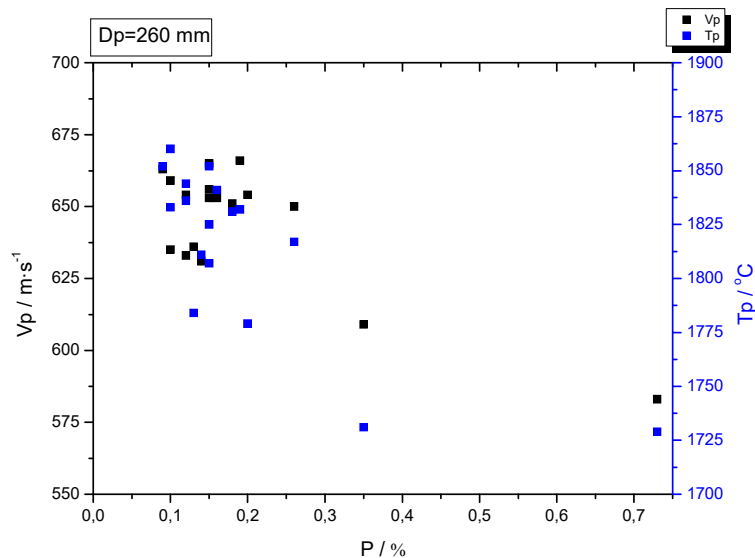


Fig.6.71: Porosidad interna de los recubrimientos DJH-2600 para una D_p constante, en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p).

En la Fig.6.72 se muestra el efecto individual de los gases de combustión en la porosidad de capa, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo del caudal de aire de combustión provoca una reducción progresiva de la porosidad, que parecería estabilizarse a medida que se alcanzan caudales de aire alrededor de 343 nlpm. El incremento del caudal de aire en la mezcla de combustión aumenta la P_{cc} y la velocidad de propulsión de

la llama, que a su vez provoca un incremento en la V_p sobre el sustrato a recubrir y la mayor compactación del material del recubrimiento.

- El incremento del caudal de O_2 produce inicialmente un incremento de la porosidad interna, para posteriormente invertir dicha tendencia al sobrepasar un determinado valor próximo a los 280 nlpm. Es decir, existe un caudal de O_2 límite a partir del cual se produce una reducción progresiva de la porosidad de capa.
- El aumento del caudal de H_2 en la mezcla de combustión provoca una reducción generalizada y progresiva de la porosidad de los recubrimientos. El incremento del H_2 quemado proporciona una mayor potencia térmica a la llama, que se traduce en un incremento de la temperatura de combustión y de los gases de combustión y, consecuentemente de la P_{cc} y de V_p y la velocidad de gases.
- El aumento del FTC implica un primer intervalo donde se observa una reducción de la porosidad, para posteriormente invertir dicha tendencia al sobrepasar un determinado valor límite de FTC comprendido entre 1240 nlpm y 1280 nlpm.

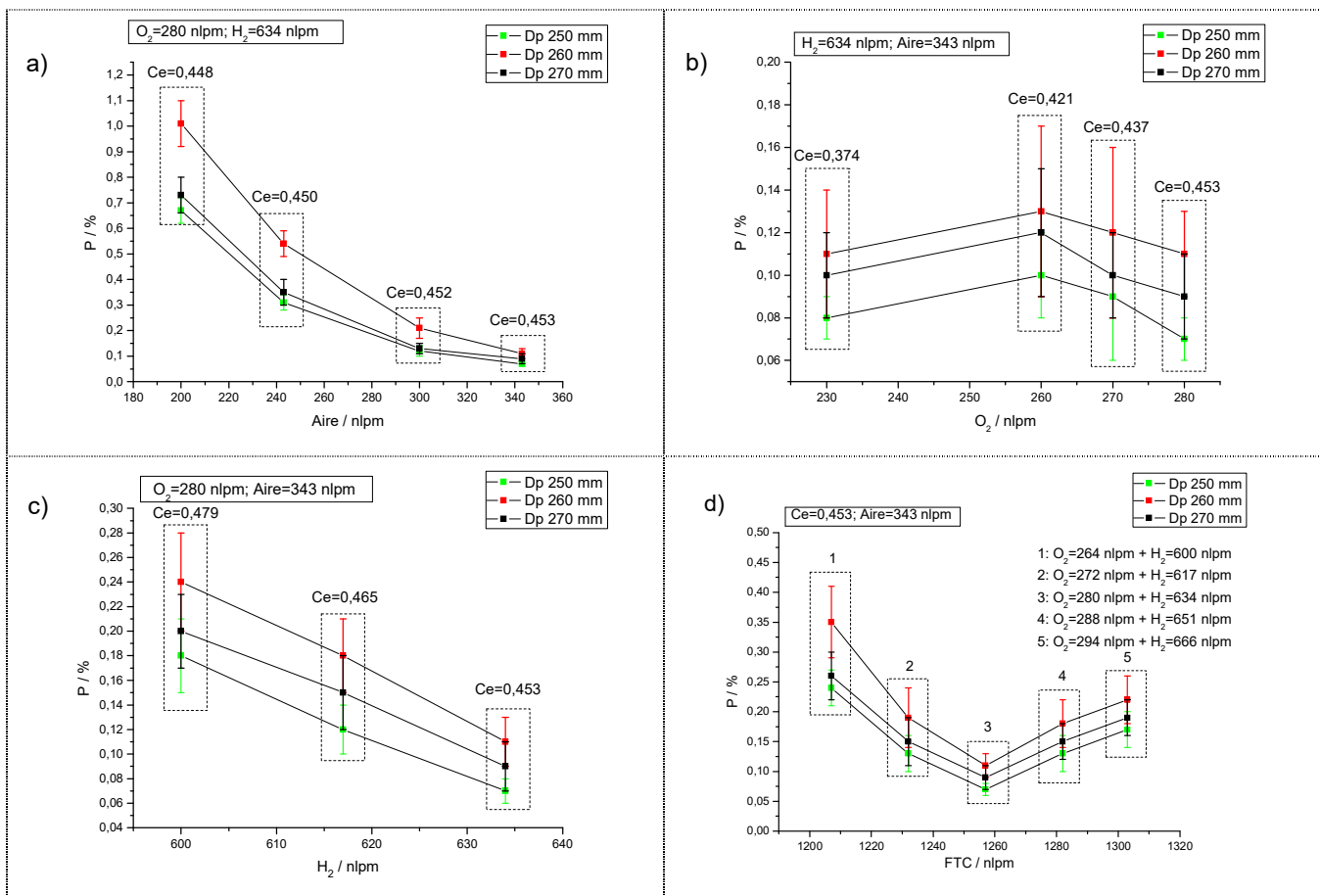


Fig.6.72: Análisis del efecto individual y conjunto de los gases de combustión en la porosidad de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600.

En la Fig.6.73 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de porosidad interna y las diferentes propiedades de los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola

DHJ-2600, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Los valores más elevados de porosidad se han presentado en aquellos recubrimientos con mayores niveles de Ra y a la inversa. A la vista de los resultados, los recubrimientos con mayor Ra presentarían los mayores niveles de porosidad interna, lo que podría explicarse en términos de menor Tp y menor Vp en el momento del impacto con el substrato.
- No se observa ninguna relación directa entre el nivel de Ra y el espesor de capa.
- Se observa una cierta tendencia al incremento de la dureza de los recubrimientos a medida que disminuye la porosidad interna, que probablemente se debería a la existencia de un mayor Tp y a una mayor compacidad del recubrimiento.
- Los valores más elevados de porosidad interna de los recubrimientos se han presentado en aquellas recetas con valores mínimos de deflexión Almen compresiva, que muy probablemente serían el reflejo de una menor Vp en el momento de impacto con el substrato.
- Se observa una cierta tendencia al incremento de la velocidad de desgaste de los recubrimientos a medida que aumenta su porosidad interna.
- Se observa una cierta tendencia al incremento del E_{corr} con la reducción de la porosidad de los recubrimientos.
- En referencia a la influencia del aumento de Dp se observa un aumento progresivo de la rugosidad, una disminución del espesor de capa, de la dureza y del nivel de deflexión Almen negativo, junto con un incremento progresivo de la porosidad interna de los recubrimientos.

El valor máximo de porosidad ($P = 1,01 \% \pm 0,01 \%$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R9: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpm y un caudal elevado de O_2 de 280 nlpm y un caudal mínimo de aire de 200 nlpm (FTC mínimo de 1114 nlpm), todo ello bajo una Dp máxima de 270 mm. El valor mínimo de porosidad ($P = 0,07 \% \pm 0,01 \%$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R5; con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpm y un caudal elevado de O_2 de 280 nlpm y un caudal máximo de aire de 343 nlpm, todo ello bajo una Dp mínima de 250 mm. A la vista de los resultados, todo parecería indicar que la combinación de elevados valores de FTC y Tp daría lugar a los mínimos niveles de porosidad interna en los recubrimientos proyectados, que serían el fruto del efecto sinérgico entre elevadas energías cinéticas y el correcto calentamiento del polvo.

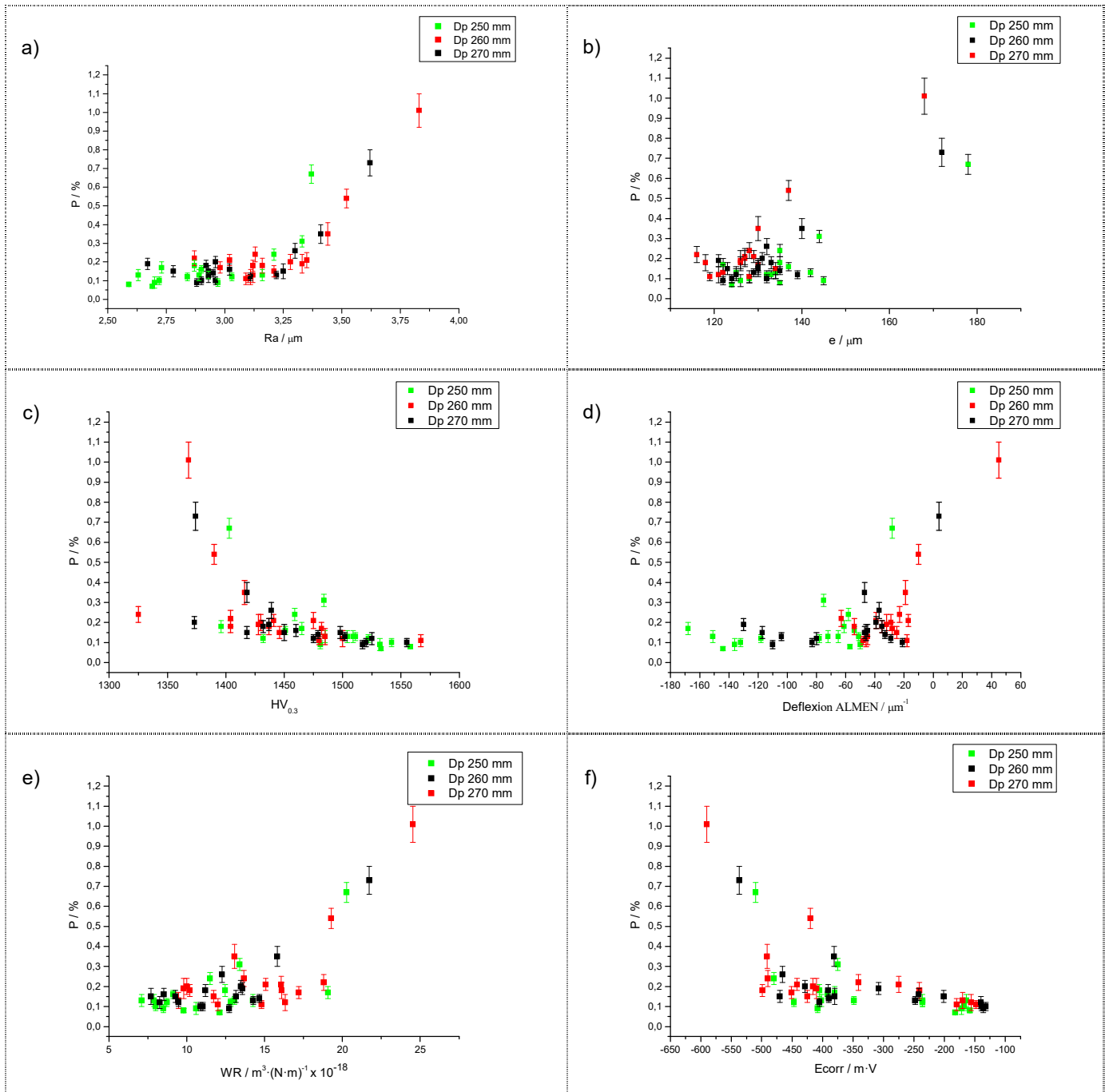


Fig.6.73: Gráficas comparativas de porosidad respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

6.3.4.4. Análisis de resultados de deflexión Almen de la pistola DJH.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de deflexión Almen de los recubrimientos presentes en la Fig.6.74, permite observar una cierta tendencia al incremento del nivel de deflexión Almen compresivo con el aumento progresivo y conjunto de V_p y T_p .

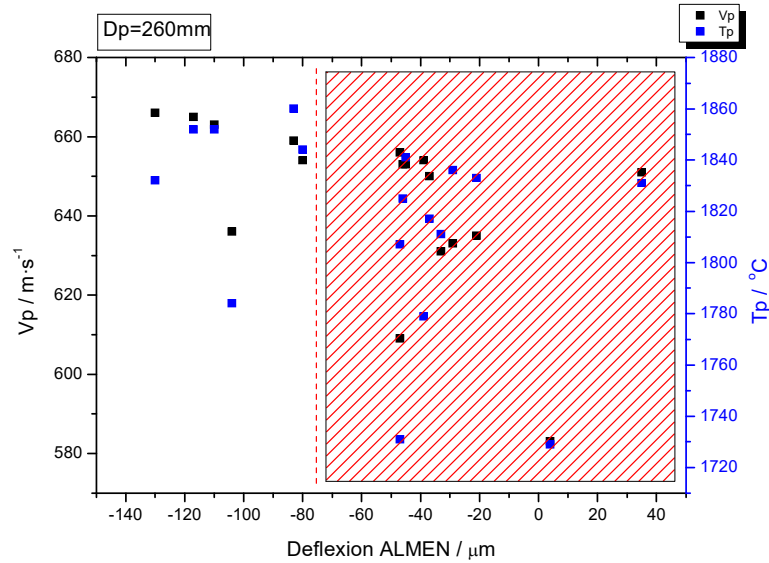


Fig.6.74: Deflexión Almen de los recubrimientos DJH-2600 para D_p constante, en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección. Detalle en color rojo de los valores de deflexión Almen fuera de norma.

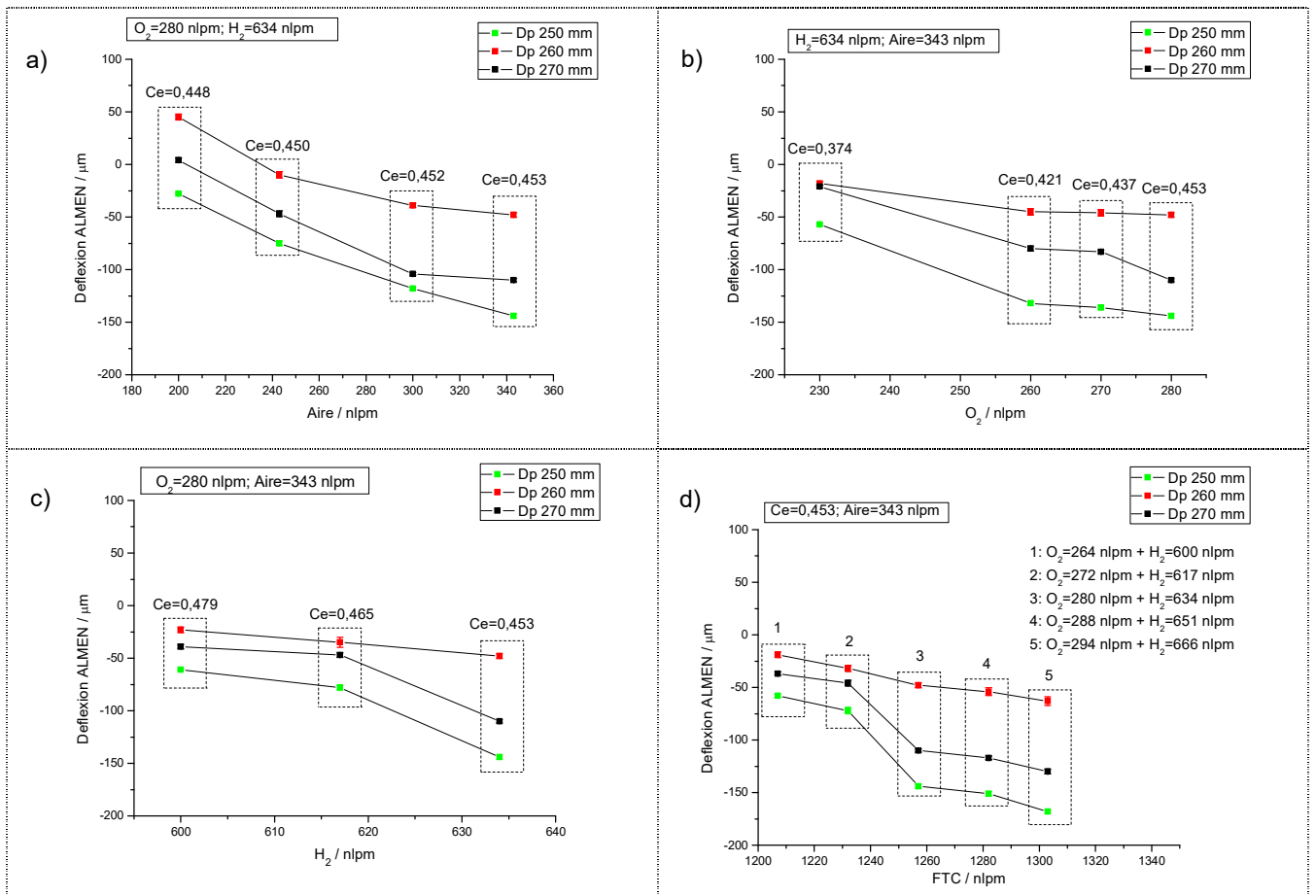


Fig.6.75: Análisis del efecto individual y conjunto de los gases de combustión, sobre los niveles de Almen de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600.

En la Fig.6.75 se muestra el efecto individual de los gases de combustión sobre la deflexión Almen de los recubrimientos, destacando los siguientes aspectos:

- El aumento progresivo del caudal de aire provoca un incremento progresivo del nivel de deflexión Almen compresivo, que parecería estabilizarse a medida que se alcanzan caudales de aire alrededor de 343 nlpm. El incremento del caudal de aire en la mezcla de combustión aumenta la Pcc y la velocidad de propulsión de la llama, que a su vez provoca un incremento en la Vp.
- Un ligero incremento del nivel de deflexión Almen compresivo al aumentar el caudal de O₂ de combustión, independientemente de la Dp utilizada.
- El aumento del caudal de H₂ en la mezcla de combustión provoca un aumento generalizado y progresivo del nivel de deflexión Almen compresivo de los recubrimientos. El incremento del H₂ quemado proporciona una mayor potencia térmica a la llama, que se traduce en un incremento de los gases de combustión y, consecuentemente de la Pcc y de la velocidad de gases y de Vp.
- Un incremento progresivo del nivel de deflexión Almen compresivo de los recubrimientos al aumentar FTC, independientemente de la Dp utilizada.

En la Fig.6.76 se muestra el análisis comparativo entre el nivel de deflexión Almen y las diferentes propiedades de los recubrimientos HVOF proyectados con la pistola DHJ-2600, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una clara tendencia a la reducción de la deflexión Almen compresiva a medida que aumenta la Ra, lo cual podría ser consecuencia de una menor Vp que compactaría menos la capa generando un menor efecto de granallado.
- Una cierta tendencia a la reducción del nivel de tensiones residuales compresivas a medida que se aumenta el espesor y la porosidad del recubrimiento. Al contrario que lo expuesto por ciertos autores [PDL03], el análisis de resultados pone de manifiesto un claro incremento progresivo del nivel de deflexión Almen compresivo al reducir el espesor, bajo Dp constante.
- No se observa una relación clara entre el nivel de deflexión Almen con la dureza y la velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- Una cierta tendencia al incremento del E_{corr} hacia valores más nobles con el incremento de la deflexión Almen compresiva. No obstante, los niveles óptimos de E_{corr} se han presentado bajo niveles medios de Almen, lo que parecería indicar un efecto perjudicial del exceso de tensiones compresivas sobre la resistencia a la corrosión.

- En referencia de la influencia del aumento de D_p se observa una disminución de la deflexión Almen compresivas con la disminución del espesor y la dureza, junto con un aumento progresivo de la rugosidad y de la porosidad.

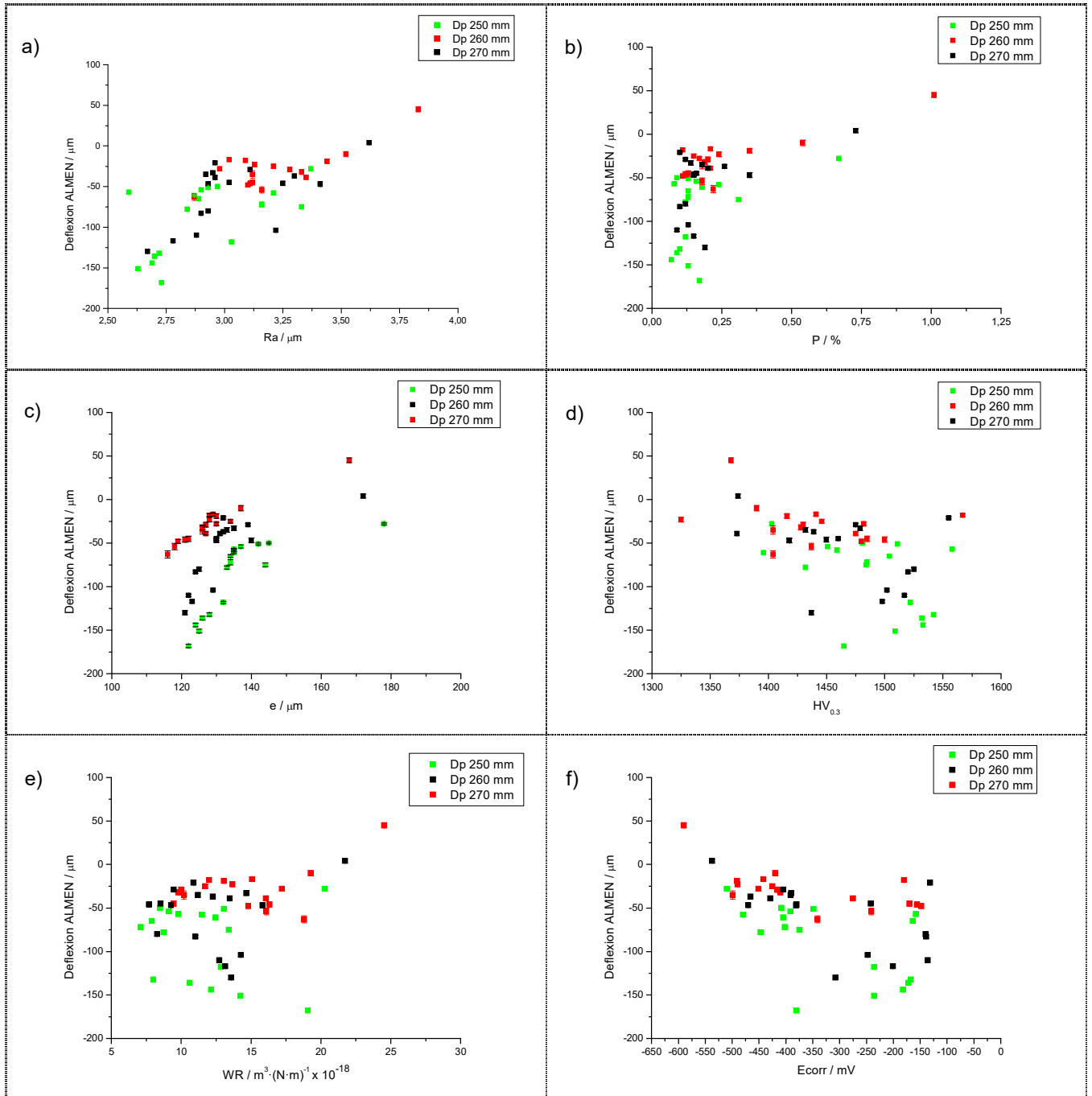


Fig.6.76: Gráficas comparativas de deflexión Almen respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

El valor máximo de deflexión Almen (Almen = $-168 \mu\text{m}$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R21: con un caudal máximo de H_2 de 666 nlpm, un caudal máximo de O_2 de 294 nlpm y un caudal máximo de aire de 343 nlpm,

bajo una D_p mínima de 250 μm . El valor mínimo de deflexión Almen (45 μm) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R9: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlp m , caudal elevado de O_2 de 280 nlp m y un caudal mínimo de aire de 200 nlp m , todo ello bajo una D_p máxima de 270 μm . A la vista de los resultados, todo parecería indicar que el FTC es un parámetro crítico que determinaría en gran medida el nivel de tensiones residuales de los recubrimientos.

6.3.4.5. Análisis de resultados de dureza de la pistola DJH.

La comparación de los valores termocinéticos determinados durante la proyección del polvo de aporte y los valores de dureza de los recubrimientos mostrados en la Fig.6.77 permite observar una cierta tendencia al aumento de la dureza de los recubrimientos a medida que se utilizan recetas que generen combinaciones elevadas de V_p y T_p .

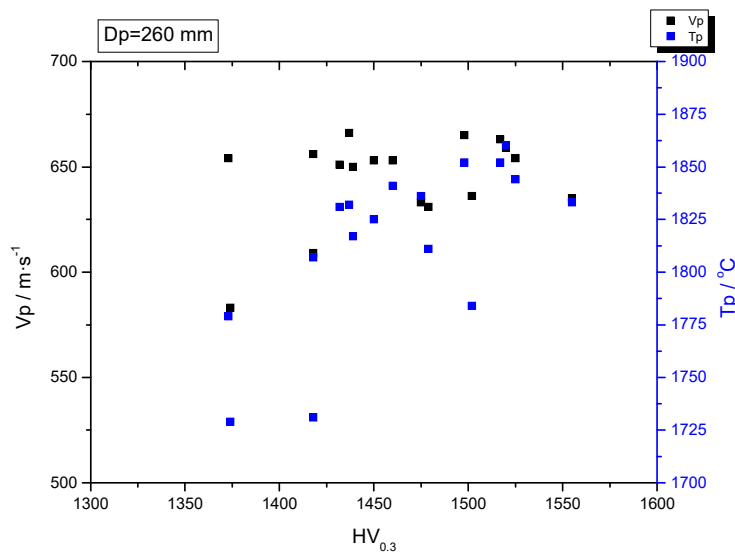


Fig.6.77: Dureza de los recubrimientos DJH-2600 para una D_p constante en función de las condiciones termocinéticas (V_p , T_p) de proyección.

En la Fig.6.78 se muestra el efecto individual de los gases de combustión sobre la dureza de capa, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de aire provoca un incremento generalizado y progresivo de la dureza, que parece estabilizarse a medida que se alcanzan caudales de aire alrededor de 343 nlp m . El incremento del caudal de aire aumenta la cantidad de O_2 presente en la combustión, pero a su vez introduce grandes cantidades de N_2 de efecto refrigerante, que a su vez provoca un incremento considerable de la velocidad de los gases de combustión. A la vista de los resultados, la utilización de caudales de aire iguales o superiores a 343 nlp m provoca un efecto refrigerante que genera una disminución de la dureza.

- El aumento del caudal de O_2 en la mezcla de combustión de naturaleza reductora provoca una reducción progresiva de la dureza de capa.
- El aumento del caudal de H_2 en la mezcla de combustión provoca un aumento generalizado y continuo de la dureza. El incremento del H_2 quemado proporciona una mayor potencia térmica que se traduce en un mayor T_p y en una mayor dureza. Dicho efecto estaría explicado por la presencia de fases de gran dureza resultantes de la descomposición de la fase carburo.
- En referencia al efecto del aumento del FTC sobre la dureza de los recubrimientos, bajo Ce y caudal de aire constantes se observa la existencia de un primer intervalo de FTC donde su incremento produce el aumento de la dureza. Una vez sobrepasado dicho intervalo de valores de FTC se invierte la tendencia al sobrepasar un determinado valor límite de FTC, comprendido entre 1250 nlpm y 1280 nlpm.

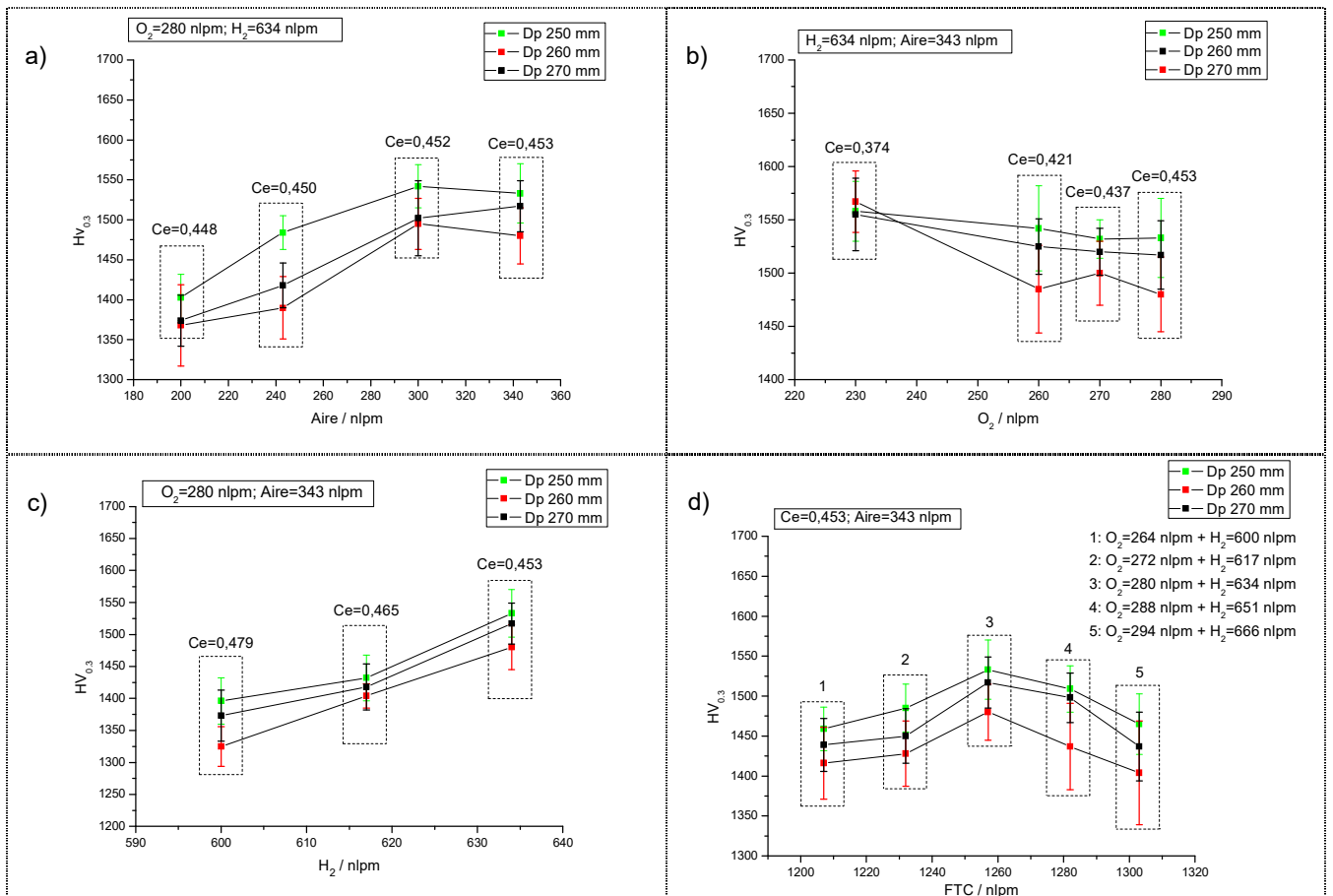


Fig.6.78: Análisis del efecto individual y conjunto de los caudales de combustión en la dureza de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600.

En la Fig.6.79 se muestra el análisis comparativo entre la dureza de los recubrimientos y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos HVOF proyectados

con la pistola DHJ-2600, que se presenta en forma de 6 gráficas comparativas. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia clara a la disminución de la dureza a medida que aumenta la Ra de los recubrimientos.
- Una disminución de la dureza de capa a medida que se incrementa la porosidad.
- No se observa ninguna relación directa entre la dureza y el espesor de los recubrimientos. Los valores de dureza más elevados se han presentado para valores medios de espesor.
- Una cierta tendencia al aumento de la dureza a medida que aumenta el nivel de deflexión Almen compresivo presente en los recubrimientos. El incremento del nivel de tensiones residuales compresivas en los recubrimientos produciría un incremento de su dureza.
- Una reducción progresiva de la velocidad de desgaste de los recubrimientos con el incremento de su dureza, a pesar de que los valores mínimos de velocidad de desgaste no se han presentado bajo valores máximos de dureza. Así pues, a pesar de que el incremento de dureza es positivo para la resistencia al desgaste de los recubrimientos, a partir de una dureza límite se produce el efecto contrario.
- Una clara tendencia al incremento conjunto de la dureza y del E_{corr} hacia valores más nobles de los recubrimientos. Los valores más elevados (catódicos) de potencial de corrosión se han obtenido en aquellos recubrimientos con máxima dureza.
- Respecto al efecto del aumento de la distancia de proyección (D_p), el análisis de resultados ha mostrado una disminución de la dureza, del espesor y del nivel de deflexión Almen a compresión, junto con un aumento progresivo de la rugosidad superficial y de la porosidad interna.

El valor máximo de dureza ($HV_{0.3} = 1567 \pm 29$) se ha obtenidos en los recubrimientos proyectados con la receta R8: con un caudal elevado de H_2 de 634 nlpm, un caudal mínimo de O_2 de 230 nlpm y un caudal máximo de aire de 343 nlpm, para una D_p máxima de 270 mm.

El valor mínimo de dureza de capa ($HV_{0.3} = 1325 \pm 31$) se ha obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R6: con un caudal mínimo de H_2 de 600 nlpm, un caudal elevado de O_2 de 280 nlpm y un caudal máximo de aire de 343 nlpm, para una D_p máxima de de 270 mm.

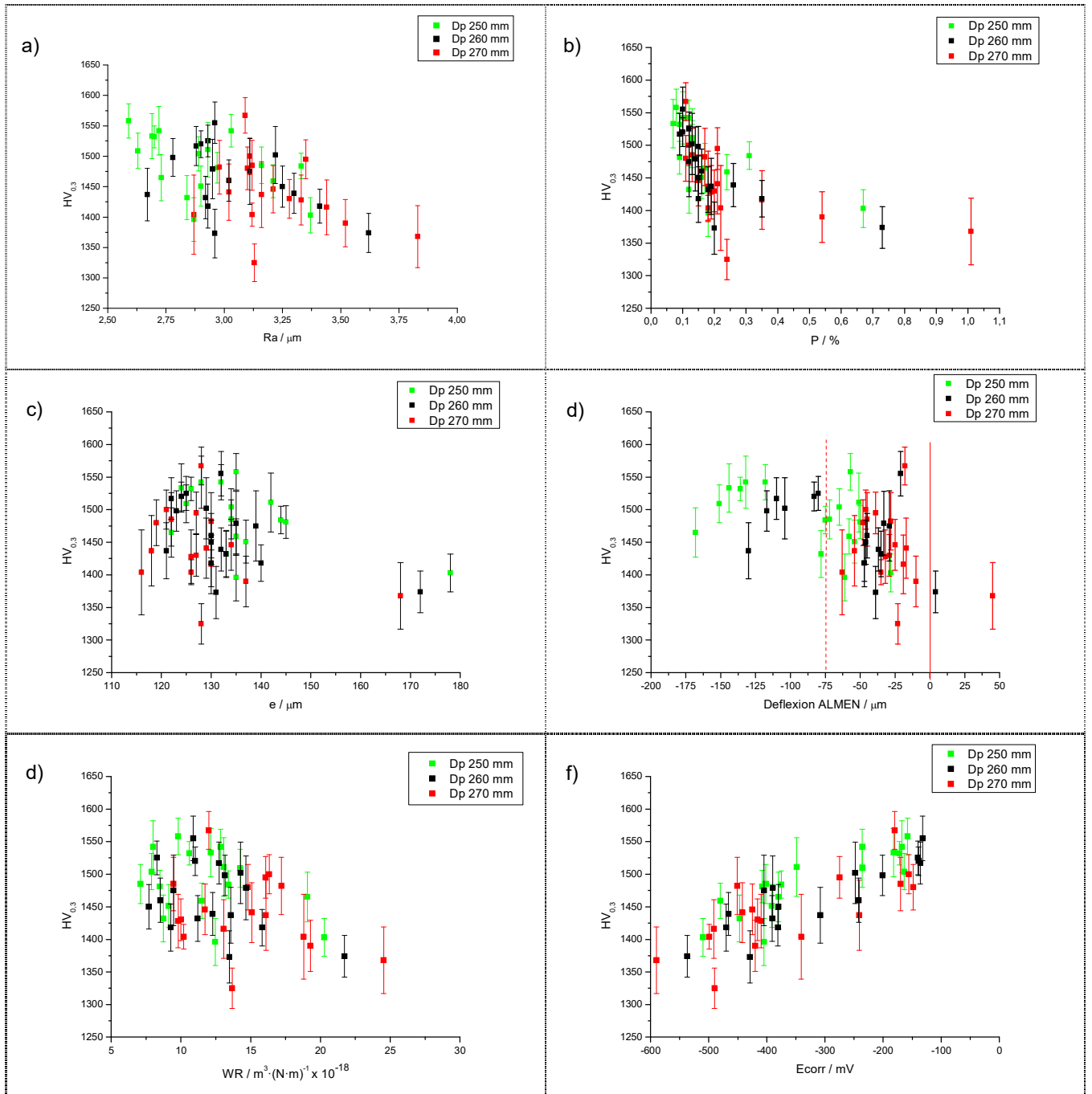


Fig.6.79: Gráficas comparativas de dureza respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

6.3.4.6. Análisis de resultados de corrosión de la pistola DJH.

La comparación entre los valores termocinéticos experimentados por el polvo de aporte durante su proyección térmica y los valores de E_{corr} obtenidos en los recubrimientos generados, no permite observar ninguna relación directa entre ellos (Fig.6.80). No obstante, los valores más nobles (catódicos) de E_{corr} se han presentado bajo combinaciones de elevadas V_p y T_p .

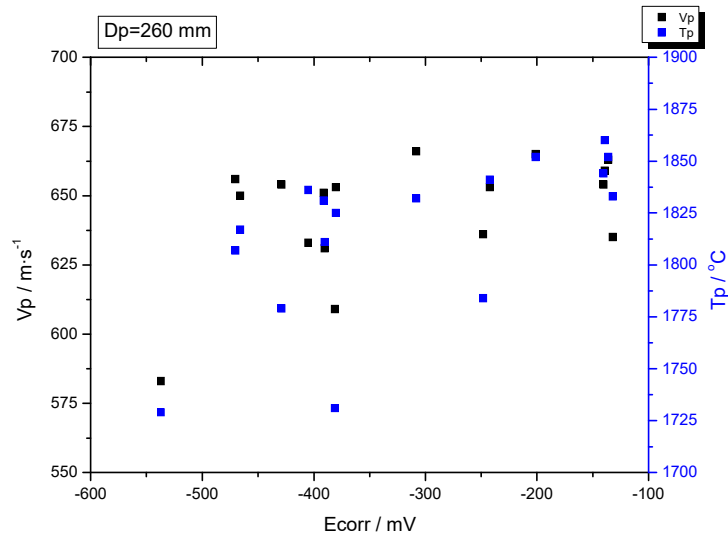


Fig.6.80: E_{corr} de los recubrimientos DJH-2600 en función de las condiciones termocinéticas de proyección (V_p , T_p), bajo una D_p constante de 260mm.

En la Fig.6.81 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y H_2 , así como del incremento del FTC bajo C_e constante, sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos con la pistola DJH-2600. El análisis de las gráficas mostradas en la Fig.6.81 ha permitido destacar los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de aire provoca una reducción progresiva y generalizada del E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos), que parecería estabilizarse a medida que se alcanzan valores de caudal próximos a los de 343 nlpm. A la vista de los resultados, la utilización de caudales de aire superiores a 343 nlpm no aseguraría el incremento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.
- No se observa un efecto claro del caudal de H_2 sobre el E_{corr} de los recubrimientos generados. No obstante, al sobrepasar un caudal de H_2 de 617 nlpm se produce un aumento brusco del E_{corr} de los recubrimientos hacia valores más anódicos.
- En referencia al FTC, se observa un primer intervalo de valores donde el incremento del FTC produce una disminución del E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos), para posteriormente invertir dicha tendencia al sobrepasar un determinado valor de FTC comprendido entre los 1230 nlpm y 1260 nlpm. Todo parece indicar que, para un determinado C_e , existe un valor límite de FTC por encima del cual se produce la pérdida progresiva de resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

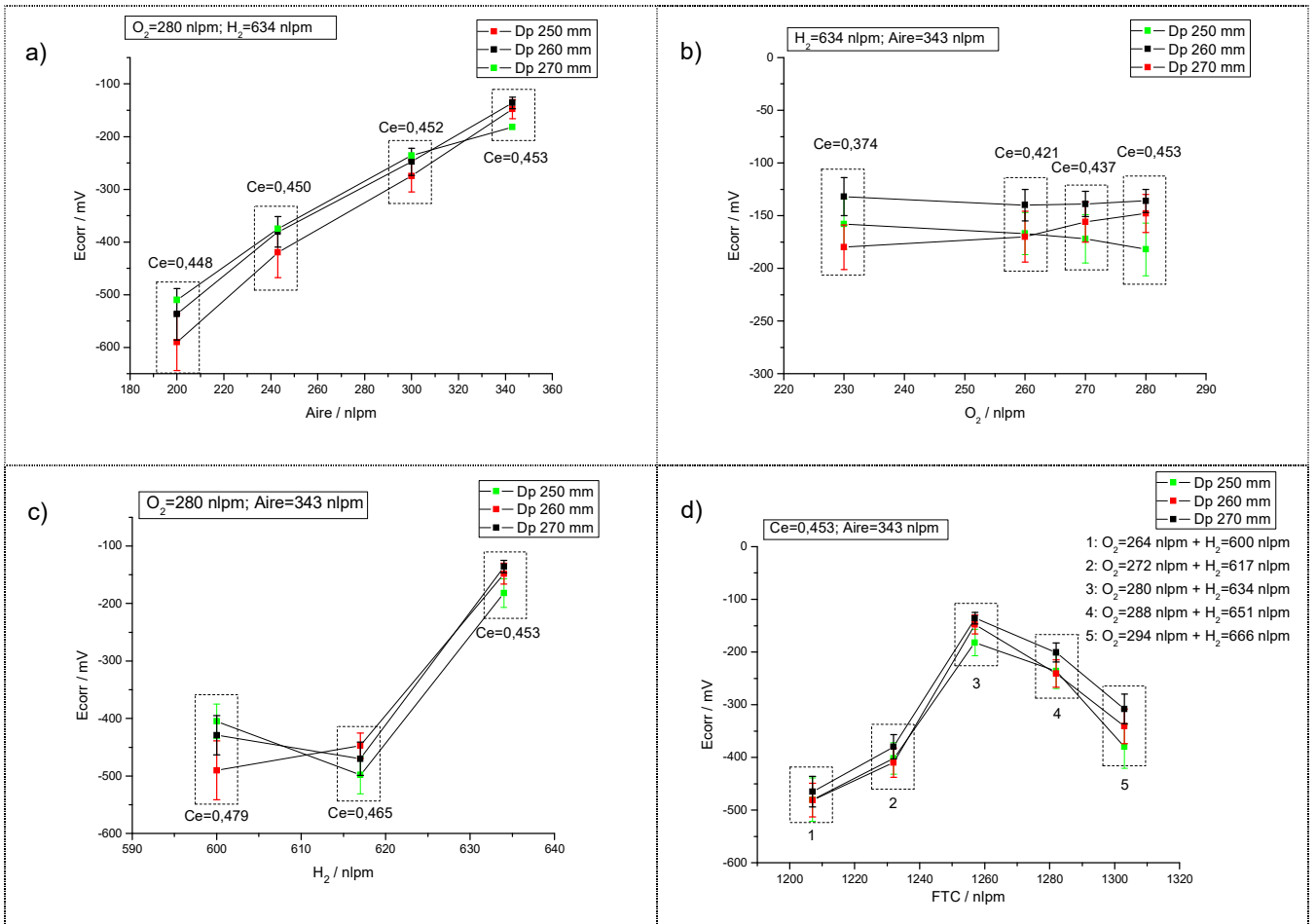


Fig.6.81: Análisis del efecto individual y conjunto de los gases de combustión en el E_{corr} de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

En la Fig.6.82 se muestra el análisis comparativo entre el E_{corr} y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF DJH2600, cuyas gráficas han permitido destacar los siguientes aspectos:

- Se observa una cierta tendencia a la reducción E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos) con el aumento de la Ra superficial. Los valores mínimos de E_{corr} se han presentado para valores de Ra inferiores a $3.25 \mu m$. Los valores mínimos de E_{corr} se han mostrado bajo Dp intermedias de 260 mm.
- No se observa una tendencia clara entre E_{corr} , porosidad y el espesor de capa de los recubrimientos.
- Una cierta tendencia al incremento del E_{corr} hacia valores más anódicos con el incremento del nivel de deflexión Almen compresivo de los recubrimientos generados.
- Un incremento conjunto y progresivo del E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos) con la dureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos generados.

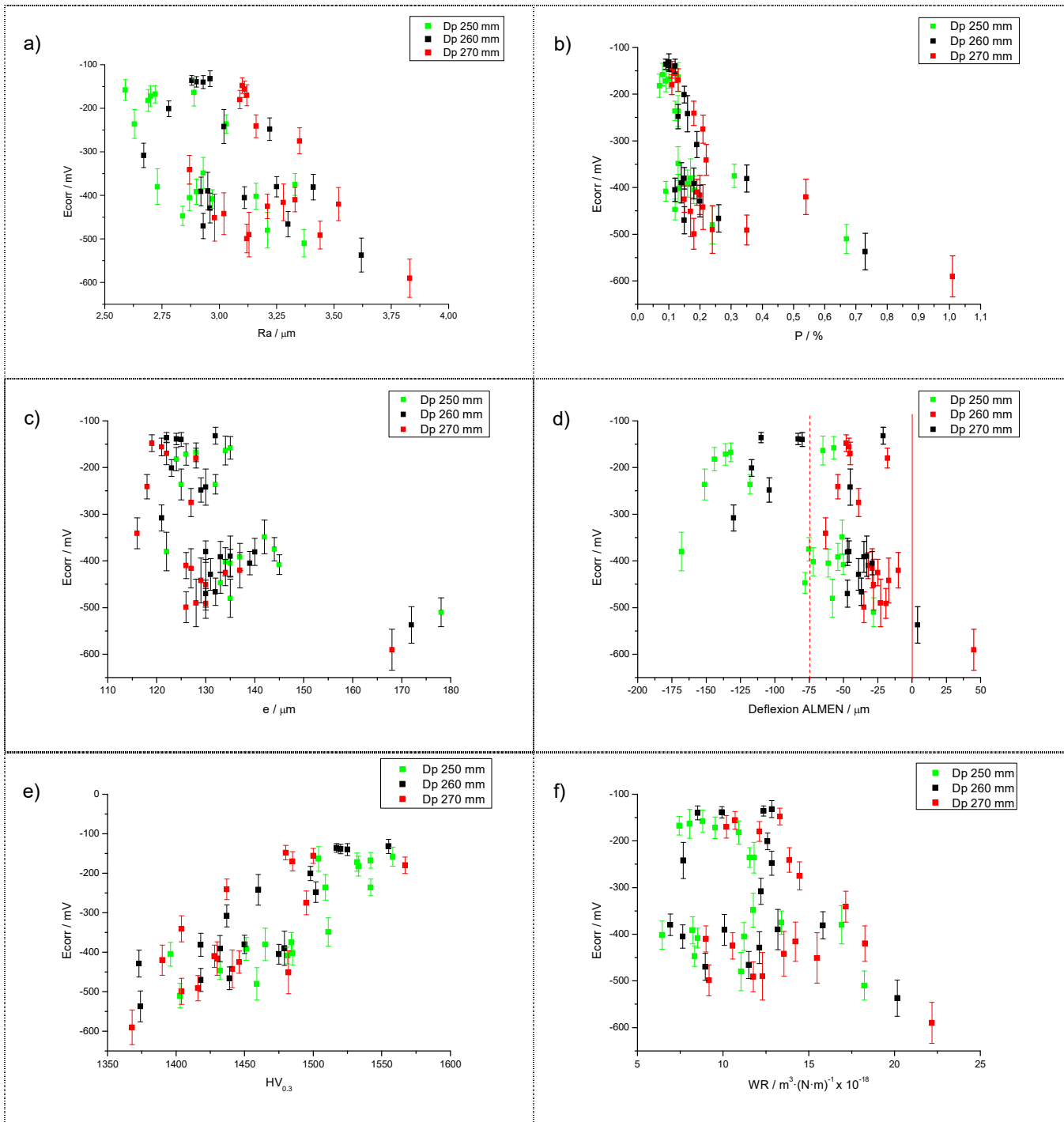


Fig.6.82: Gráficas comparativas de E_{corr} respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

6.3.4.7. Análisis de resultados de desgaste de la pistola DJH.

La comparación entre valores termocinéticos experimentados por el polvo de aporte y los niveles de velocidad de desgaste de los recubrimientos (WR) presentes en la Fig.6.83, permite observar una cierta tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste con el incremento conjunto de V_p y T_p .

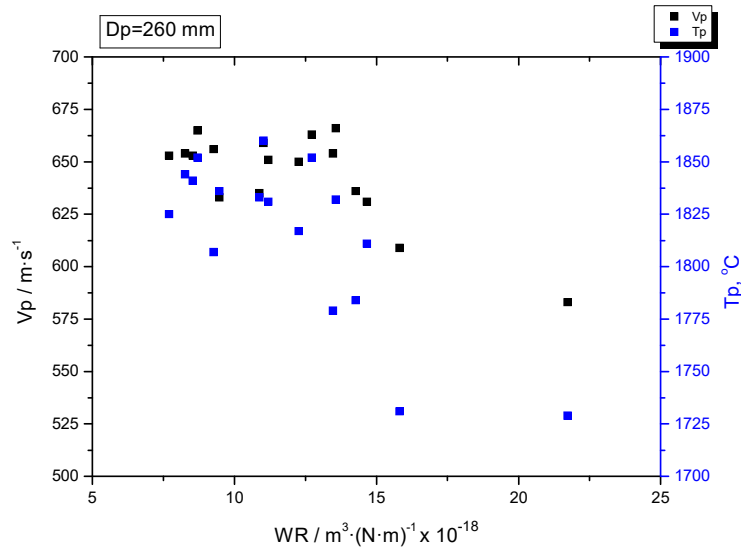


Fig.6.83: Velocidad de desgaste de los recubrimientos DJH-2600 en función de las condiciones termocinéticas de proyección (V_p , T_p) bajo una D_p constante de 260mm.

En la Fig.6.84 se muestra el efecto de los caudales de O_2 y H_2 , así como del incremento del FTC bajo C_e constante, sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- El aumento del caudal de aire provoca una reducción progresiva y generalizada de la velocidad de desgaste, que parecería estabilizarse a medida que se alcanzan valores de caudal próximos a los de 343 nlpm.
- El incremento del caudal de O_2 de hasta los 260 nlpm provoca una reducción progresiva de la velocidad de desgaste, cuya tendencia se invierte en el intervalo de caudales comprendido entre 260 nlpm y 270 nlpm. Dicho intervalo de inflexión se correspondería con el punto de máxima temperatura de la llama, que según diferentes autores estaría situado en valores estequiométricos próximos a $C_e \approx 0,43$ [Gao07, Hew72, Hew723, Kla08, Nin05, Ram08, Rus07].
- El incremento del caudal de H_2 hasta valores de 617 nlpm reduce de forma progresiva la velocidad de desgaste de los recubrimientos. El incremento de H_2 quemado proporciona una mayor potencia térmica a la llama, que se traduce generalmente en un mayor calentamiento del material proyectado y en una mayor dureza de los recubrimientos. No obstante, dicha tendencia se invierte al sobrepasar el caudal de 617 nlpm, a partir del cual se produce un incremento brusco de la velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- El incremento del FTC produce la reducción de la velocidad de desgaste, para posteriormente invertir dicha tendencia al sobrepasar un determinado valor de

FTC comprendido entre los 1230 nlpm y los 1260 nlpm. Todo parece indicar que para un determinado C_e , existe un valor límite de FTC por encima del cual se produce la reducción de la resistencia al desgaste.

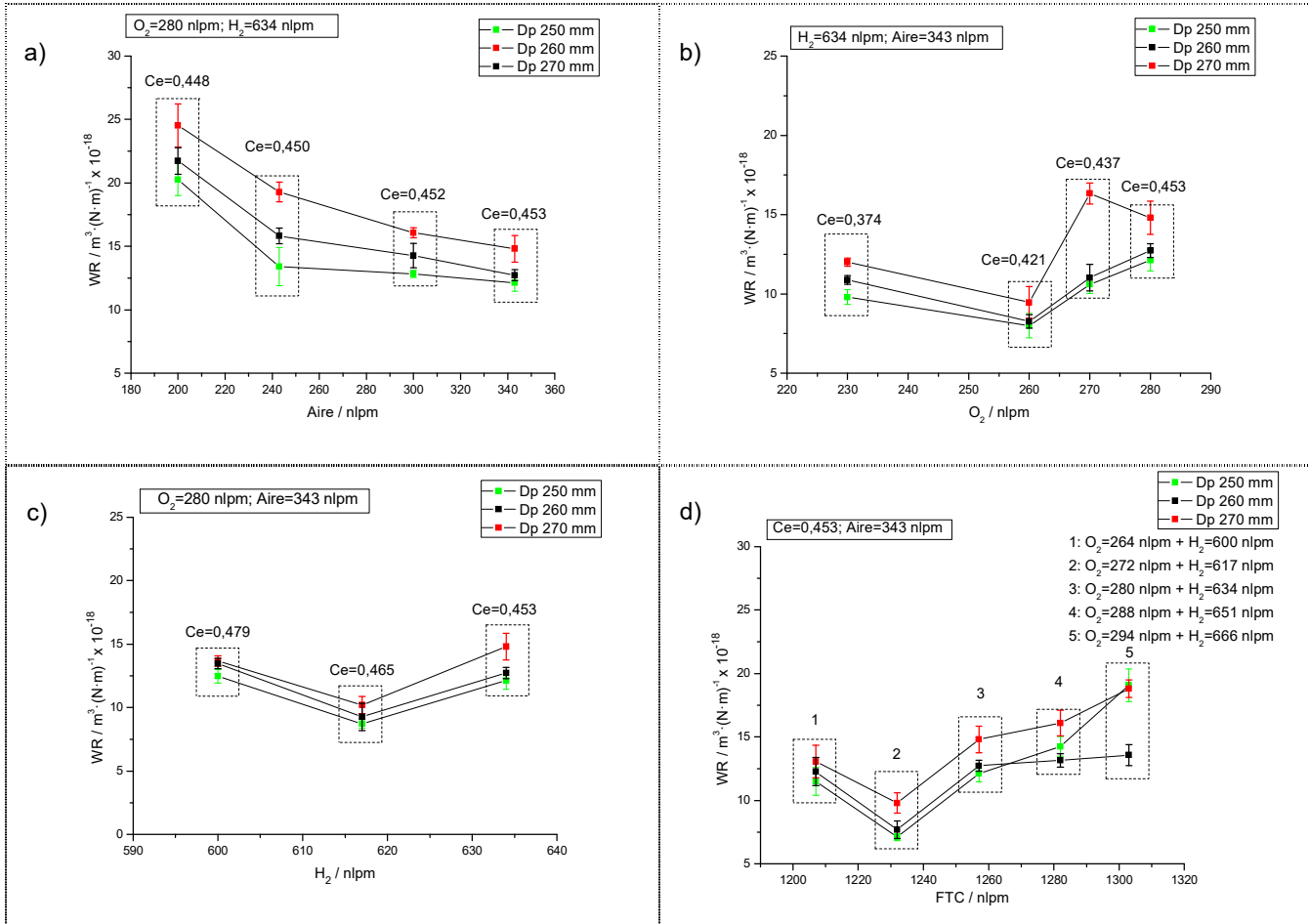


Fig.6.84: Análisis del efecto individual y conjunto de los gases de combustión sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

En la Fig.6.85 se muestra el análisis comparativo entre la resistencia al desgaste y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola HVOF DJH2600. El análisis de estas gráficas permite destacar los siguientes aspectos:

- Una reducción de la velocidad de desgaste al aumentar la Ra.
- Una tendencia clara a la disminución de la velocidad de desgaste a medida que aumenta la porosidad interna de capa.
- No se observa una relación directa entre velocidad de desgaste y el espesor.
- No se observa una relación directa entre el E_{corr} y la velocidad de desgaste. No obstante, los valores más elevados de velocidad de desgaste se han obtenido en aquellos recubrimientos con valores de E_{corr} más anódicos.

- Una tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste con el aumento del nivel de deflexión Almen a compresión y con el incremento de la dureza.

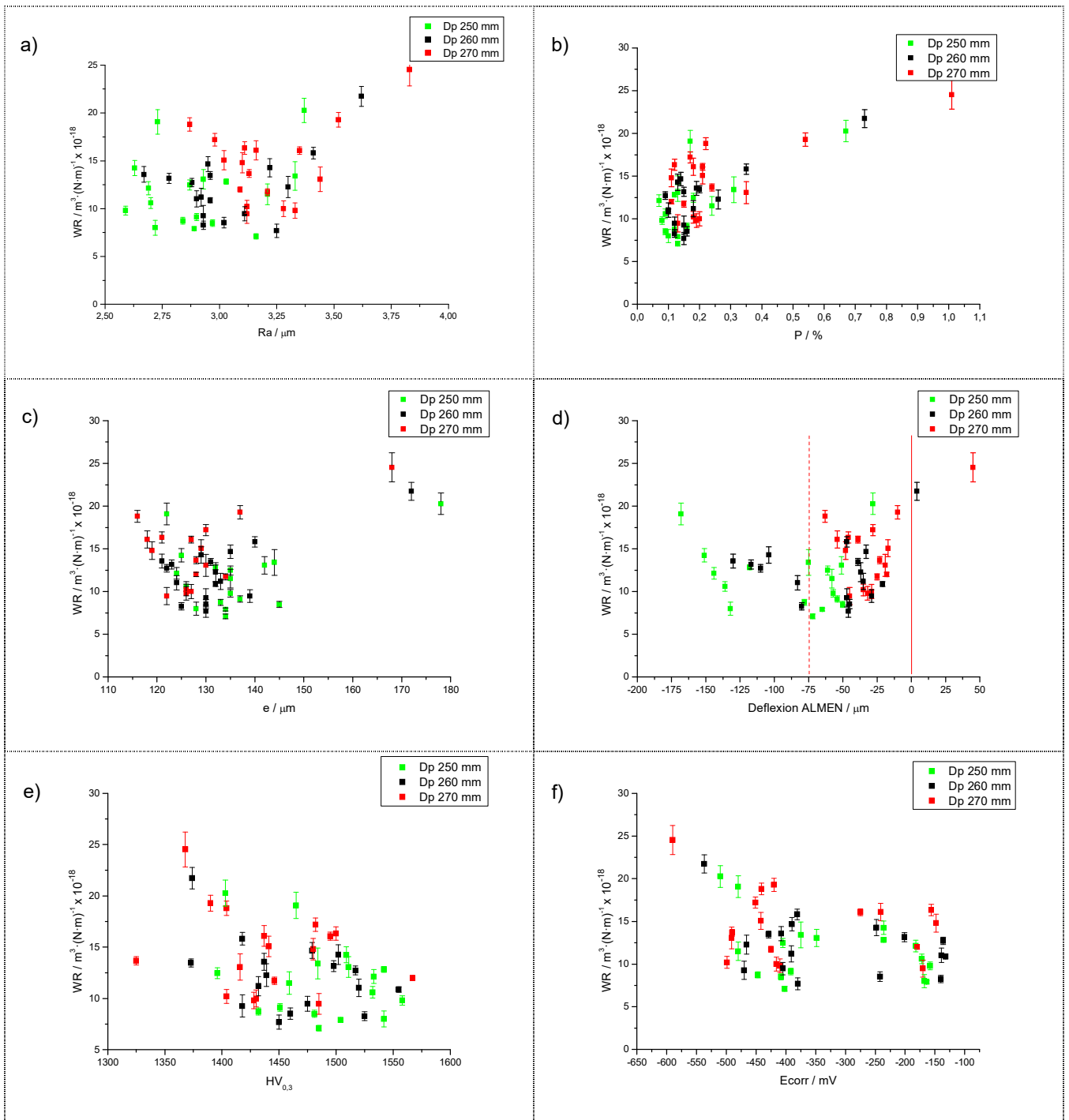


Fig.6.85: Gráficas comparativas de velocidad de desgaste respecto a las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

Los valores máximos de velocidad de desgaste ($WR=24,53 \pm 1,703 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R9: con un caudal elevado

de H₂ de 634 nlpm y un caudal elevado de O₂ de 280 nlpm, junto a un caudal mínimo de aire de 200 nlpm y una Dp máxima de 270 mm. Los valores mínimos de velocidad de desgaste ($WR=7,10 \pm 0,278 \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$) se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la receta R34: con un caudal medio de H₂ de 617 nlpm, un caudal medio de O₂ de 272 nlpm, junto a un caudal máximo de aire de 343 nlpm y una Dp mínima de 250 mm.

Tras el análisis de los valores de velocidad de desgaste obtenidos por los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 se ha procedido a realizar un análisis mediante microscopia SEM de los canales de desgaste, a fin de determinar los mecanismos de desgaste y las diferencias de comportamiento entre los diferentes recubrimientos. A continuación, se presenta el análisis de los mecanismos de desgaste presentes en aquellos recubrimientos que han mostrado peor resistencia al desgaste (R8 y R9) y en el recubrimiento que ha mostrado una mejor resistencia al desgaste (R5).

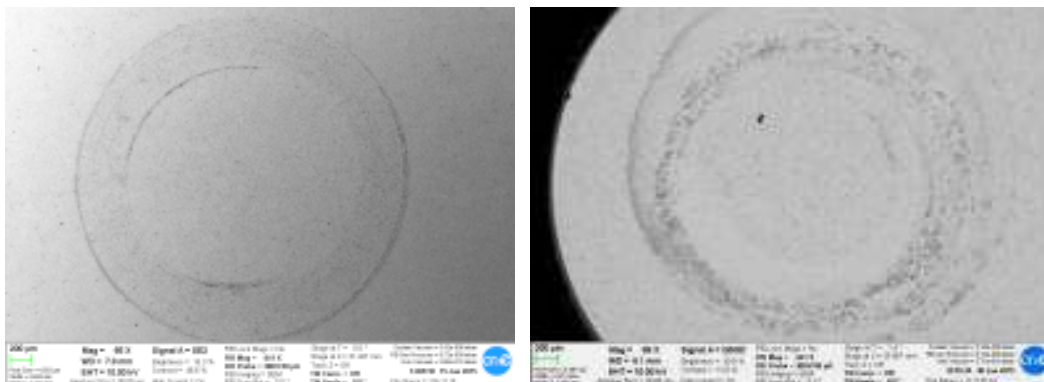


Fig.6.86: Macrografías SEM del canal de desgaste de la muestras proyectadas con las recetas R9 a x68 (izquierda) y R5 a x69 (derecha).

El análisis de los canales de desgaste mediante SEM a pocos aumentos ha mostrado una superficie relativamente sometida a la acción de fenómenos de abrasión, con un aspecto liso y bastante uniforme (Fig.6.86), tal y como han documentado otros autores [PVJ09]. Se ha observado la presencia de finos surcos o marcas de arado por abrasión sobre la superficie del canal de desgaste, con una orientación paralela a la dirección de deslizamiento del pin y con presencia de pequeñas rebabas de deformación plástica en los perímetros/vértices longitudinales de las estrías de desgaste [BBM14, PVL09]. Asimismo, también se ha observado la presencia de cierta acumulación de material de desgaste en ambas zonas perimetrales del canal de desgaste, interior y exterior.

A continuación, se presentan los principales aspectos detectados sobre los canales de desgaste de las muestras proyectadas con las recetas R8 y R9:

- La presencia de cierto grado de extrusión de la fase matriz, aunque limitada al espacio libre existente entre carburos contiguos (Fig.6.87). La extrusión se ha mostrado en forma de surcos o marcas de arado de pequeñas dimensiones, que han horadado la matriz en aquellas zonas con menor presencia de carburos y/o mayor distancia entre ellos, arrancando consecuentemente pequeñas porciones de fase matriz metálica.
- Las micrografías mostradas en la Fig.6.88 muestran un cierto nivel de oxidación en el recubrimiento en forma de inclusiones y pieles de óxido, así como de poros presuntamente gaseosos de geometría globular [DKS04]. Ambos aspectos serían el reflejo del alto grado de fusión alcanzado por el material proyectado y de su elevada reactividad con la atmósfera de proyección. La reducida V_p bajo el uso de estas recetas de proyección impediría la fractura y posterior disolución de las pieles de óxido, además de proporcionar un grado de densificación de capa insuficiente como para cerrar/compactar los poros gaseosos presentes en el recubrimiento.

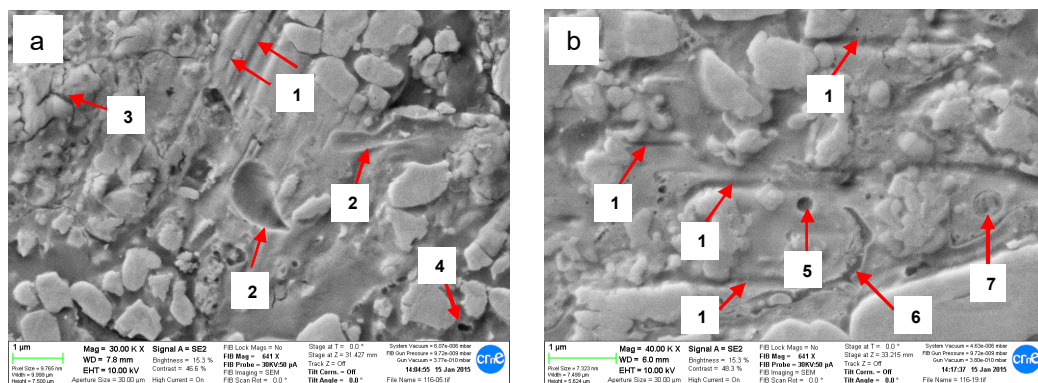


Fig.6.87: Micrografía SEM del interior del canal de desgaste de la muestra R9: 1) Marcas de arado, 2) Marcas de rallado “scratch”, 3) Micro fisuración de carburos, 4) Desprendimiento de carburos “pull-out”, 5) Poro gaseoso esférico, 6) Piel de óxido, 7) Inclusión de óxido.

- Se ha observado el desprendimiento individual de partículas de WC (Fig.6.88), conocido a nivel científico como arrancamiento de carburos o “pull-out” [DKS04]. Este mecanismo, que aparece como respuesta de la falta de adherencia entre la fase carburo y la fase matriz colindante, es un precursor o iniciador de la acción del posterior mecanismo de desgaste abrasivo por terceros cuerpos. La evaluación SEM indicaría una incidencia preferencial del “pull-out” en los carburos de menor tamaño.

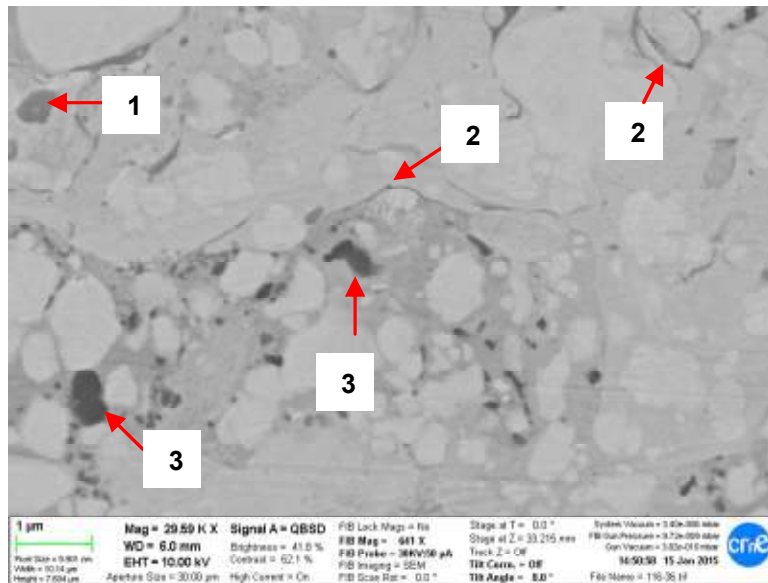


Fig.6.88: Micrografía SEM del interior del canal de desgaste de la muestra R9: 1) Inclusiones de óxido, 2) Pieles de óxido, 3) Desprendimiento de carburos (pull-out).

- Se ha detectado fisuración y fractura de partículas de refuerzo de WC, que se ha observado preferentemente en las partículas de mayor tamaño, que potenciaría la acción de mecanismos de desgaste abrasivo por terceros cuerpos (Fig.6.89). Durante la abrasión, las tensiones de desgaste a nivel local pueden ser muy elevadas llegando a sobrepasar el límite de fractura de los carburos WC [BBV08, EBS11], especialmente en los vértices de las partículas de carburo, lo que conduce a su progresiva fractura y/o fragmentación y al desprendimiento consecuente de astillas y fragmentos [EBS13, PLV04, PVJ09]. La generación de estos fragmentos y su atrapamiento posterior entre las dos superficies en movimiento relativo (pin y recubrimiento) provocaría la abrasión selectiva de la fase matriz mediante la acción de mecanismos de desgaste por arado, aumentando drásticamente la cantidad de material desgastado [PVL04, EBS13].
- Se ha detectado la presencia de acumulaciones puntuales de residuos de tonalidad oscura en ciertas zonas superficiales de la superficie interior del canal de desgaste, más concretamente en el interior de agujeros, surcos, marcas de arado, hendiduras y zonas de desprendimiento de capa, tal y como describen algunos estudios científicos [EBS13, GDM06, GDN05, SAI04]. El análisis SEM-EDX ha evidenciado la presencia de grandes cantidades de O y W en su composición, que se corresponderían a WO_3 [BBB12, BBB14, MGC14, SAI04, WXC13].

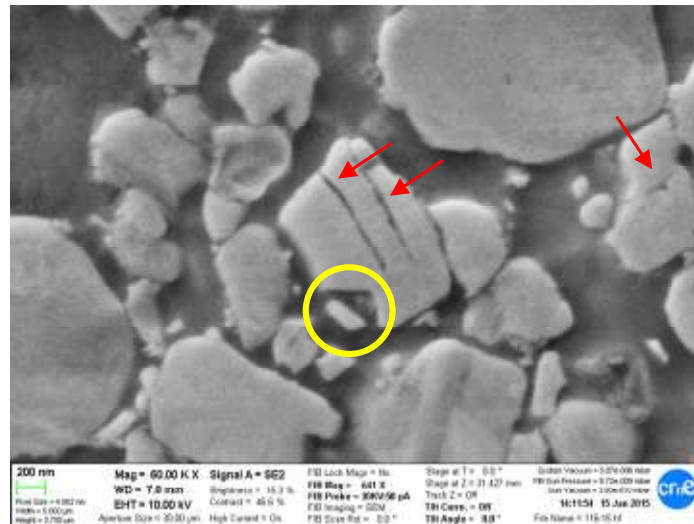


Fig.6.89: Micrografía SEM del interior del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R9, con detalle de la presencia de fisuras en los carburos de refuerzo (Rojo).

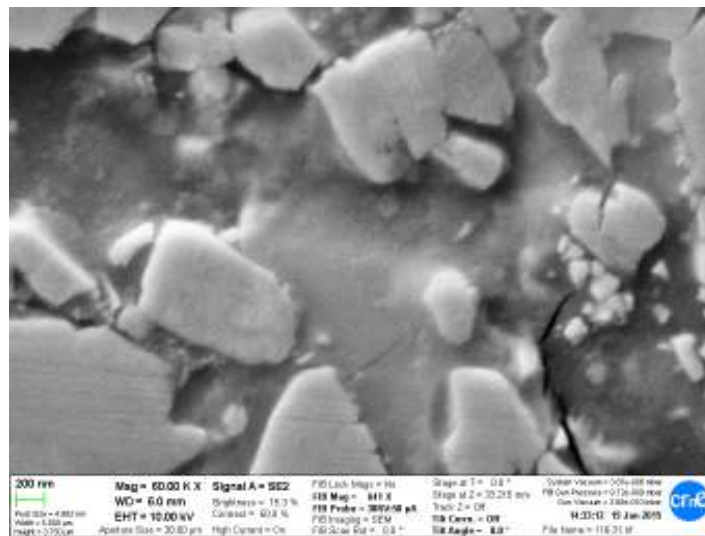


Fig.6.90: Microfisuración en fase matriz, fractura de carburos y presencia de fragmentos de carburo (muestra R9).

- Se han observado múltiples indicios de microfisuración sobre la superficie del canal de desgaste, tanto resiguiendo los bordes de las partículas de WC como sobre las acumulaciones de óxido WO_3 . Dichas microfisuras muestran una orientación preferencial perpendicular a la dirección de deslizamiento, llegando a crear agrupaciones de grietas entrecruzadas en disposición en forma de malla [WXC13]. A pesar de que ciertos estudios sugieren la posibilidad de la generación de grietas superficiales y/o subsuperficiales a través de mecanismos de indentación como la fractura tipo “Palmqvist” [GGe06], la forma y disposición de las grietas observadas sugieren que han sido formadas por mecanismos de fatiga superficial y subsuperficial como resultado de la acción cíclica de las

tensiones de deslizamiento [BBB14, PVL06]. El inicio y el final de las grietas se encuentra preferentemente en la fase matriz (Fig.6.90). La propagación suele realizarse a través de la matriz y de las zonas más oscuras de fase (W,Cr)₂C y WO₃, tal y como apuntan ciertos autores [BBB14, MGC14]. La presencia de un alto grado de fisuración en la fase matriz reflejaría su baja tenacidad, como causa de su mayor afectación térmica y consecuente disolución y a un mayor carácter nanocrystalino, tal y como afirman otros autores [MGC14, QFD03, XZL13].

- Se han detectado zonas con presencia de desprendimiento de capa (Fig.6.91), que serían el resultado final de la propagación de las grietas formadas por la acción progresiva de mecanismos de microfisuración por fatiga [BBM14]. La acción repetitiva de deslizamiento del pin sobre el recubrimiento produce la acción de cargas cíclicas a fatiga, que promovería la generación, crecimiento y propagación de grietas superficiales y subsuperficiales en el recubrimiento hasta provocar la rotura y desprendimiento de pequeñas secciones del mismo [BBM14, EBS13, PVL06, MGC14].

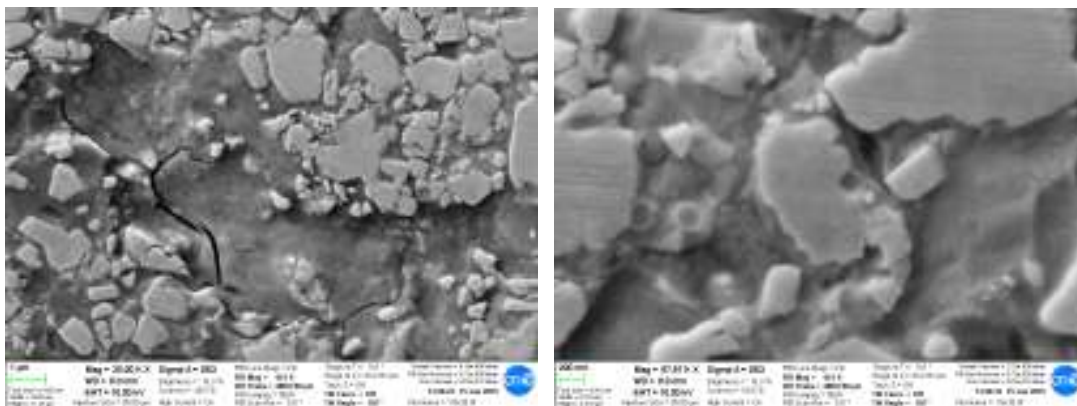


Fig.6.91: Micrografías SEM de la muestra R9: a) Zonas de desprendimiento del recubrimiento, b) Fractura de las aristas de los carburos y presencia de inclusiones de óxido.

- Las tensiones de cizalla y de arado generadas durante el deslizamiento del pin sobre la superficie del canal de desgaste pueden llegar a provocar el desplazamiento de las partículas de WC (Fig.6.92), cuyo movimiento provoca la extrusión de la fase matriz hacia la superficie del canal de desgaste [PVJ09]. La extrusión preferencial de la fase matriz provoca la pérdida de sustentación de las partículas de WC, que se deslizan y fracturan o se desprenden de la superficie [BBV09, Lar85]. Durante la abrasión, las tensiones locales de desgaste pueden ser muy elevadas, como por ejemplo en los bordes angulosos y en los vértices de las partículas abrasivas [PVJ09].

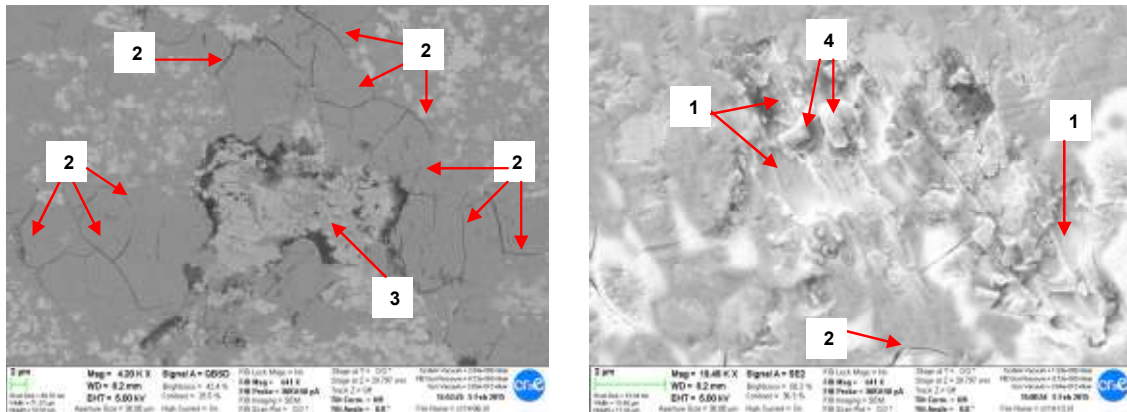


Fig.6.92: Micrografías SEM de la muestra proyectada con la receta R8. 1) Zonas desconchadas de recubrimiento por adhesión, 2) Zonas fisuradas en disposición de malla, 3) desprendimientos de capa, 4) Terceros cuerpos de abrasión en forma de carburos desprendidos por extrusión de la fase matriz.

Aspectos a destacar del análisis SEM del canal de desgaste de la muestra R5:

El análisis del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R5 ha mostrado la presencia generalizada en superficie de lo que muy probablemente sería un “tribofilm”, con un aspecto totalmente distinto al mostrado por la muestra R9. Asimismo, también se ha observado la presencia de cierto grado de desprendimiento de secciones de material, aunque de forma puntual y minoritaria, que por geometría y dimensiones podrían corresponderse con “splats”.

El análisis SEM a mayores aumentos de la muestra R5 ha mostrado la presencia de los siguientes mecanismos de desgaste:

- La presencia generalizada de grandes áreas del canal de desgaste recubiertas con una capa metálica deformada, que muy probablemente se correspondería con la formación de un “tribofilm” (Fig.6.93). La presencia de grandes niveles de deformación sobre dicha capa en forma de líneas de fluencia, se corresponderían con la acción de procesos de extrusión de la fase matriz, que por la acción cíclica del pin irían esparciendo el material metálico sobre el canal de desgaste dando lugar a la formación del denominado “tribofilm” [EBE00, PVL06]. La presencia del “tribofilm” no solo se detecta en el interior de las hendiduras presentes en la superficie del canal de desgaste (agujeros, surcos, zonas de desprendimiento y otras hendiduras) como indican ciertos autores [GDM06, GDN05], sino que se encuentra esparcida sobre grandes zonas de la superficie del canal de desgaste (Fig.6.93). El movimiento de deslizamiento relativo entre el pin y el recubrimiento provocaría la generación de elevados

niveles de tensiones sobre la superficie del canal de desgaste, como consecuencia del contacto entre las duras asperezas de las partículas de WC del pin con el recubrimiento, que causarían severos niveles de deformación plástica y la consiguiente extrusión preferencial de la matriz metálica [Rve11].

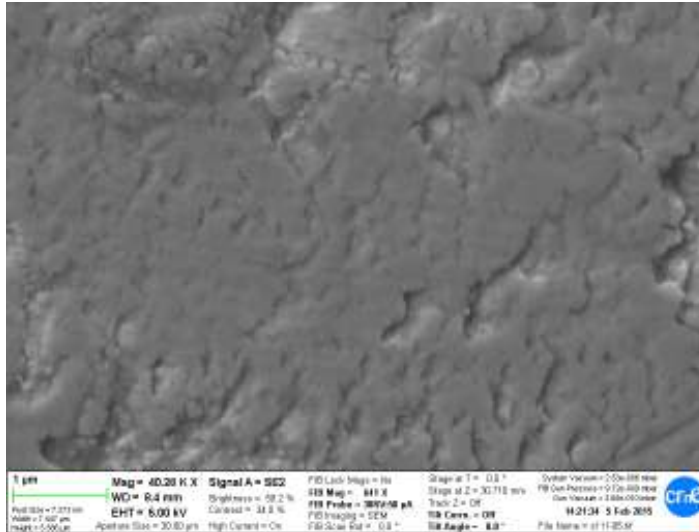


Fig.6.93: “Tribofilm” metálico detectado sobre la mayor parte del canal de desgaste en la muestra proyectada con la receta R5 (dirección de deslizamiento de izquierda a derecha).

- El análisis mediante microscopía SEM-EDX ha evidenciado la presencia de grandes cantidades de O, W y Co en la composición superficial del canal de desgaste, más concretamente sobre la superficie con presencia de “tribofilm” (Fig.6.96-1), que según diversos autores estaría compuesto principalmente por óxidos metálicos tipo WO_3 y CoO [BBB14, EBS13, MGC14, SAI04, WXC13]. El análisis mediante electrones retrodispersados muestra la presencia de una capa “tribofilm” formada principalmente por elementos metálicos, con elevados niveles de oxidación, pero sin presencia de carburos de tungsteno [EBS13, MGC14].
- El análisis a mayores aumentos de las zonas con presencia de “tribofilm” oxidado, ha permitido observar la presencia de fenómenos de microfisuración y agrietamiento (Fig.6.94 y Fig.6.95). La acción prolongada de los fenómenos de microfisuración sobre el “tribofilm” provocarían la generación de las denominadas como “redes o mallas” de grietas [SAI04, WXC13], que acabarían produciendo el desprendimiento por fractura de secciones de recubrimiento.

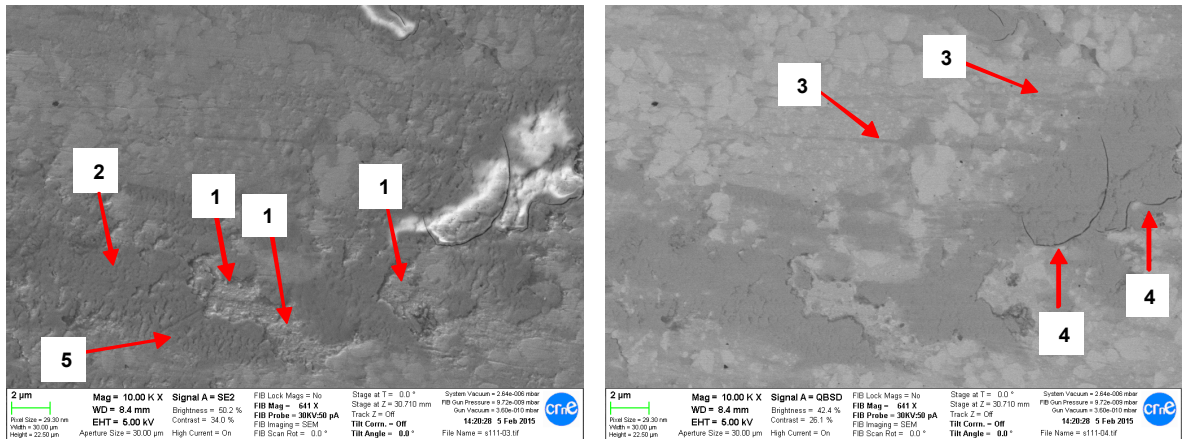


Figura 6.93: Micrografías SEM del canal de desgaste de la muestra proyectada con la receta R5: a) zona con presencia de “tribofilm”, b) zona con agrietamiento de la capa oxidada.

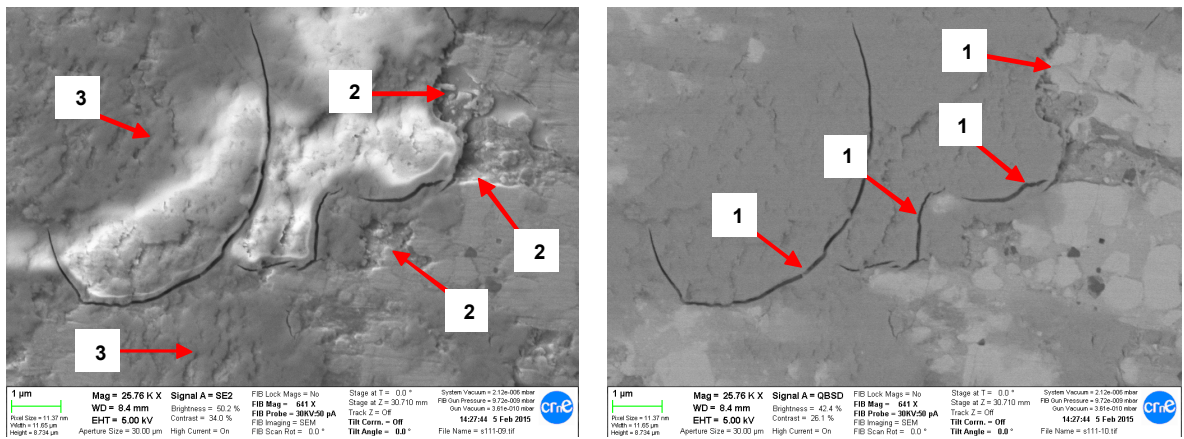


Fig.6.94: Micrografías SEM y BSE de la muestra proyectada con la receta R5 con zonas con fuerte microfisuración del “tribofilm” superficial, con detalle de: 1) Fisuras, 2) Desprendimientos de capa, 3) Líneas de deformación.

- Se ha observado la presencia de zonas de desprendimiento de capa como resultado de la acción de mecanismos de desgaste adhesivo (Fig.6.95), que se produciría a través de las fronteras inter-splat, y cuya forma concordaría con la de las “splat” [BBM14, MGC14, Woo10].

La formación y posterior extensión del “tribofilm” sobre la superficie del canal de desgaste provoca su adhesión a ambas superficies en movimiento relativo, que tras la acción repetitiva de los diferentes ciclos de deslizamiento acaba provocando el desprendimiento por desgaste adhesivo de secciones de capa.

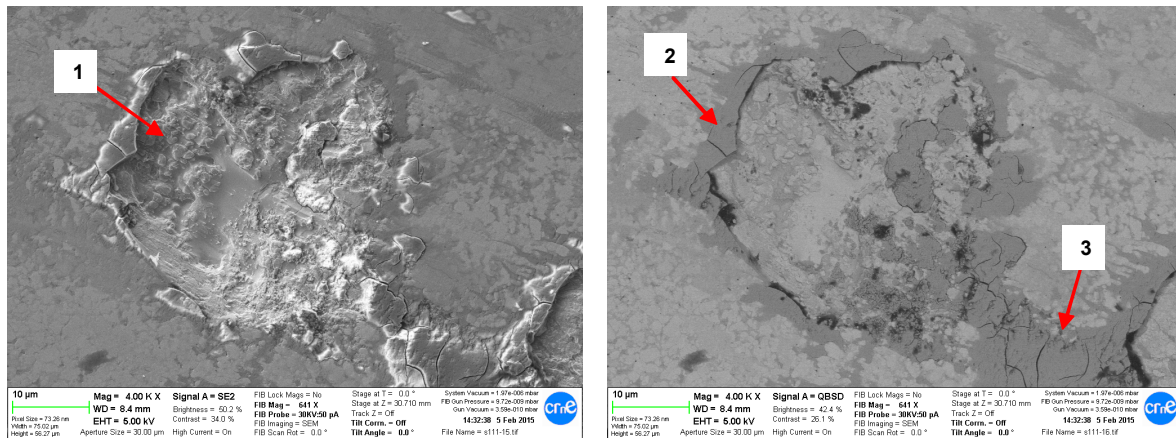


Fig.6.95: Detalle de desprendimiento de secciones de material por acción de mecanismos de desgaste adhesivo de la muestra proyectada con la receta R5: 1) Desprendimiento adhesivo de material, 2) "Tribofilm" oxidado, 3) Fisuración del "tribofilm".

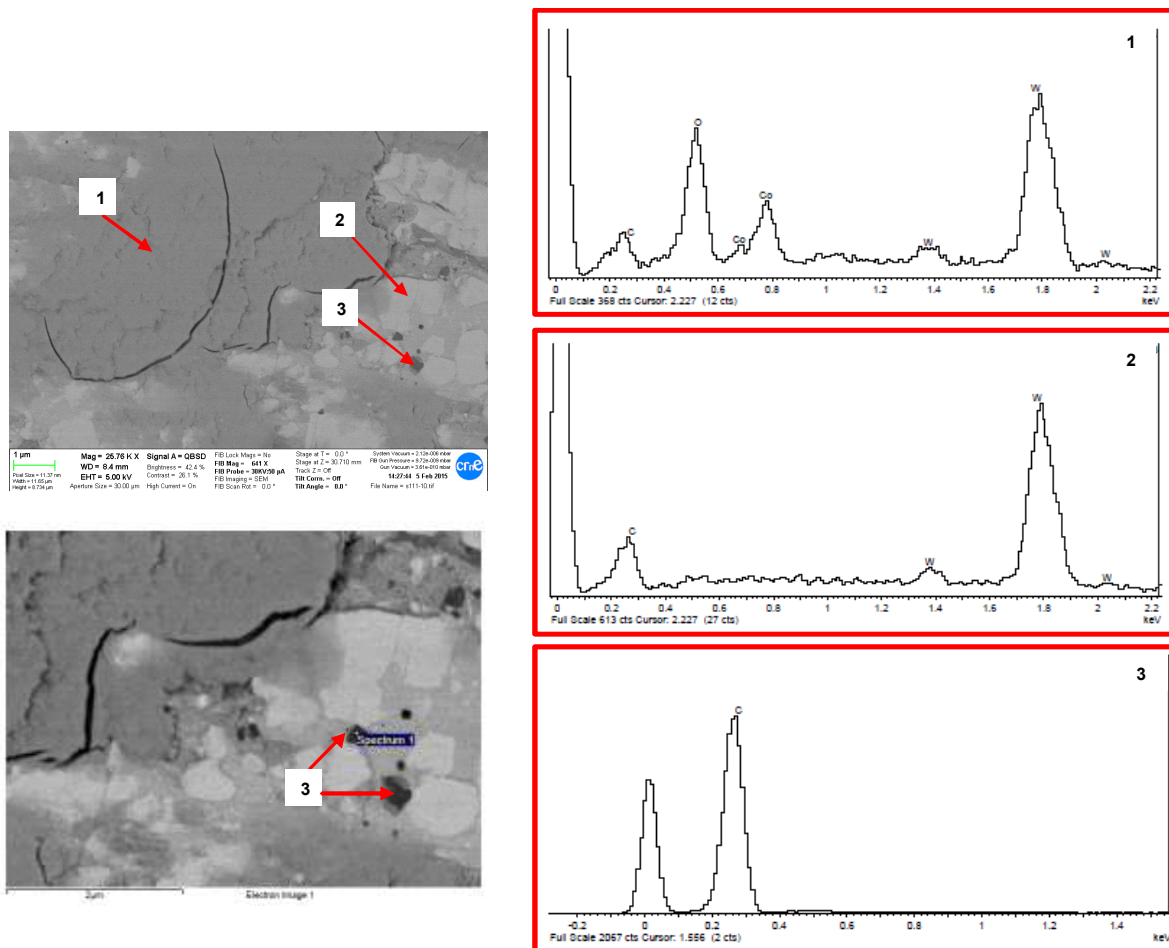


Fig.6.96: Espectros EDX de diferentes zonas del recubrimiento proyectado con la receta R5: 1) Espectro EDX del "tribofilm" oxidado, 2) Espectro EDX de un carburo de tungsteno, 3) Espectro EDX de una inclusión de grafito.

- El posterior análisis SEM-EDX del interior del canal de desgaste ha permitido observar diferentes aspectos: la presencia predominante de fase WO₃ en la composición del "tribofilm" superficial, así como la presencia de gran cantidad de

inclusiones de carbono grafito (Fig.6.96-1). La procedencia de las inclusiones de grafito (Fig.6.96-3) estaría relacionada con la severa descomposición térmica padecida por la fase WC, que en su último estadio de descomposición daría lugar a la formación de W y C. la disolución de grandes cantidades de C en la fase matriz provocaría la formación de carburos tipo C(W, Co), C(W, Cr), Cr_xC_y y C-grafito, entre otras.

6.3.4.8. Análisis estadístico de resultados de la pistola DJH-2600.

Una vez determinadas las propiedades de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, se ha procedido a realizar el estudio estadístico de resultados con el fin de evaluar tres aspectos principales:

- Evaluar el efecto de las variables termocinéticas (V_p , T_p) sobre las propiedades de los recubrimientos generados.
- Evaluar el efecto de los parámetros de proyección sobre las propiedades de los recubrimientos generados: caudal O_2 , caudal H_2 y D_p .
- Evaluar el efecto y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos.

En cuanto al efecto de las variables termocinéticas sobre las propiedades de los recubrimientos en la Tabla 6.33 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos con los test estadísticos, cuyo análisis ha reflejado los siguientes aspectos:

- Un efecto estadísticamente significativo de ambas componentes termocinéticas (V_p y T_p) sobre todas las propiedades, independientemente de la D_p utilizada.

Tabla 6.33: Resultados del análisis estadístico de segundo nivel de la pistola DJH.

Factores\Respuesta	Dp / mm					
	250		260		270	
	V_p	T_p	V_p	T_p	V_p	T_p
Ra	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
e	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HV	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALMEN	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Ecorr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Vd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

La realización posterior de análisis de varianza del efecto de los parámetros termocinéticos en las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha aportado la obtención de los diagramas de Pareto, ha permitido obtener la siguiente información:

- Un mayor efecto significativo de Vp sobre la deflexión Almen, independientemente de la Dp utilizada.
- Un mayor efecto significativo de la Tp sobre el resto de propiedades de los recubrimientos (rugosidad, porosidad, espesor, dureza, desgaste y potencial de corrosión), independientemente de la Dp utilizada.

En cuanto al efecto de los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos, en la Tabla 6.34 se muestran los valores de probabilidad (p valor) obtenidos con los test estadísticos. El análisis de los resultados de la Tabla 6. 34 ha reflejado un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de todos los parámetros de proyección evaluados (caudal O₂, Caudal H₂, Caudal Aire y Ce) sobre todas las propiedades de los recubrimientos, independientemente de la Dp utilizada.

Tabla 6. 34: Resultados del análisis estadístico de tercer nivel de la pistola DJH.

Factores\Respuesta	Dp=250 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ n / nlpm	0,000	0,001	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000
Caudal H ₂ / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal Aire / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce, [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Factores\Respuesta	Dp=260 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ n / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal H ₂ / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal Aire / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce, [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Factores\Respuesta	Dp=270 mm						
	Ra	%P	e	HV	ALMEN	Ecorr	Vd
Caudal O ₂ n / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000
Caudal H ₂ / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Caudal Aire / nlpm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce, [ad]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

La realización posterior del análisis de varianza sobre el efecto de los parámetros de proyección en las propiedades de los recubrimientos, cuya realización ha aportado la obtención de los diagramas de Pareto, ha permitido obtener la siguiente información:

- El análisis general de los diagramas “pareto” mostraría un orden de significancia de los tres parámetros de proyección sobre las propiedades de los recubrimientos tal como sigue: caudal Aire > caudal O₂ > caudal H₂ > Dp.

- Un mayor efecto significativo del caudal de aire en la gran mayoría de propiedades de los recubrimientos, como rugosidad, porosidad, espesor, deflexión Almen, dureza y velocidad de desgaste.
- Un mayor efecto significativo del caudal de O₂ sobre el E_{corr} de capa.

En cuanto al efecto y/o posibles interrelaciones entre las diferentes propiedades de los recubrimientos, a continuación, se muestran los resultados obtenidos.

La primera etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre las propiedades de primer orden respecto de las propiedades de segundo orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto estadísticamente significativo de todas las propiedades de primer orden (Ra y e) sobre ambas propiedades de segundo orden (p y Almen).
- El análisis de los diagramas Pareto refleja una mayor significancia de Ra respecto al espesor sobre las propiedades de segundo orden (p y Almen).

La segunda etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha realizado entre propiedades de primer y segundo orden respecto a las propiedades de tercer orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto significativo de todas las propiedades de primer y segundo orden (Ra, P, e y Almen) sobre la propiedad de tercer orden (HV).
- El análisis general de los diagramas “pareto” mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer y segundo orden sobre la dureza de los recubrimientos tal como sigue: p> Ra > e > Almen.

La tercera etapa del análisis de la posible interdependencia entre las propiedades de los recubrimientos, que se ha llevado a cabo entre propiedades de primer a tercer orden respecto a las propiedades de cuarto orden, ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Un efecto significativo de todas las propiedades de primer a tercer orden (Ra, P, e y HV) sobre ambas propiedades de cuarto orden (velocidad de desgaste y E_{corr}) a excepción de la deflexión Almen sobre la velocidad de desgaste.
- El análisis de los diagramas “pareto” mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer y segundo orden sobre la velocidad de desgaste tal como sigue: p> Ra> e> HV.

- El análisis de los diagramas Paretto mostraría un orden de significancia de las propiedades de primer a tercer orden sobre el E_{corr} de los recubrimientos tal como sigue: $Ra > p > e > HV > Almen$.

6.3.5. Análisis comparativo de resultados en función de la pistola HVOF.

6.3.5.1. Análisis comparativo de resultados de rugosidad.

La comparación general de los niveles de Ra generados por los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF evaluadas, que se presenta en forma de gráfica comparativa en la Fig.6.97, permite observar las diferencias existentes entre las dos pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y la de combustible gaseoso (DJH-2600), en función de las condiciones termocinéticas de proyección.

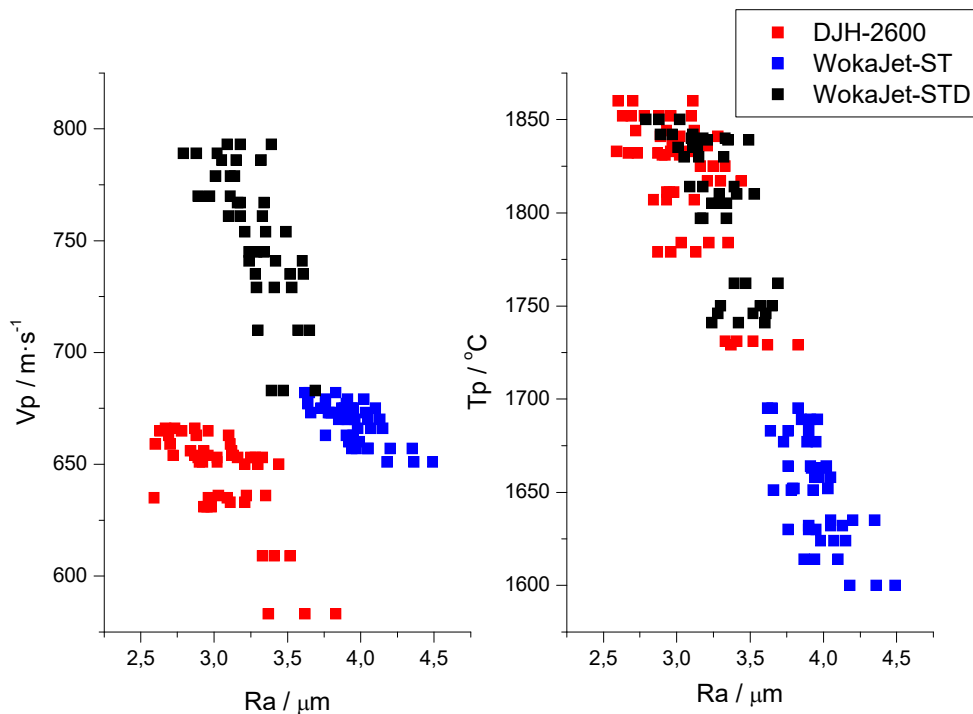


Fig.6.97: Valores de Ra en función de la pistola HVOF utilizada y expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

El análisis de la Figura 6.97 permite observar una tendencia generalizada a la reducción de Ra al aumentar la T_p , que no se observa respecto a V_p . Las pistolas WokaJet-STD y DJH-2600 presentan valores de T_p muy parecidos, mostrando niveles de Ra muy parejos, mientras que la pistola WokaJet-ST ha presentado niveles claramente inferiores de T_p que han originado niveles de Ra claramente superiores

respecto al resto de pistolas. A la vista de los resultados, la Tp del material proyectado parecería tener un papel determinante en el nivel de Ra de los recubrimientos.

Se observa un menor nivel de Ra en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 debido al mayor grado de calentamiento alcanzado tanto por el material proyectado como por el sustrato a recubrir, producto del mayor tiempo de residencia del polvo proyectado en el interior de la llama de proyección. Tal y como puede observarse en las gráficas de la Fig.6.97, la pistola DJH presenta los valores mínimos de Vp junto a los valores máximos de Tp, que en definitiva aportarían un mayor grado de calentamiento y capacidad de deformación del material incidente en el momento del impacto sobre la superficie del sustrato.

Se observan diferencias de Ra entre ambas configuraciones internas de combustión de la pistola WokaJet-400, que refleja unos niveles de Ra claramente inferiores en los recubrimientos proyectados con la configuración STD. A priori, los niveles significativamente menores de Vp y Tp generados por la configuración ST, explicarían la obtención de mayores valores de rugosidad en los recubrimientos.

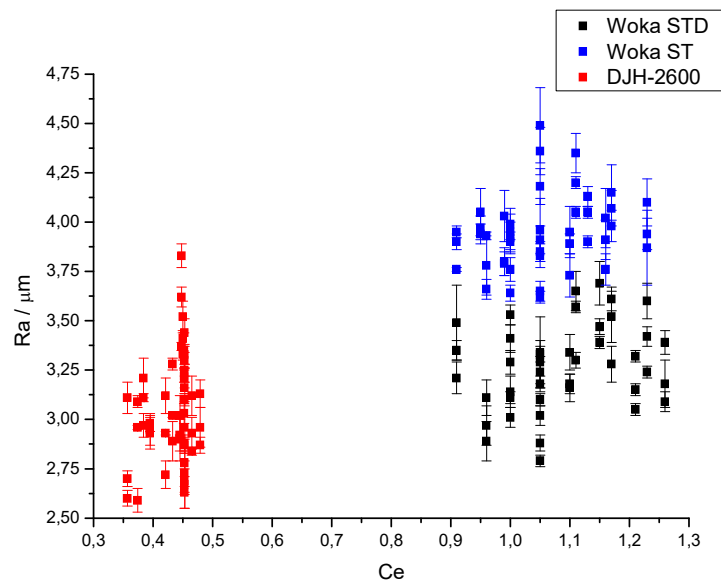


Fig.6.98: Valores de Ra en función de la pistola HVOF y del Ce de combustión.

El análisis de la gráfica mostrada en la Fig.6.98 permite observar las diferencias a nivel de Ra de los recubrimientos en función de la pistola HVOF y del Ce utilizado. La obtención de valores más bajos de Ra con la pistola DJH estaría asociada al mayor calentamiento del material proyectado, fruto de la localización del punto de inyección

del material de aporte, junto a un mayor tiempo de exposición a altas temperaturas. El análisis también permite observar el efecto de la configuración de combustión de la pistola WokaJet-400 sobre la Ra, con la obtención de menores niveles de Ra fruto de la combinación de mayor potencia propulsora (V_p) y térmica (T_p).

Cabe destacar que los valores más elevados de rugosidad ($R_a \geq 4 \mu\text{m}$) se han obtenido en recubrimientos proyectados con las pistolas WokaJet-400-ST. Por otro lado, los valores más bajos de Ra se han alcanzado en los recubrimientos proyectados con la pistola con la pistola DJH-2600.

En la Fig.6.99 se muestra el análisis comparativo de Ra respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada, cuyo análisis ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Se confirma un incremento paralelo de la Ra y del espesor de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. La comparación entre espesor y Ra pone de manifiesto el menor grado de deformación experimentado por el material proyectado con la pistola WokaJet-400-ST, cuyos recubrimientos presentan máximos niveles de rugosidad superficial Ra.
- Se observa una tendencia clara al incremento de la porosidad interna de los recubrimientos a medida que aumenta su Ra, independientemente de la pistola HVOF utilizada. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 son los que han mostrado menores niveles de porosidad y rugosidad superficial, fruto del mayor calentamiento térmico experimentado por el material proyectado con esta pistola.
- Se observa una relación casi lineal entre el nivel de Ra y la dureza de los recubrimientos. Las durezas máximas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que presentan menores valores de Ra y mayores grados de descomposición térmica fruto del mayor calentamiento. La comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra niveles de dureza levemente superiores y de Ra inferiores para la configuración STD, que vendrían explicados por el mayor grado de calentamiento y descomposición térmica experimentado por el material proyectado.
- El análisis general de resultados parece indicar una cierta reducción de la velocidad de desgaste a medida que disminuye la Ra, aunque los valores más bajos de velocidad de desgaste se han obtenido en los recubrimientos de la pistola WokaJet-ST, a pesar de presentar los valores de Ra más elevados.

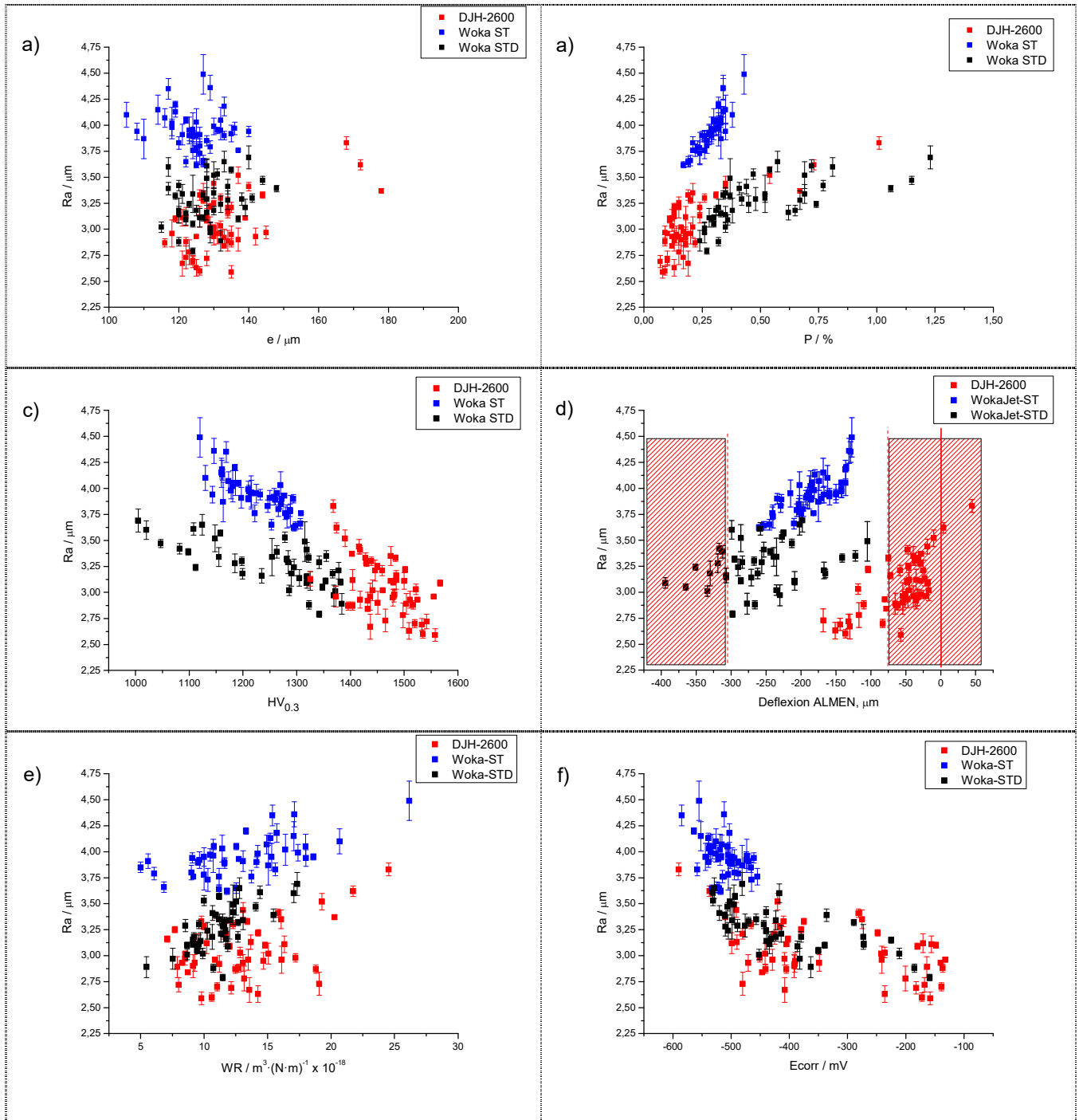


Fig.6.99: Análisis general de rugosidad respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

- No se observa una relación directa entre la Ra y los niveles de deflexión Almen, en función de la pistola HVOF utilizada. Las Ra más bajas se han presentado en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que son a su vez los recubrimientos que presentan menores niveles de tensiones residuales compresivas fruto de su menor energía cinética y mayor componente térmica. La comparación entre configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra niveles de

Ra mayores para la configuración ST, que a su vez presenta menores niveles de tensiones residuales compresivas fruto de su menor componente cinética y térmica. A la vista de los resultados, parece observarse un cierto incremento progresivo de las tensiones residuales compresivas a medida que se reduce la Ra. No obstante, ninguna de las tres pistolas HVOF ha presentado valores máximos de tensiones compresivas bajo niveles mínimos de Ra.

- Se observa una tendencia clara al aumento del E_{corr} hacia valores más nobles con la reducción de Ra, independientemente de la pistola utilizada.

6.3.5.2. Análisis comparativo de resultados de espesor.

La comparación general de espesores de los recubrimientos proyectados con las tres pistolas de proyección HVOF evaluadas, que se presenta en forma de gráfica comparativa en la Fig.6.100, permite observar las diferencias existentes entre las pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y combustible gaseoso (DJH-2600) en función de las condiciones termocinéticas de proyección.

El análisis de la Fig.6.100 no permite observar ninguna tendencia clara entre la T_p o entre la V_p respecto del espesor de los recubrimientos, ya que las tres pistolas han proporcionado valores de espesor muy parecidos, ya la formación de recubrimientos de espesor similar, con el fin de permitir la comparación objetiva de sus propiedades de los recubrimientos minimizando el efecto del espesor.

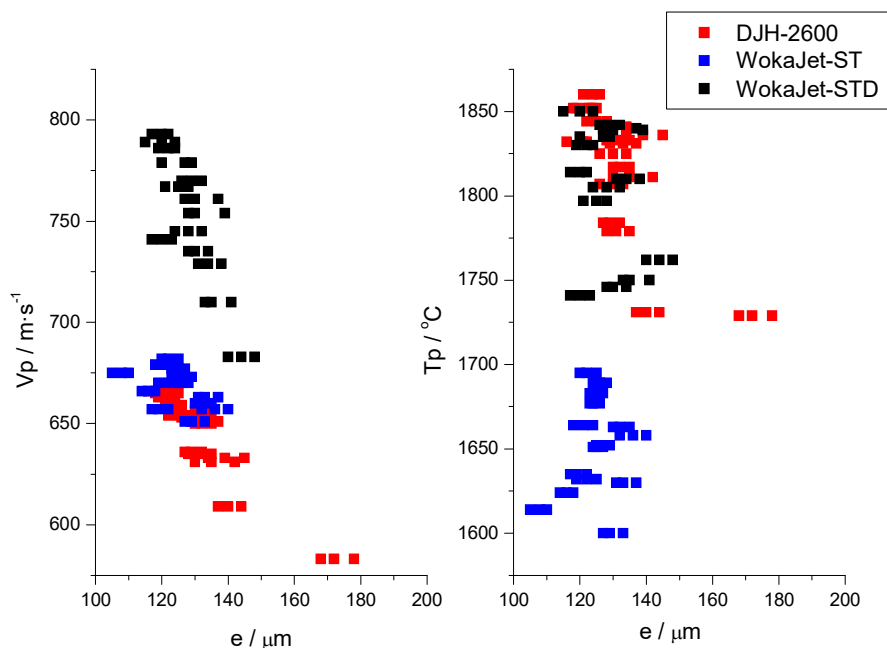


Fig.6.100: Valores de espesor en función de la pistola HVOF utilizada y expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

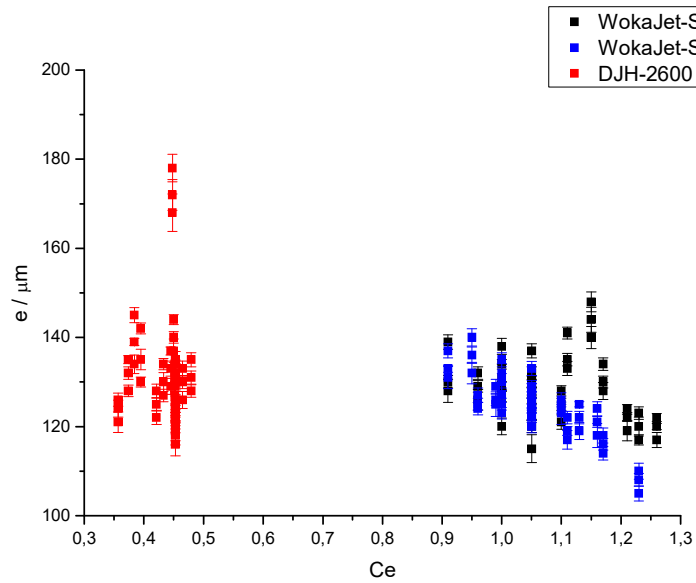


Fig.6.101: Valores de espesor en función de la pistola HVOF y de Ce.

El análisis de la gráfica de la Fig.6.101 permite analizar las posibles diferencias en cuanto a nivel de espesor de los recubrimientos en función de la pistola HVOF y el Ce utilizados.

Dicho análisis muestra que los valores más elevados de espesor ($e \geq 178 \mu\text{m} \pm 3,1 \mu\text{m}$) se han obtenido en recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600. Por otro lado, los valores más bajos de espesor ($e \geq 178 \mu\text{m} \pm 3,1 \mu\text{m}$) se han alcanzado con la pistola con la pistola WokaJet-ST.

En la Fig.6.102 se muestra el análisis comparativo de espesor respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos para las tres pistolas HVOF estudiadas, cuyo análisis ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- No se observa ninguna relación directa entre los niveles de Ra y los valores de espesor de los recubrimientos. La comparación pone de manifiesto el menor grado de calentamiento y deformación plástica experimentado por el material proyectado con la pistola Woka-ST, cuyos recubrimientos presentan los menores niveles de Ra y espesor.
- No se observa ninguna relación directa entre los niveles de porosidad y espesor de los recubrimientos. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han presentado niveles mínimos de porosidad interna, que serían fruto del mayor calentamiento alcanzado por el material proyectado puesto que la pistola DJH-2600 genera los niveles mínimos de Vp de entre las tres pistolas evaluadas.

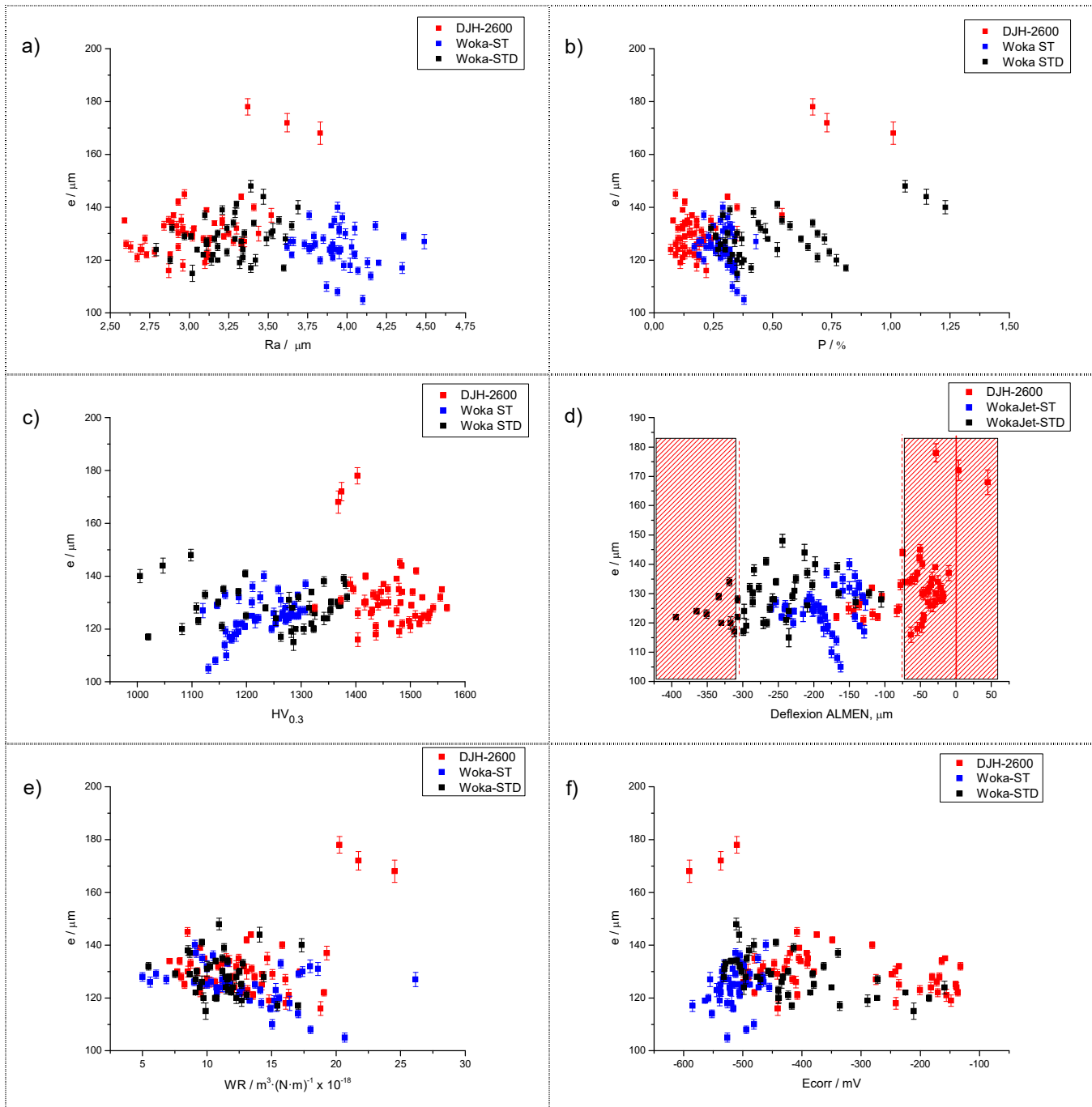


Fig.6.102: Comparativa general de espesor respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

- Una tendencia al aumento de la dureza con el incremento del espesor de los recubrimientos. A pesar de mostrar valores de espesor muy similares en las tres pistolas HVOF analizadas, las durezas más elevadas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que es la pistola que genera menores V_p y mayores T_p , dando lugar a los máximos grados de descomposición térmica. La comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra unos niveles de dureza levemente superiores de

dureza para la configuración STD, que también vendrían explicados por el mayor grado de calentamiento y descomposición térmica del material proyectado.

- No se observa una relación directa entre espesor y nivel de deflexión Almen.
- No se observa una relación directa entre el espesor y velocidad de desgaste. Las tres pistolas HVOF evaluadas han mostrado valores mínimos de velocidad de desgaste bajo niveles de espesor comprendidos entre 120 μm y 130 μm .
- Una cierta tendencia al aumento de los valores de E_{corr} a medida que se reduce el espesor de los recubrimientos, independientemente de la pistola utilizada. No obstante, solo la pistola WOKA-STD ha presentado valores máximos de E_{corr} bajo mínimos valores de espesor.

6.3.5.3. Análisis comparativo de resultados de porosidad.

La comparación general de valores de porosidad interna generados por los recubrimientos proyectados con las tres pistolas de proyección HVOF evaluadas, que se presenta en forma de gráfica comparativa en la Fig.6.103, permite observar las diferencias existentes entre las dos pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y la de combustible gaseoso (DJH-2600) en función de las condiciones termocinéticas de proyección. El análisis de la Fig.6.103 permite observar una tendencia generalizada a la reducción de la porosidad interna con el aumento tanto de V_p como de T_p . Los valores máximos de porosidad se han obtenido bajo recetas con combinaciones de mínima V_p y mínima T_p , que se ha cumplido independientemente de la pistola HVOF utilizada.

Los menores niveles de porosidad interna alcanzados por los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 vendrían explicados por el mayor grado de calentamiento alcanzado tanto por el material proyectado como por el sustrato a recubrir, producto del mayor tiempo de residencia del polvo proyectado en el interior de la llama de proyección.

Tal y como puede observarse en las gráficas, la pistola DJH presenta las menores V_p junto a los valores más elevados de T_p , que en definitiva aportarían un mayor grado de calentamiento y capacidad de deformación del polvo proyectado en el momento del impacto con la superficie del sustrato a recubrir. Se observan diferencias en cuanto a porosidad de los recubrimientos entre ambas configuraciones internas de la pistola de combustible líquido WokaJet-400, que refleja unos niveles de porosidad ligeramente inferiores con la configuración ST.

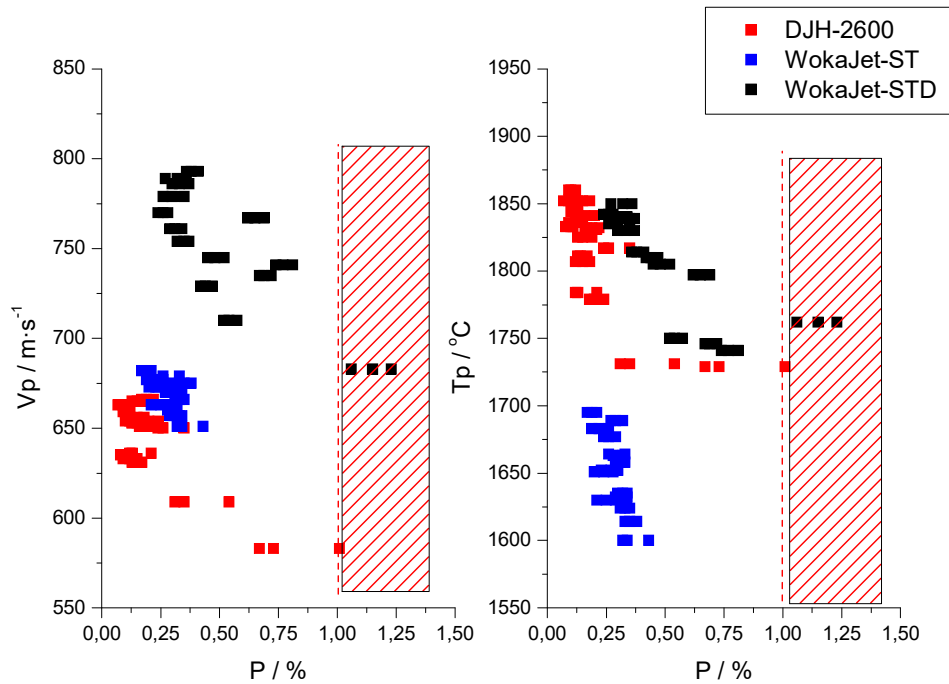


Fig.6.103: Valores de porosidad en función de la pistola HVOF utilizada y expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

El análisis de la Fig.6.104 permite observar las diferencias de porosidad de los recubrimientos proyectados en función de la pistola HVOF y el Ce utilizados. El análisis también permite observar la diferencia entre las dos configuraciones internas de la pistola WokaJet-400 analizadas (STD y ST).

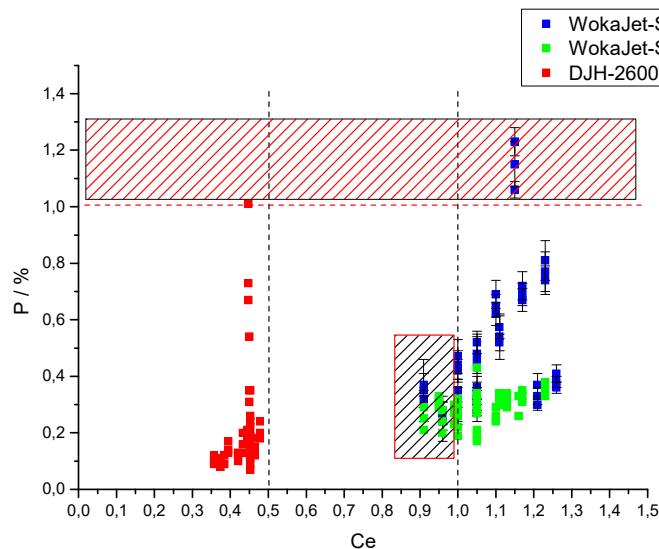


Fig.6.104: Valores de porosidad en función de la pistola HVOF y de Ce.

Las diferencias de V_p y tiempo de residencia entre ambas configuraciones se acentúan a medida que nos acercamos a los caudales límite operativos de cada

configuración de combustión, donde el mayor dimensionado interno y mayor caudal de alimentación de la configuración STD le confieren mayor V_p y menor tiempo de residencia del polvo en el interior de la llama de proyección, lo que se traduce en una mayor velocidad de impacto y en una menor temperatura de calentamiento que se acaba traduciendo en una mayor porosidad interna en los recubrimientos, en línea con [MGM03].

Cabe destacar que los valores máximos de porosidad ($P \geq 1\%$), se han obtenido en ciertos recubrimientos proyectados con las pistolas DJH-2600 y WokaJet-400-STD. La pistola DJH-2600 ha generado los valores mínimos de porosidad en los recubrimientos.

En la Fig.6.105 se muestra el análisis comparativo de porosidad respecto a las diferentes propiedades evaluadas en los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada, cuyo análisis ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Se observa una tendencia generalizada al incremento de la porosidad a medida que aumenta R_a , independientemente de la pistola utilizada. La comparación de valores de porosidad y R_a refleja el menor grado de deformación experimentado por el material proyectado con la pistola WokaJet-400-STD, cuyos recubrimientos presentan mayor porosidad fruto de menores niveles de V_p y T_p .
- No se observa una relación entre los niveles de porosidad interna y el espesor de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada.
- La reducción de la porosidad interna provoca un incremento progresivo y generalizado de la dureza de capa, independientemente de la pistola utilizada. Las durezas máximas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que a su vez presentan menores valores de porosidad, fruto del mayor calentamiento y descomposición térmica producidos por esta pistola. La comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra niveles de dureza y porosidad levemente superiores para la configuración STD, que vendrían explicados por su mayor grado de descomposición térmica.
- Las porosidades más elevadas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST, que son a su vez los recubrimientos que presentan mayores niveles de tensiones residuales compresivas. Asimismo, la comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra unos niveles de porosidad inferiores para la configuración ST, que a su vez presenta menores niveles de tensiones residuales compresivas respecto a la

configuración STD. A la vista de los resultados, parecería observarse una reducción de las tensiones residuales compresivas a medida que se reduce la porosidad interna de los recubrimientos, muy probablemente por efecto del incremento de la temperatura de calentamiento del material proyectado.

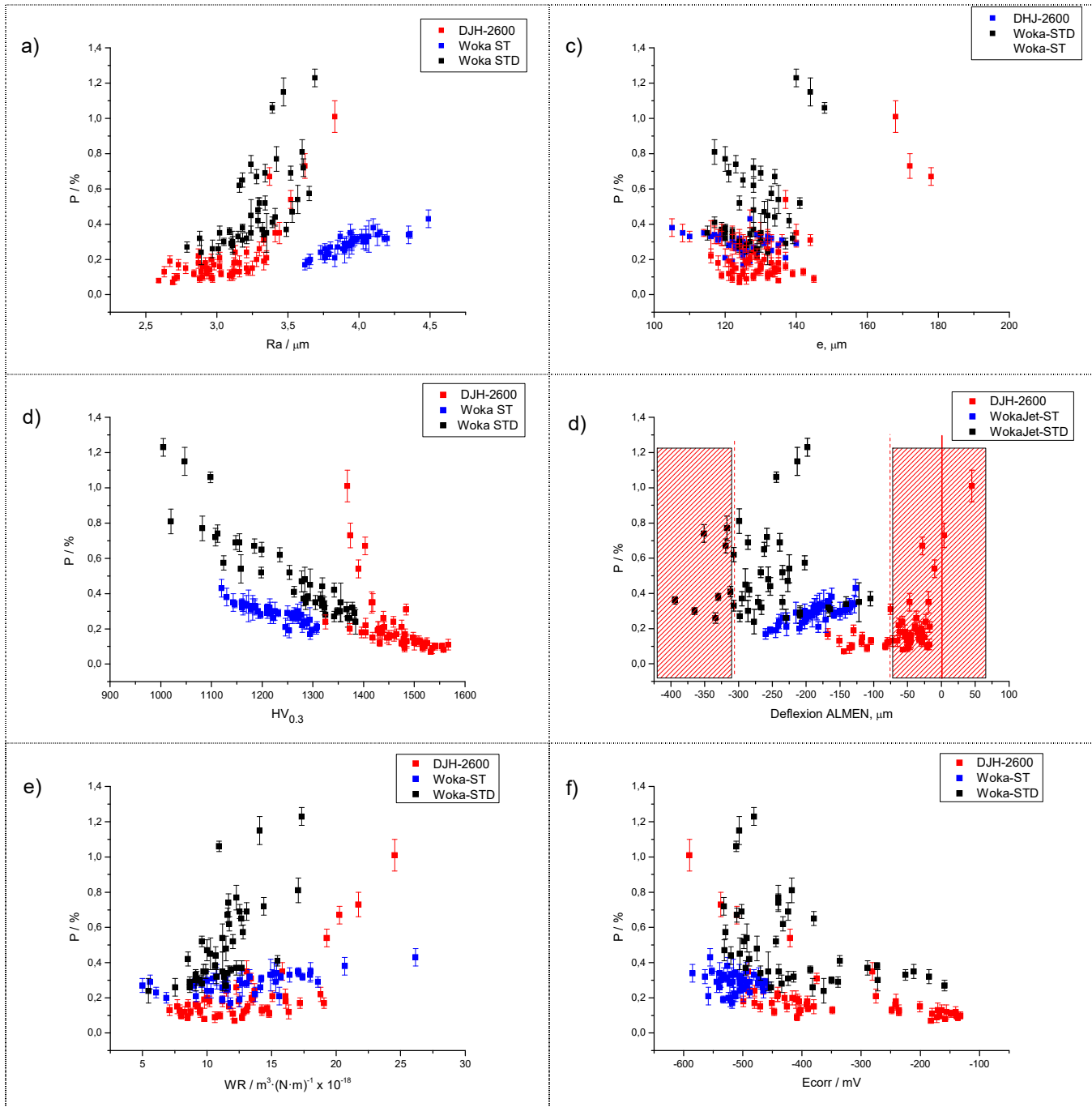


Fig.6.105: Comparativa general de porosidad respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

- El análisis de resultados parece indicar un incremento de la velocidad de desgaste a medida que aumenta la porosidad, independientemente de la pistola

HVOF, aunque los valores más bajos de WR se han obtenido en los recubrimientos de la pistola WokaJet-ST, que no presentan mínima porosidad.

- Se observa una tendencia clara a la reducción de E_{corr} hacia valores más nobles a medida que se reduce la porosidad, que parece cumplirse en las pistolas DJH-2600 y Woka-STD, pero que no se ha observado para la pistola Woka-ST. Los recubrimientos con máxima porosidad de cada pistola han mostrado la peor resistencia a corrosión.

6.3.5.4. Análisis comparativo de resultados de deflexión Almen.

La comparación general de los niveles de deflexión Almen generados por los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF evaluadas, que se presenta en forma de gráfica comparativa en la Fig.6.106, permite observar las diferencias existentes entre las pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y combustible gaseoso (DJH-2600).

Se observa una tendencia al aumento del nivel de deflexión Almen compresivo con el aumento de V_p independientemente de la pistola utilizada, mientras que no se aprecia una relación clara respecto a la T_p . En concreto, las pistolas WokaJet-STD y DJH-2600 presentan valores de T_p muy parecidos, aunque muestran niveles de deflexión Almen claramente diferenciados. Dicho efecto no sería reflejo de la T_p sino de la diferencia de potencia de propulsión entre ambas pistolas, que generaría mayores valores de V_p para la pistola WokaJet-STD.

Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 son los que presentan el menor nivel de deflexión Almen compresivo, que en algunos casos llega a ser de carácter fraccional. El carácter poco compresivo de las tensiones residuales generadas en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 sería consecuencia del mayor grado de calentamiento alcanzado tanto por el material proyectado como por el sustrato, junto a la menor V_p del material incidente sobre el sustrato. Estos dos factores aportarían un mayor grado de calentamiento y capacidad de deformación del material incidente en el momento del impacto con la superficie del sustrato a recubrir. En el caso de los recubrimientos depositados mediante la pistola de combustible líquido WokaJet-400, se observa cómo los recubrimientos proyectados con la configuración ST presentan unos niveles de deflexión Almen compresivos ligeramente inferiores en comparación con la STD, que en este caso sería consecuencia de los niveles significativamente menores de V_p y T_p generados.

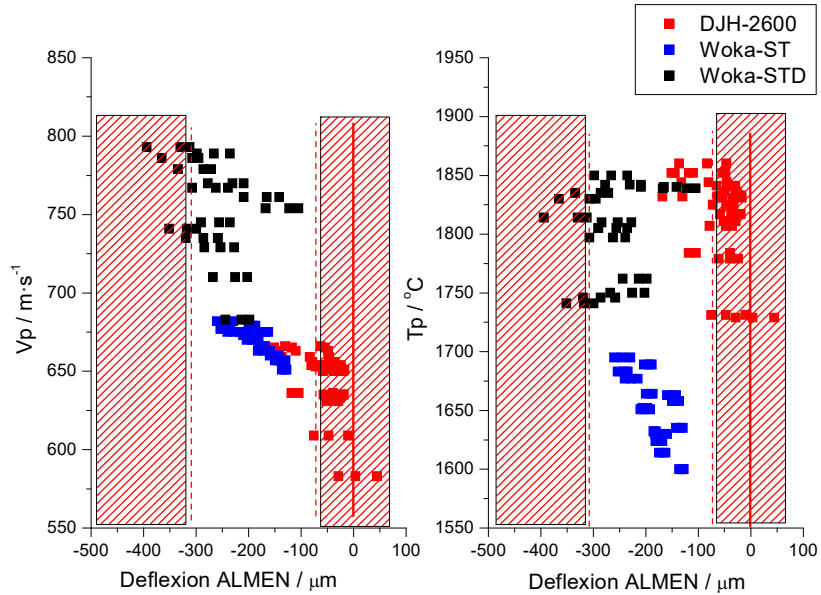


Fig.6.106: Valores de deflexión Almen en función de la pistola HVOF utilizada y expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

La Fig.6 107 muestra las diferencias en cuanto a nivel de deflexión de los recubrimientos en función de la pistola HVOF y el Ce utilizados.

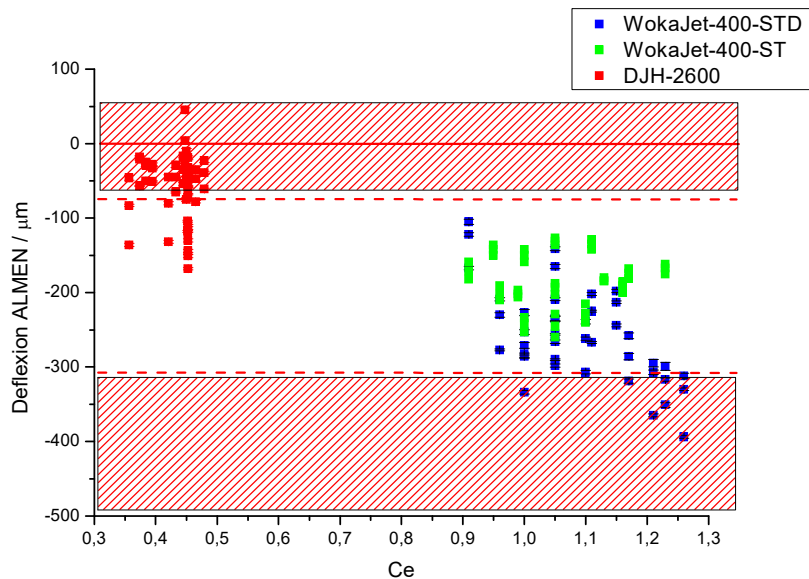


Fig.6 107: Valores de deflexión Almen en función de la pistola HVOF y de Ce.

Cabe destacar que los valores más reducidos, así como los únicos valores de deflexión Almen positivos, que corresponderían a campos de tensiones residuales de tracción, se han obtenido en ciertos recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600. Por otro lado, los valores más elevados de deflexión Almen compresivos, se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD. En la

Fig.6.108 se muestra el análisis comparativo de valores de deflexión Almen respecto a las diferentes propiedades de los recubrimientos proyectados en función de la pistola HVOF utilizada.

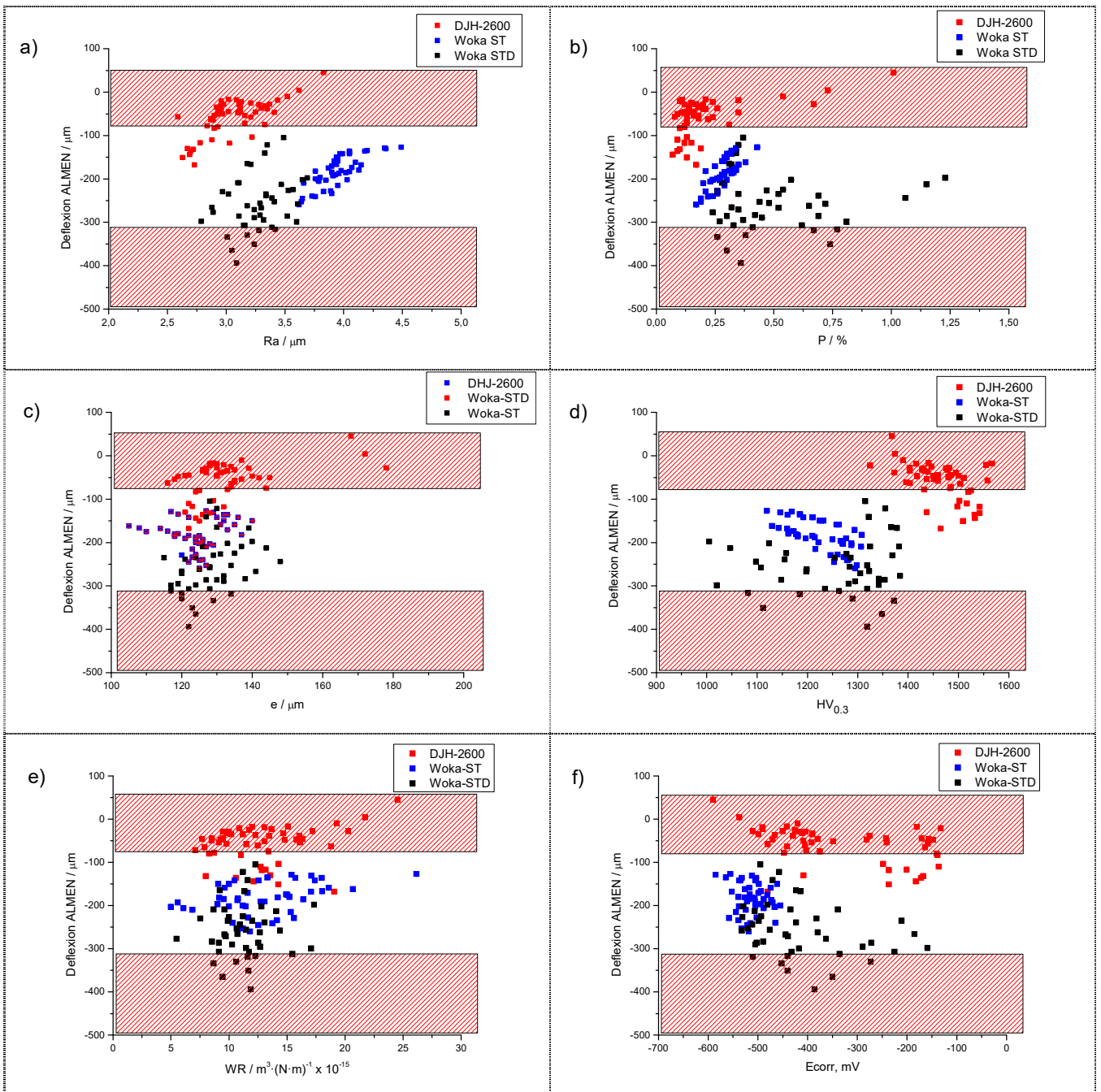


Fig.6.108: Análisis general de deflexión Almen respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

El análisis de la Fig.6.108 permite destacar los siguientes aspectos:

- Una tendencia generalizada a la reducción de Ra a medida que aumenta el nivel de deflexión Almen compresiva, independientemente de la pistola HVOF utilizada. La comparación de valores de Deflexión Almen y Ra pone nuevamente

de manifiesto el mayor calentamiento alcanzado por el material proyectado con la pistola DJH-2600, cuyos recubrimientos presentan una los valores más bajos de Ra.

- Se observa una cierta tendencia a la disminución del nivel de deflexión Almen compresivo a medida que se incrementa la porosidad de los recubrimientos. No obstante, los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que son los que han mostrado menores valores de porosidad interna, son a su vez los que muestran menores niveles de deflexión Almen compresivos.
- No se observa una relación directa entre el nivel de deflexión Almen y el espesor de los recubrimientos. No obstante, los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 muestran valores significativamente más bajos de deflexión Almen. Los menores niveles de deflexión Almen se deberían principalmente al mayor efecto térmico y menor efecto cinético del material incidente sobre el sustrato. Los resultados de este estudio no reflejan un incremento de tensiones residuales compresivas como consecuencia del incremento del espesor de los recubrimientos, sino más bien todo lo contrario.
- No se observa una relación directa entre la dureza y el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos, aunque si se intuye una cierta tendencia al incremento conjunto de ambas propiedades. No obstante, las durezas más elevadas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que son los que presentan menores tensiones residuales compresivas.

Asimismo, la comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra unos niveles de dureza levemente superiores con la configuración STD, que a su vez presenta los niveles máximos de tensiones residuales compresivas.

- No se observa una relación directa entre el nivel de deflexión Almen y la velocidad de desgaste de los recubrimientos. Los valores mínimos de velocidad de desgaste se han obtenido en los recubrimientos de la pistola WokaJet-ST, a pesar de presentar unos niveles de deflexión Almen intermedios respecto a las otras dos pistolas.
- No se observa una relación directa entre el nivel de deflexión Almen y la velocidad de desgaste de los recubrimientos. Los valores más altos de potencial de corrosión se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, a pesar de presentar los niveles más bajos de deflexión Almen compresiva.

6.3.5.5. Análisis comparativo de resultados de Dureza.

La comparación general de los valores de dureza de los recubrimientos generados por las tres pistolas de proyección HVOF estudiadas, que se presenta de forma gráfica en la Fig.6.109, permite observar las diferencias existentes entre las pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y combustible gaseoso (DJH-2600) en función de las condiciones termocinéticas de proyección. Se puede observar que los mayores niveles de dureza se han alcanzado por los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, cuya explicación vendría justificada por el mayor grado de calentamiento alcanzado por el material proyectado. Tal y como puede observarse en las gráficas, la pistola DJH presenta mínimos niveles de V_p junto a niveles máximos de T_p , que en definitiva aportarían un mayor grado de calentamiento. Ello implica, por una parte una mayor capacidad de deformación del material incidente en el momento del impacto con el sustrato (menor porosidad), y por otra, una mayor degradación térmica de las partículas de WC, dando lugar a la formación de fases de mayor dureza (W_2C).

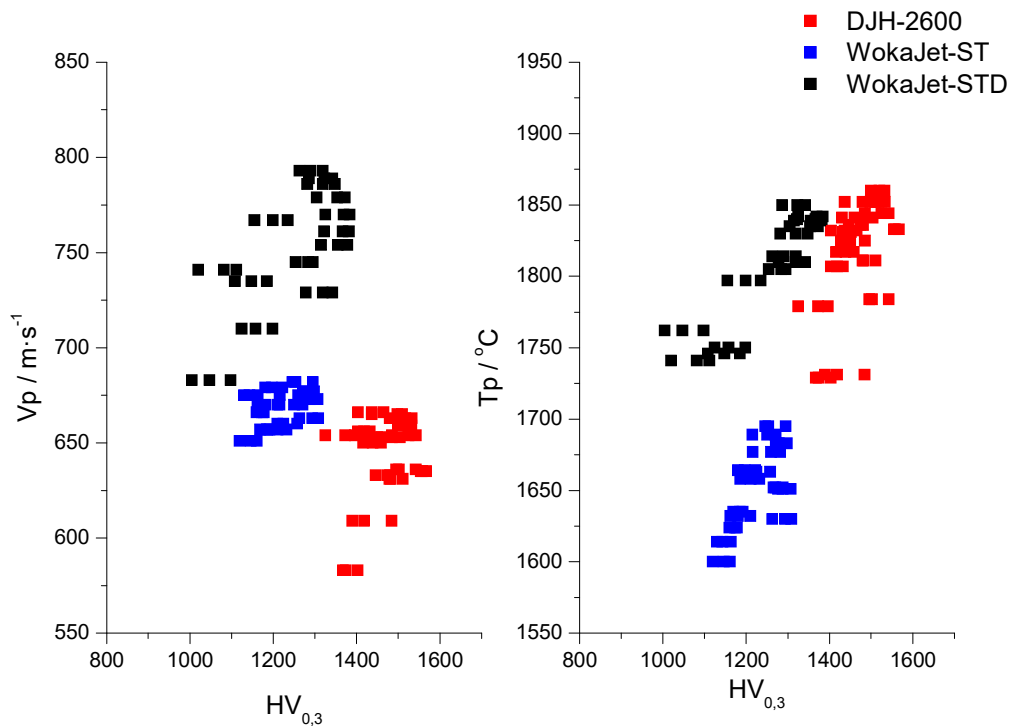


Fig.6.109: Valores de dureza en función de la pistola HVOF utilizada y expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

También se pueden observar diferencias entre ambas configuraciones internas de la pistola WokaJet-400, en la que la configuración ST genera durezas ligeramente inferiores a los generados por la STD, a pesar de producir niveles significativamente menores de V_p y T_p respecto a la configuración STD. La explicación este fenómeno

vendría explicada por tres factores fundamentales: menor gramaje de alimentación de polvo, junto a menores niveles de D_p y V_p de la configuración ST.

La Fig.6.110 muestra las diferencias a nivel de durezas de los recubrimientos en función de la pistola HVOF y el Ce utilizados.

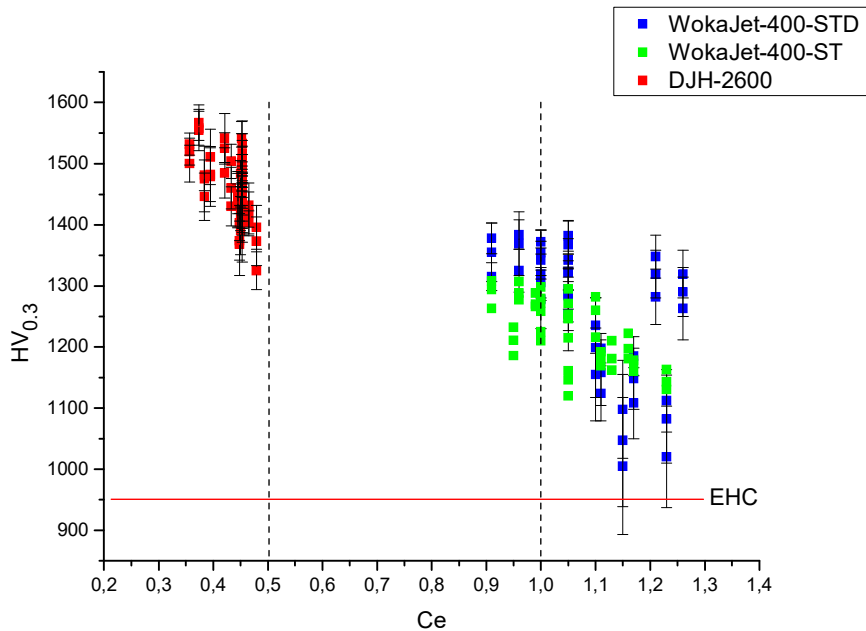


Fig.6.110: Valores de dureza en función de la pistola HVOF y de Ce.

Cabe destacar que los valores de dureza más elevados de cada pistola HVOF analizada se han presentado en las recetas de estequiometría más reductora, que implican menores valores de V_p y mayores valores de T_p que generarían máximos niveles de descomposición térmica de la fase WC.

En la Fig.6.111 se muestra el estudio comparativo de durezas respecto a las diferentes propiedades evaluadas de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada, cuyo análisis ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Una tendencia generalizada a la reducción de R_a a medida que aumenta la dureza de los recubrimientos, independientemente de la pistola utilizada. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 presentan los menores niveles de R_a y mayores niveles de dureza a pesar de experimentar los menores niveles de V_p , que serían fruto del mayor calentamiento alcanzado por el polvo proyectado.
- Una tendencia a la reducción de la dureza de los recubrimientos a medida que aumenta su nivel de porosidad interna, independientemente de la pistola HVOF

utilizada. No obstante, los recubrimientos proyectados por la pistola DJH-2600 parecen sufrir una disminución menos severa de dureza comparada con ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400. Ello puede ser debido a que éstos recubrimientos presentan una menor variación de porosidad y una mayor descomposición térmica de la fase WC, por lo que el efecto de la porosidad sobre el valor de dureza es menos significativo que en ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400.

- No se observa una relación directa entre espesor y dureza de los recubrimientos. Los valores máximos de dureza de cada pistola se han obtenido bajo valores de espesor intermedio, en un intervalo comprendido entre 120 μm y 140 μm , para las tres pistolas estudiadas.
- Las durezas más elevadas se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que son los recubrimientos que presentan menores niveles de tensiones residuales compresivas, probablemente como consecuencia de un mayor calentamiento de partícula y sustrato junto a una menor velocidad de impacto del material proyectado. Asimismo, la comparación entre ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 muestra unos niveles de dureza y tensiones compresivas superiores de la configuración STD.
- Se observa una cierta tendencia al incremento del E_{corr} con el aumento de la dureza de los recubrimientos, que muy probablemente obedezca a la mayor densidad y menores defectos internos de los recubrimientos más duros. Los valores máximos óptimos de E_{corr} se han obtenido en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, que presentan máxima dureza de capa y mínima porosidad interna.
- Una tendencia clara a la reducción de la velocidad de desgaste con el incremento de la dureza, independientemente de la pistola utilizada. No obstante, ninguna de las pistolas HVOF evaluadas ha mostrado mínimas velocidades de desgaste con valores máximos de dureza, lo que reflejaría un efecto dañino de valores excesivos de dureza sobre la resistencia al desgaste de los recubrimientos.

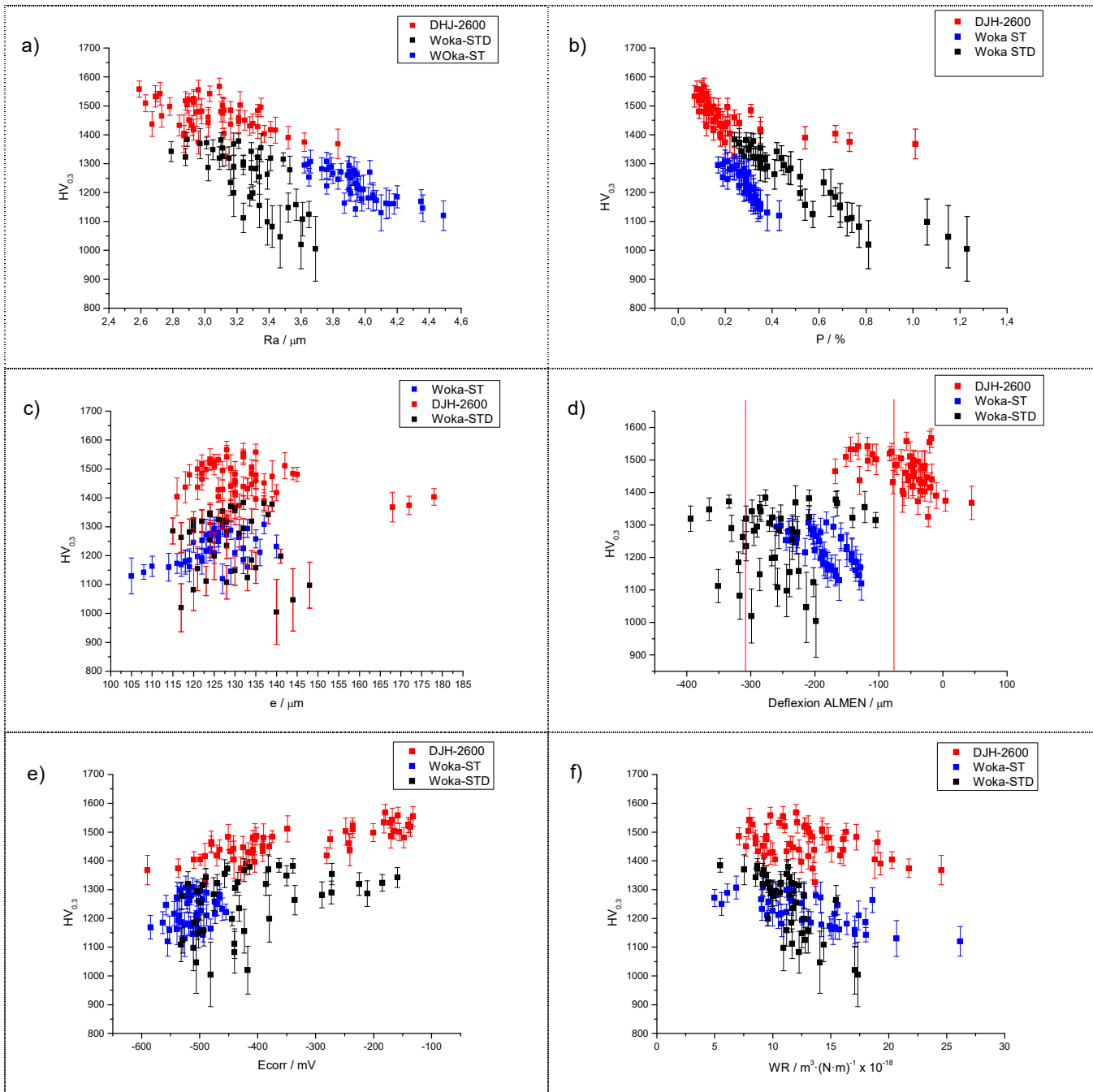


Fig.6.111: Análisis general de dureza respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

6.3.5.6. Análisis comparativo de resultados de corrosión.

La comparación general de los niveles de E_{corr} de los recubrimientos proyectados por las tres pistolas HVOF evaluadas, que se presenta en forma gráfica en la Fig. 6.111, permite observar las diferencias existentes entre las pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y combustible gaseoso (DJH-2600) en función de las condiciones termocinéticas de proyección.

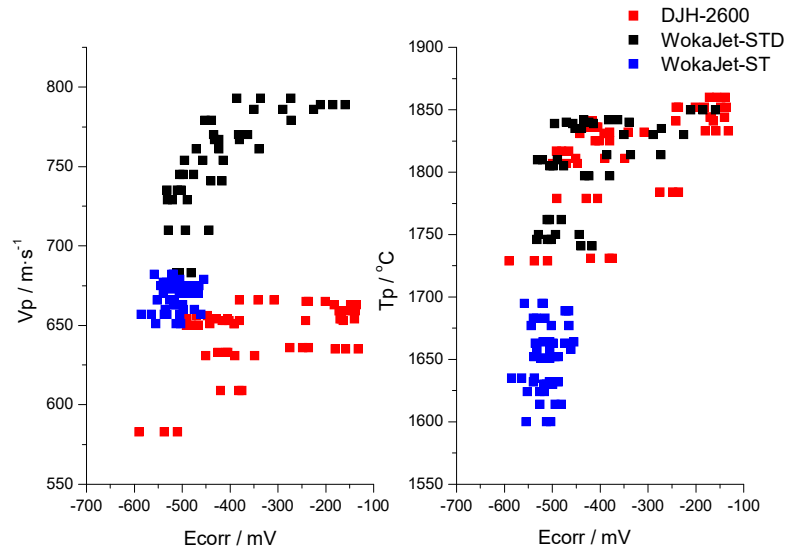


Fig.6.112: E_{corr} en función de la pistola HVOF utilizada y expresado en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

El análisis de los valores mostrados en las gráficas de la Fig. 6.111 parece evidenciar diferencias entre la pistola WokaJet-ST y las otras dos pistolas evaluadas, donde el menor nivel energético y termocinético experimentado por los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST parece aumentar su E_{corr} hacia valores más anódicos, reduciendo así su resistencia a la corrosión respecto a las otras dos pistolas.

Tal y como puede observarse en las gráficas de la Fig.6.112, la pistola DJH-2600 genera los valores más nobles de potencial de corrosión (E_{corr}) de las tres pistolas HVOF evaluadas, que serían ligeramente más nobles que los valores óptimos de E_{corr} alcanzados por los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-STD. El análisis de las gráficas de la Fig.6.112 refleja diferencias entre las configuraciones internas de la pistola WokaJet-400, que refleja una resistencia a la corrosión claramente inferior en los recubrimientos proyectados con la configuración ST en forma de valores de potencial de corrosión más anódicos.

El análisis de la gráfica de la Fig.6.113 permite observar las diferencias a nivel de E_{corr} de los recubrimientos en función de la pistola HVOF y del Ce utilizado.

Dicho análisis muestra las evidentes diferencias de atmósfera de proyección existentes entre la pistola de combustible gaseoso DJH-2600 y la pistola de combustible líquido WokaJet-400, con una atmósfera reductora y oxidante, respectivamente.

También se puede observar la diferencia entre las muestras obtenidas con ambas configuraciones internas de la pistola WokaJet-400, que nuevamente parecen acentuarse más en aquellas recetas marcadamente oxidantes ($C_e > 1$) y de mayor velocidad de proyección.

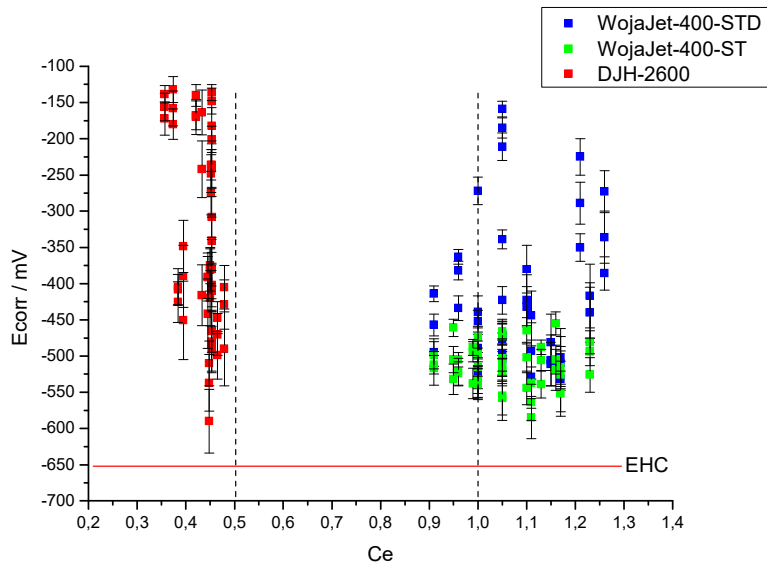


Fig.6.113: Valores de E_{corr} en función de la pistola HVOF y de C_e .

En la Fig.6.114 se muestra el análisis comparativo de E_{corr} respecto al resto de propiedades de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada, cuyo análisis ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- Una clara tendencia a la reducción de E_{corr} hacia valores más nobles (catódicos) a medida que se reduce la R_a de los recubrimientos. Los recubrimientos ST son los que presentan mayores valores de R_a , como consecuencia de su menor grado de compactación fruto de sus mínimos niveles T_p y reducidos niveles de V_p . En consecuencia, los recubrimientos Woka-ST son los que presentan valores más anódicos de E_{corr} . A pesar de las diferencias de V_p entre las pistolas DJH-2600 y Woka-STD, sus recubrimientos presentan E_{corr} similares.
- El análisis comparativo permite observar una cierta tendencia de las pistolas STD y DJH a la reducción del E_{corr} anódico hacia valores más nobles con la reducción de la porosidad.
- No se observa ninguna relación directa entre el E_{corr} y el espesor de los recubrimientos proyectados. Los valores óptimos de E_{corr} se han obtenido con un intervalo de valores de espesor intermedios, comprendido entre 120 μm y 140 μm en las tres pistolas.

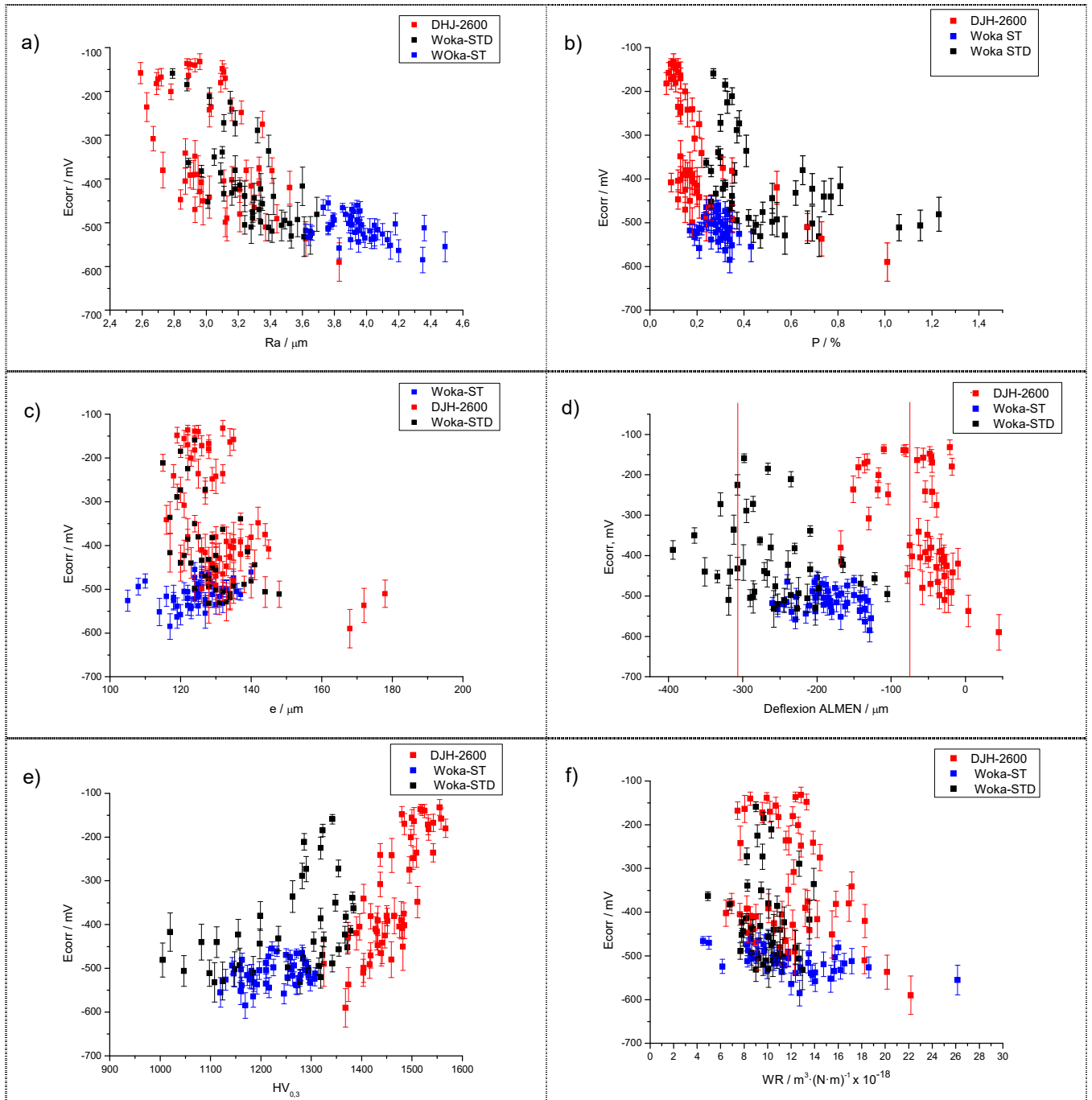
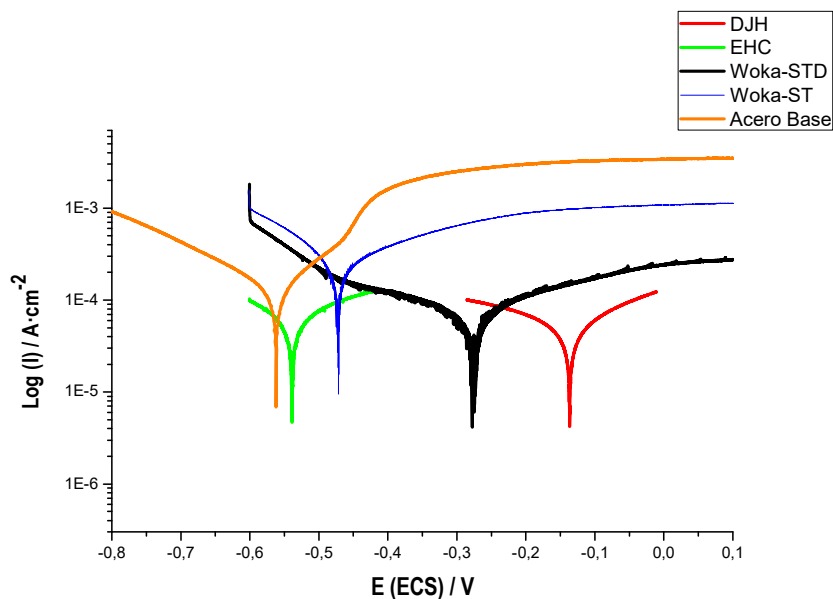


Fig.6.114: Análisis general de E_{corr} respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

- A nivel general, no se puede afirmar que exista una relación directa entre el nivel de deflexión Almen y el E_{corr} de los recubrimientos, puesto que la pistola Woka-STD y la pistola DJH-2600 muestran grandes diferencias en cuanto a deflexión Almen para valores de E_{corr} muy similares. A la vista de los resultados, la presencia de tensiones compresivas mejoraría la resistencia a la corrosión de los recubrimientos proyectados por una misma pistola hasta cierto nivel límite.

- Una tendencia a la reducción de E_{corr} hacia valores más nobles a medida que aumenta la dureza de capa, independientemente de la pistola HVOF utilizada. Los recubrimientos proyectados con las pistolas STD y DJH alcanzan valores más elevados de dureza, alcanzando asimismo valores más nobles de E_{corr} .
- No se observa ninguna tendencia entre la WR y el E_{corr} de los recubrimientos.

Las curvas de polarización obtenidas en los ensayos de corrosión potenciodinámica se ajustarían en gran medida a los descritos en la bibliografía, [BBB10, BGL06, CCD04, CHK06, GLC04, PNW01, TBM01], con valores de E_{corr} más nobles y valores de I_{corr} más bajos o del mismo orden que los descritos por otros autores para este mismo tipo de recubrimientos y medio electrolítico. La gráfica de la Fig.6.115 muestra cinco gráficas de corrosión potenciodinámica representativas del estudio, que corresponden a los recubrimientos óptimos de las tres pistolas evaluadas, junto al del acero base sin recubrir y al recubrimiento de cromo duro electrolítico tradicional EHC.



	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A}$	β_a / mV	β_c / mV	R_p / Ω
Steel	-569,95	0,15	17,6	19,1	18807
EHC	-539,63	1,38	130,5	111,8	14104
Woka-ST	-472,73	57,04	103,5	215,7	656
Woka-STD	-271,85	3,61	237,1	260,5	11115
DJH-2600	-137,17	2,38	221,9	398,7	26181

Fig.6.115: Curvas de polarización cíclica de los recubrimientos óptimos de las tres pistolas HVOF evaluadas, respecto al acero base y al recubrimiento EHC.

El análisis de las gráficas de la Fig. 6.115 ha reflejado los siguientes aspectos:

- La curva correspondiente al recubrimiento proyectado con la pistola DHJ-2600 ha presentado los valores más nobles de potencial de corrosión (E_{corr}) junto a los valores más reducidos de densidad de corriente (I_{corr}) de todos los materiales analizados, constatando su mayor resistencia a la corrosión.
- La curva correspondiente al recubrimiento proyectado con la pistola WokaJet-400-ST presenta los valores más anódicos de potencial de corrosión (E_{corr}) junto a los valores más elevados de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de los tres recubrimientos HVOF, constatando su menor resistencia a la corrosión.
- Los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF presentan valores más nobles de E_{corr} que los recubrimientos EHC lo que confirmaría una mayor resistencia al inicio de la corrosión.
- Los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF presentan valores más nobles de E_{corr} respecto al acero base sin recubrir lo que confirma el efecto protector de estos recubrimientos frente a la corrosión de los aceros.
- Solo los recubrimientos pertenecientes a la pistola Woka-STD y DJH han presentado valores de densidad de corriente inferiores a los mostrados por los recubrimientos EHC, lo que confirma a los recubrimientos HVOF base WC-CoCr como alternativa funcional a los recubrimientos electrolíticos EHC para aplicaciones destinadas al campo de la resistencia a la corrosión.

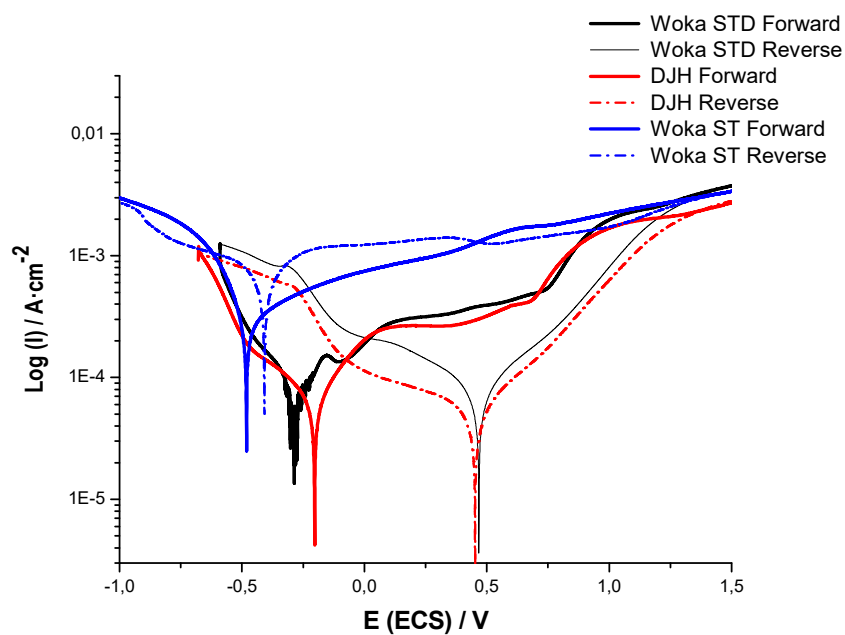


Fig.6.116: Curvas de polarización cíclica representativas de los recubrimientos WC-CoCr proyectados con las tres pistolas HVOF.

El análisis comparativo de las curvas de polarización representadas gráficamente en la Fig.6.116 ha permitido observar tanto las similitudes como los diferentes aspectos diferenciadores entre ellas, que se exponen de forma detallada a continuación:

- Los recubrimientos proyectados con las pistolas DJH-2600 y WokaJet-400 STD muestran un tramo pseudopasivo definido con un valor similar de densidad de corriente. No obstante, el recubrimiento proyectado con la pistola DJH-2600 presenta una mayor resistencia a la corrosión, reflejada en forma de un valor de E_{corr} más noble (catódico) y un valor de I_{corr} menor respecto al recubrimiento WokaJet-400-STD.
- El recubrimiento proyectado con la pistola WokaJet-400-ST ha mostrado unos valores de densidad de corriente más elevados que el resto, que reflejarían una mayor velocidad de los mecanismos de corrosión. La curva no ha mostrado un intervalo pseudopasivo definido como sí se ha observado en las otras dos pistolas, sino que presentaría una etapa continua de tipo transpasio tras la finalización de la etapa previa de activación de la corrosión. Esta etapa estaría caracterizada por un incremento lento pero continuo y progresivo de la densidad de corriente con el incremento del potencial aplicado, que reflejaría la imposibilidad del recubrimiento de generar una capa pasiva efectiva y/o estable.
- Los tramos de polarización inversa han mostrado una histéresis positiva en los recubrimientos proyectados con las pistolas DJH-2600 y WokaJet-STD, con valores de E_{corr} más nobles y valores de I_{corr} más bajas respecto a los tramos de polarización anódica, de forma similar a lo expuesto por otros estudios [LRK08].

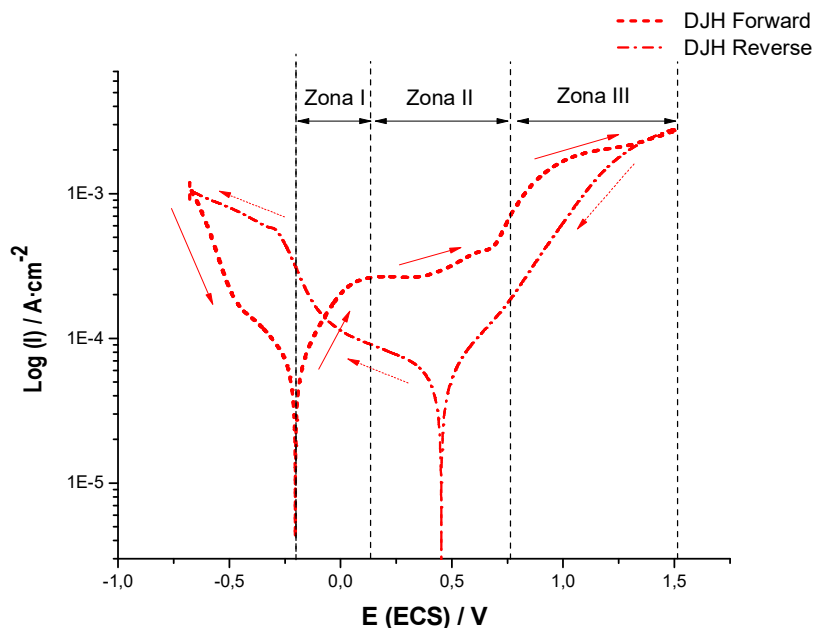


Fig.6.117: Curva de polarización cíclica representativa de los recubrimientos HVOF base WC-CoCr sumergidos en solución de HCl 0,1N.

El análisis en conjunto de las curvas de polarización cíclica obtenidas en este estudio mostraría la existencia de tres regiones distintas dentro del intervalo de potenciales de corrosión comprendido entre $0 \text{ V} < E_{\text{corr}} < 1,5 \text{ V}$, tal y como puede observarse en la curva representativa de la Fig.6.117:

- Una primera región ($E < 0,2 \text{ V}$) caracterizada por un incremento exponencial de la intensidad de corriente a medida que aumenta el potencial aplicado y que se inicia a partir de E_{corr} . Esta etapa estaría asociada a una etapa de activación de la corrosión, que según la literatura se correspondería con una corrosión de tipo generalizada de disolución selectiva de la fase matriz base CoCr de naturaleza metálica, hasta alcanzar una cierta estabilización de la densidad de corriente para valores de potencial cercanos a los $0,2 \text{ V}$ [LRK08, LRK10, LZG08]. La corrosión preferencial de la fase matriz vendría explicada por su mayor velocidad de corrosión respecto a la fase WC [Voo72], que se produciría de forma generalizada sobre toda la superficie expuesta del recubrimiento [BGL06], aunque con mayor virulencia en la intercara matriz/substrato y, que según diferentes referencias se centraría en la disolución del Co de la aleación matriz y de fase W disuelta en su interior [Gha80, SHo92, PRP13, SNe07].
- Una segunda etapa ($0,2 \text{ V} < E < 0,7 \text{ V}$) de tipo pseudopasivo, caracterizada por un mantenimiento prácticamente estable de la densidad de corriente a pesar del fuerte incremento del potencial aplicado, tal y como se ha descrito para este tipo de recubrimientos en diferentes referencias bibliográficas [MFZ04, CHK06, LRK10]. A pesar de que esta segunda etapa presenta un comportamiento muy similar al típico comportamiento pasivo, en los recubrimientos analizados se presenta a una densidad de corriente del orden de $3 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, que según diferentes referencias sería mucho mayor respecto a los valores típicos de pasividad del orden de $1 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [CHK06, MFZ04]. La formación de una capa de óxidos generados durante la fase I produciría un cierto grado de pasividad al reducir el área disponible para la corrosión, pero que sería disuelta cíclicamente por los iones cloruro de la solución [PHN02].
- Una tercera etapa ($E > 0,7 \text{ V}$) caracterizada por un nuevo incremento de la densidad de corriente al aumentar el potencial aplicado, que se produce de modo similar al típico comportamiento transpasivo y, que según diferentes referencias estaría explicado por la oxidación del W y del C de la fase carburo WC [CHK06, HEx96, HEx97, LSH15, LRK10]. Esta etapa estaría caracterizada por la formación de óxidos de W preferentemente de fase WO_3 , y a su disolución posterior en el electrolito en fase WO_4 [KSk01, LRK08, LZK10, SNe06, SSM00].

La observación mediante SEM de la superficie corroída de los recubrimientos ha permitido observar la formación de una capa de óxido superficial, que mostraría diversidad de morfologías de óxido sin presentar una estructura compacta como las típicas capas pasivas de los aceros inoxidables, sino que presenta una estructura granulosa y de aspecto quebradizo [LRK08].

En algunas zonas de la superficie, los límites/fronteras de esta estructura granulosa muestran unos límites ligeramente perfilados dando la sensación de una buena capa de pasiva de óxido. En otras zonas de la superficie, la capa granulosa se muestra fracturada, con grietas que resiguen el perímetro de las partículas de WC dando la sensación de una estructura fracturada.

La presencia de este agrietamiento de la capa de óxido indicaría que el electrolito habría penetrado en las capas inferiores a través de ciertos defectos superficiales, muy probablemente a través de picaduras generadas por el desprendimiento de partículas de carburo WC y a través de las microhendiduras generadas por la disolución preferencial de la fase matriz en la intercara matriz/substrato [SNe03, SNe06, PRP13].

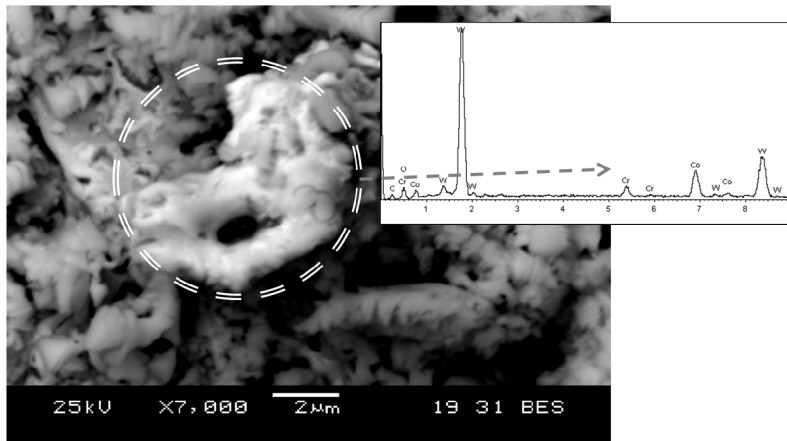


Fig.6.118: Micrografía SEM y espectro de composición EDS del óxido de cobalto y cromo formado sobre los recubrimientos sometidos a ensayos de polarización cíclica, [PRP13].

En las imágenes de la Fig.6.118 y Fig.6.119 pueden observarse las dos morfologías mayoritarias de óxido observadas sobre la superficie oxidada de los recubrimientos sometidos a corrosión. Los análisis EDX mostrarían una composición rica en O, Co y Cr en el óxido presente en la Fig.6.118 y la presencia mayoritaria de O y W en el óxido presente en la Fig.6.119.

La formación de capas de óxido sobre la superficie de la matriz tras la realización de los ensayos de polarización cíclica ha sido constatada por diversos estudios [LRK08], cuya composición comprendería la presencia de óxidos tipo CO_3O_4 , WO_3 y clusters de WO_6 , entre los más destacados [SSM00, LRK08, LZK10, KSk01], cuya composición concordaría con los resultados obtenidos mediante SEM-EDS.

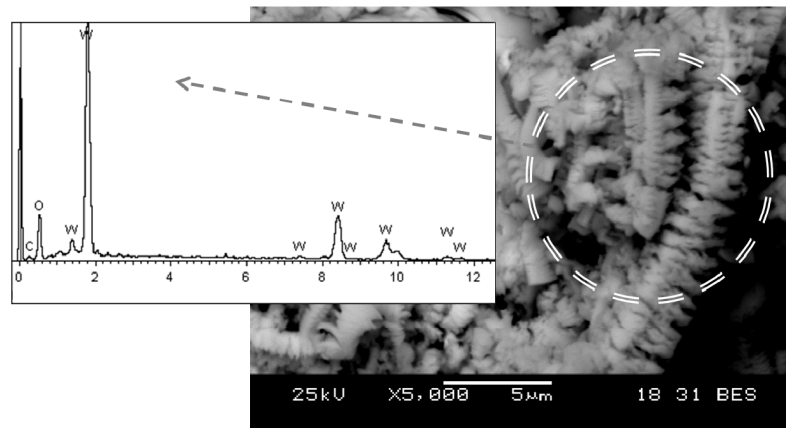


Fig.6.119: Micrografía SEM y espectro de composición EDS del óxido de tungsteno formado sobre los recubrimientos sometidos a ensayos de polarización cíclica, [PRP13].

Una vez limpiadas las muestras sometidas a corrosión, la observación SEM de la superficie de los recubrimientos ha mostrado la presencia de gran densidad de orificios de geometría poliédrica y forma irregular esparcidos por la superficie, que corresponderían a los huecos/orificios generados por el desprendimiento de las partículas de WC, tal y como puede observarse en la micrografía presente en la Fig 6.120.

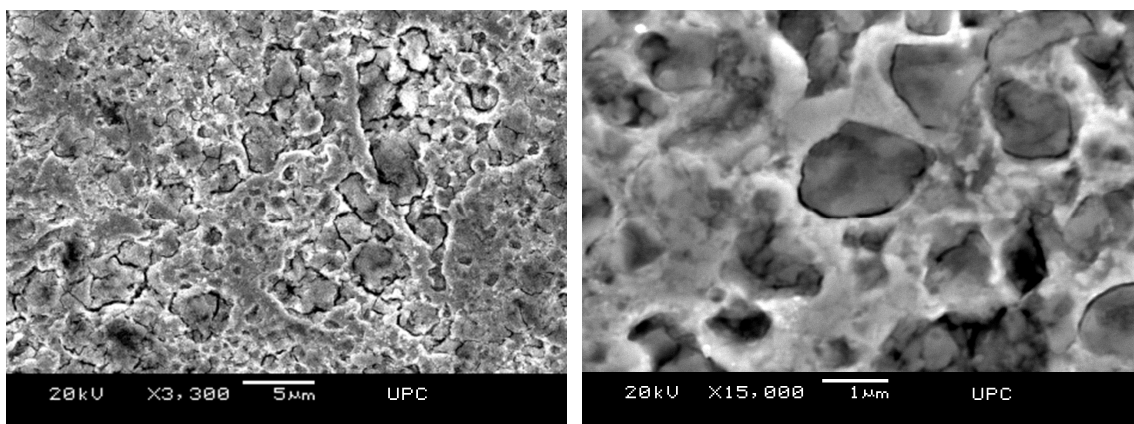


Fig.6.120: Micrografías SEM de la superficie de los recubrimientos sometidos a ensayos de polarización cíclica, con detalle de la presencia de orificios generados por el desprendimiento de partículas de WC así como de microhendiduras formadas por la corrosión preferencial de la intercara matriz/substrato, [PRP13].

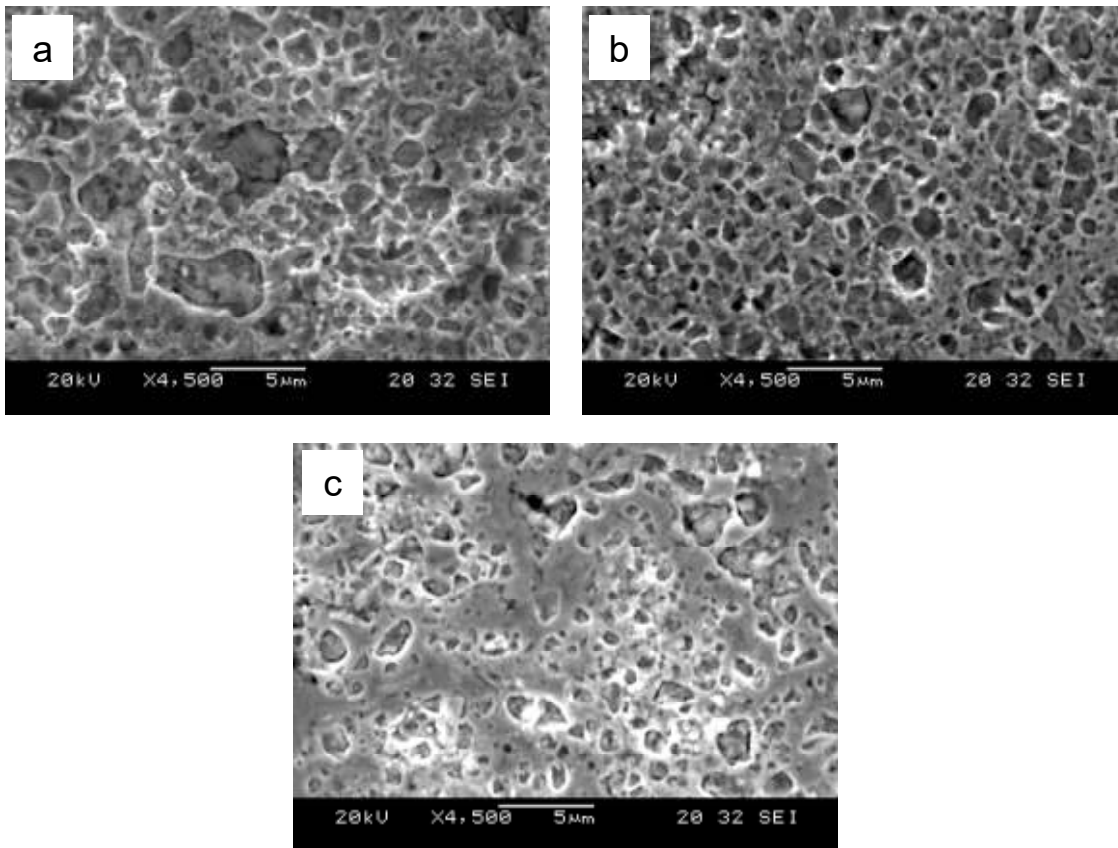


Fig.6.121: Micrografías SEM de la superficie de zonas expuestas a ensayos de corrosión potenciodinámica: a) Recubrimiento Woka-STD R15, b) Recubrimiento Woka-ST R71, c) Recubrimiento R5.

Los huecos originados por el desprendimiento de las partículas de WC se transforman en puntos de nucleación de picaduras de corrosión a través de mecanismos de “micro-pitting” e incluso de mecanismos de corrosión por micro hendiduras “micro-crevice”, lo que origina la aparición de mecanismos secundarios de corrosión y la aceleración consecuente de la corrosión de los recubrimientos.

El análisis superficial comparativo mediante SEM de los tres recubrimientos representativos mostrados en la Fig.6.121, pone de manifiesto diferencias en cuanto al aspecto superficial de las tres muestras. El aspecto superficial de los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400 presentan un aspecto similar, caracterizado por una presencia uniforme de orificios poliédricos esparcidos uniformemente por toda la superficie del recubrimiento expuesta a la corrosión, independientemente de la configuración de combustión utilizada. El aspecto superficial del recubrimiento proyectado con la pistola DJH-2600 presenta zonas con presencia uniforme de orificios poliédricos y zonas sin presencia de ellos. La presencia de zonas sin orificios apuntaría a que son zonas de mayor resistencia a la corrosión, que habrían actuado

como zonas catódicas durante la corrosión sin padecer los efectos de disolución/oxidación de la fase WC.

El material proyectado con la pistola DJH-2600 es sometido a tiempos máximos de permanencia a las temperaturas elevadas de proyección, lo que acaba generando mayores niveles de T_p y en consecuencia mayores grados de descomposición térmica del material proyectado. La mayor descomposición térmica de la fase WC se traduciría en una mayor formación de fase W_2C y W junto a la mayor disolución de W y C en la fase matriz. Las zonas de fase matriz con mayor disolución de W y C actuarían como zonas catódicas respecto a zonas sin disolución, lo que explicaría la presencia de zonas con y sin presencia de orificios en la superficie expuesta a la corrosión de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.

El análisis en sección transversal de los recubrimientos sometidos a los ensayos de corrosión ha revelado dos tipos principales de mecanismos de corrosión, que también se han visto reflejados en las curvas de polarización.

- Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 y la pistola WokaJet-STD que han presentado mayor resistencia a la corrosión han mostrado la acción de mecanismos de corrosión uniforme sobre su superficie, cuya elevada resistencia a la corrosión se ha reflejado en las curvas de polarización en forma de histéresis positiva en el tramo de curva de polarización inversa, con valores más nobles de potencial y valores más bajos de densidad de corriente. La acción de la corrosión se ha visto limitada solo a la superficie, sin mostrar signos de penetración del electrolito hacia el interior del recubrimiento y mucho menos hasta alcanzar la intercara capa/substrato.
- Los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-400-ST presentan un cierto grado de penetración del electrolito hacia el interior del recubrimiento a través de dos mecanismos principales: a través de la porosidad interconectada "pitting corrosion", o bien, a través de mecanismos de corrosión por microhendiduras "micro-crevice corrosion" generadas en las fronteras inter-splat o en fronteras intercapa. Dicho efecto se ha traducido en las curvas de polarización inversa caracterizadas por una histéresis positiva en cuanto a valores de potencial pero con densidades de corriente más elevadas, que según diversas referencias bibliográficas serían indicativo de la acción de mecanismos de corrosión localizada [LRK08, LRK10].

La observación mediante SEM de los recubrimientos sometidos a corrosión en sección transversal ha confirmado que los mecanismos de corrosión de los recubrimientos HVOF se concentran principalmente en la fase matriz, y de forma preferencial en la intercara matriz/refuerzo, lo que termina por provocar el desprendimiento de las partículas de WC.

La diferencia de potencial generada entre la fase matriz y las partículas de refuerzo causa la acción de mecanismos de corrosión microgalvánica entre ellas y con mayor celeridad tratándose de un electrolito ácido y con presencia de iones cloruro. Este hecho, unido al efecto de área ocupada a favor de la fase mayoritaria catódica base WC, explicaría la severa corrosión microgalvánica padecida por la fase matriz [HNe97]. A medida que el material de la fase matriz se va corroyendo y disolviendo, que se produce a nivel generalizado pero de forma predominante en la intercara matriz/refuerzo, las partículas de WC se desprenden de la matriz dejando en su lugar pequeños huecos de tamaño micrométrico.

El análisis en sección transversal también ha permitido observar cierta presencia de macropicaduras “pitting” en algunos recubrimientos, especialmente en aquellos con mayores niveles de porosidad interna, que se han mostrado en forma de desprendimiento de “splats” enteros, en aquellas capas donde se ha generado un fuerte ataque corrosivo a través de las fronteras inter-splat, muy probablemente a través de mecanismos de corrosión por microhendiduras (micro-crevice corrosión), tal y como se indica en ciertas referencias bibliográficas [Atu91, PNW01, SNH01, Tue93]. Una vez se ha iniciado este mecanismo de corrosión, el electrolito presente en el interior de la hendidura va reduciendo su contenido en oxígeno disminuyendo asimismo el pH, y los iones cloruro Cl⁻ gracias a su elevada movilidad migran hacia el interior de la hendidura, favoreciendo la aparición de fenómenos de hidrólisis que reducen drásticamente el pH de la solución (con un proceso auto catalítico) [BGL06].

Los mecanismos de corrosión por hendiduras provocan la formación de grietas paralelas a la superficie del recubrimiento, tal y como puede observarse en las micrográficas SEM de la Fig.6.122, que eventualmente pueden provocar el desprendimiento de pequeños fragmentos de capa, como por ejemplo “splats”. El hecho de que estas grietas se propaguen únicamente en dirección paralela a la intercara capa/substrato parecería indicar que las fronteras inter-splat actuarían como una de las trayectorias preferenciales de propagación de la corrosión y en especial de la corrosión por hendiduras (crevice).

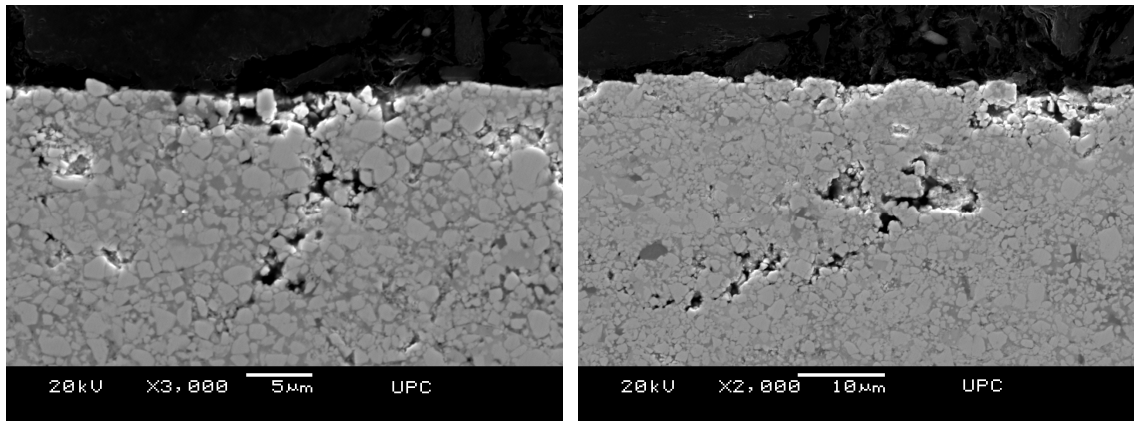


Fig.6.122: Micrografías SEM de la sección transversal de recubrimientos sometidos a ensayos de polarización cíclica, con detalle de la presencia de mecanismos de corrosión por picaduras y/o por hendiduras, [PRP13].

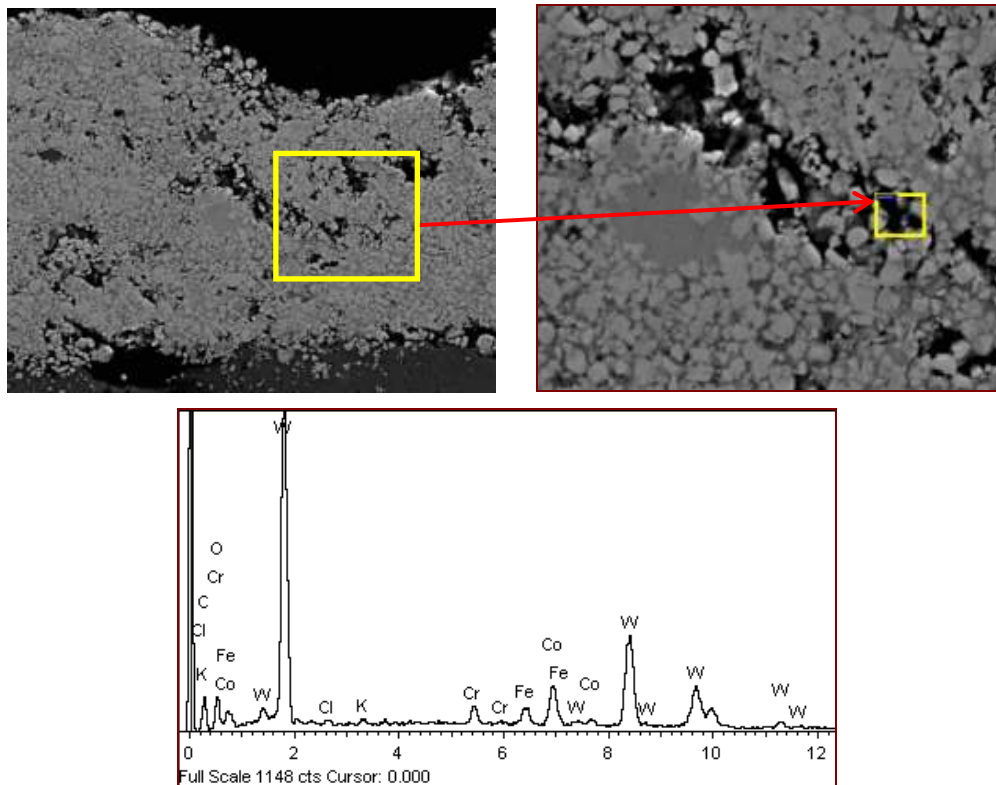


Fig.6.123: Micrografías SEM de la sección transversal y a diferentes aumentos de una picadura de corrosión con presencia de iones Cl^- , O y Fe en su interior mediante análisis EDS.

A través de las fronteras inter-splat, fronteras intercapa y de la porosidad interconectada, en algunos casos, el electrolito alcanza el sustrato de acero, lo que provoca la generación de una pila galvánica y la activación de la corrosión selectiva y acelerada del acero base. Una vez el electrolito ha alcanzado el sustrato se genera una pila galvánica, donde el sustrato actuaría como ánodo respecto al recubrimiento,

lo que provocaría la oxidación acelerada del acero base. La presencia de iones cloruro y de un pH bajo provocarían la formación y disolución continua de los óxidos de hierro generados por la corrosión del acero base, que se desplazarían a través de las hendiduras y porosidades hasta aflorar en la superficie del recubrimiento. La Fig.6.123 muestra la presencia de hierro, oxígeno y cloro en el interior de una hendidura presente en el centro del recubrimiento, que probaría la afectación de la corrosión sobre el sustrato.

La observación superficial mediante SEM de los recubrimientos EHC ha mostrado la acción única de mecanismos de corrosión de tipo localizado por toda la superficie del recubrimiento, que se han mostrado en forma de picaduras de corrosión tal y como puede observarse en la Fig.6. 124 y se describe en la bibliografía [BGL06].

La gran densidad de agrietamiento superficial del recubrimiento EHC tiene su origen en los procesos de relajación de las tensiones residuales de tracción generadas durante el proceso electrolítico, como resultado de la absorción de hidrógeno experimentado por este tipo de recubrimientos. La presencia de estas grietas transversales al recubrimiento favorece la penetración del electrolito hacia el interior del mismo por efecto de capilaridad, alcanzando rápidamente la intercara capa/sustrato.

Una vez el electrolito alcanza el sustrato de acero se genera espontáneamente una pila galvánica, cuyo cátodo es el recubrimiento EHC y cuyo ánodo es el sustrato de acero, que genera una inmediata aceleración de la corrosión del acero. La presencia de iones cloruro en el electrolito y de bajos valores de pH provocan tanto la disolución como la continua formación de óxidos de corrosión del acero, lo que imposibilita la acción protectora pasiva de cualquiera de los óxidos generados por el sustrato, así como de los óxidos presentes en el propio recubrimiento.

La formación y disolución de los óxidos de hierro producto de la corrosión del acero base provoca el afloramiento puntual de estos óxidos en la superficie del recubrimiento (Fig.6. 124), cuyo transporte se produce a través de la red de grietas del recubrimiento EHC. Finalmente, el efecto volumen de los óxidos de hierro generados por la corrosión del acero base provocan un incremento continuo de las tensiones sobre el recubrimiento EHC hasta provocar su desprendimiento y/o levantamiento de secciones de capa.

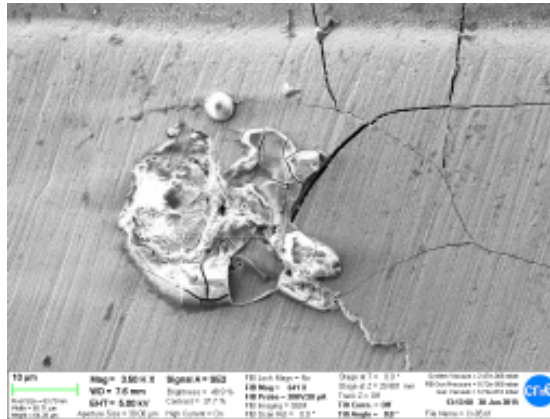


Fig.6. 124: Micrografía SEM superficial de un recubrimiento EHC sometido al ensayo de polarización cíclica, con detalle de la presencia de una picadura de corrosión localizada en una de las múltiples grietas presentes en la superficie del recubrimiento.

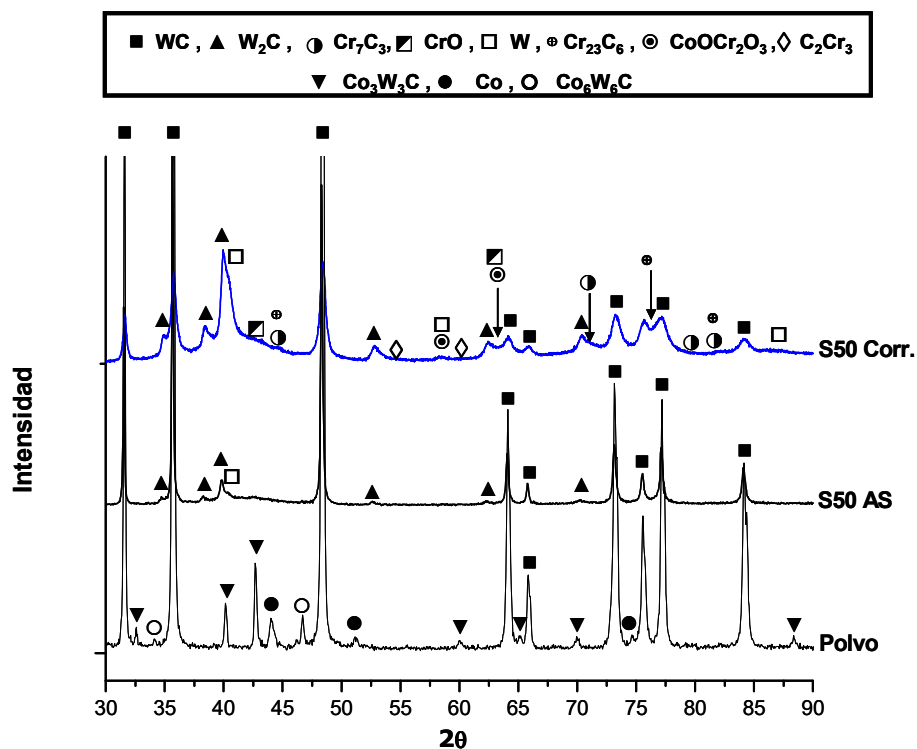


Fig.6.125: Espectros de difracción del recubrimiento proyectado con la receta R15 de la pistola WokaJet-STD, con detalle del espectro del polvo de aporte, del recubrimiento en estado de proyección y de la zona expuesta al ensayo de corrosión.

La realización de análisis mediante difracción rasante de rayos X ha permitido detectar e identificar las fases presentes en la superficie del recubrimiento, que se han analizado dentro y fuera de la zona expuesta a los ensayos de corrosión potenciodinámica. La Fig.6.125 muestra los espectros de difracción del polvo de aporte y de la zona expuesta y no expuesta a los ensayos de corrosión

potenciodinámica del recubrimiento óptimo proyectado con la pistola WokaJet-STD, mientras que la Fig.6.126 hace lo propio con la pistola DJH-2600.

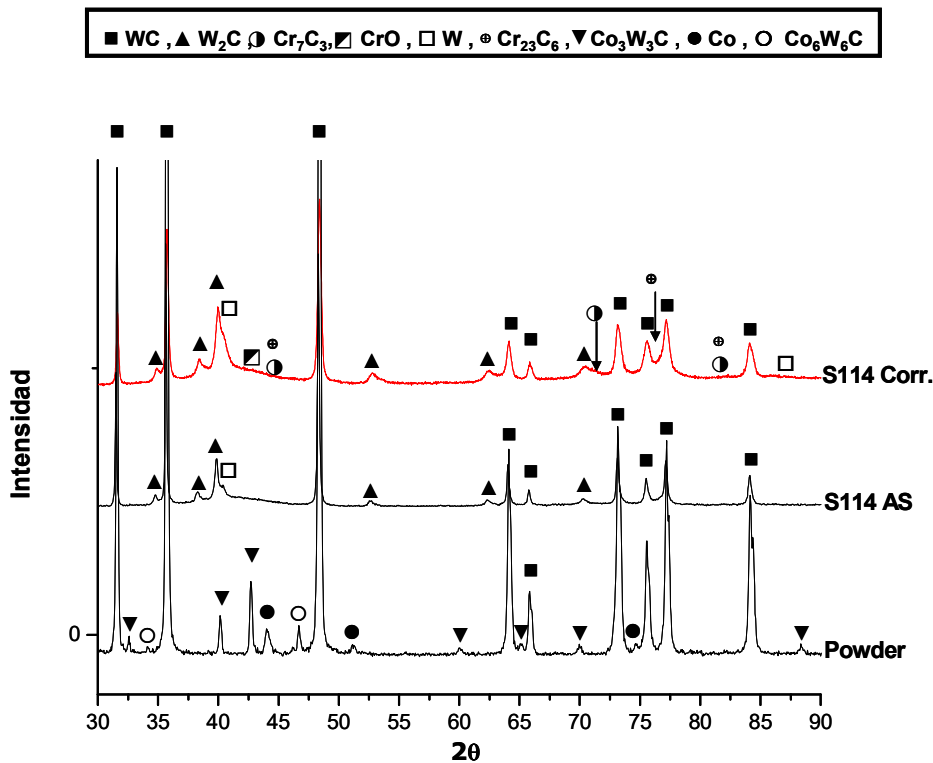


Fig.6.126: Espectros de difracción del recubrimiento proyectado con la receta R8 de la pistola DJH-2600, con detalle del espectro del polvo de aporte, del recubrimiento en estado de proyección y de la zona expuesta al ensayo de corrosión.

El análisis de los espectros de difracción mostrados en la Fig.6.125 y Fig.6.126, además de las fases (WC, W₂C, Co₃W₃C, W) ya detectadas en los recubrimientos en estado de proyección, también ha reflejado los siguientes aspectos diferenciadores:

- Todas las muestras presentan un pequeño pero perceptible desplazamiento de ángulos de difracción en sus picos hacia la derecha, como posible consecuencia de la realización de etapas de desbaste y pulido previas a la realización de los ensayos de corrosión. Las etapas de preparación superficial podrían introducir tensiones residuales de naturaleza compresiva en los recubrimientos que podría provocar este desplazamiento [MRV01, OVC12].
- Un crecimiento generalizado de la zona difusa presente en el intervalo de ángulos de difracción comprendido entre $35 < 2\theta < 45$ tras los ensayos de corrosión. Este crecimiento de la zona difusa podría explicarse por el efecto de solapamiento con las nuevas fases de óxidos.
- Una reducción drástica de la intensidad de todos los picos de difracción de la fase WC respecto a los recubrimientos en estado de proyección, unido al

crecimiento de la intensidad de los picos de difracción pertenecientes a las fases W_2C y W , especialmente abrupto en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet. La degradación de la fase WC estaría asociada a la acción de mecanismos de oxidación/disolución [SNe06].

- La identificación de nuevos picos de difracción pertenecientes a especies de óxidos tipo Cr_3O_4 , CoO y Cr_2O_3 , como resultado de la oxidación de la fase matriz durante el ensayo de corrosión.
- Un ensanchamiento generalizado de los picos de difracción respecto a los recubrimientos en estado de proyección, que estaría producido por el efecto de la variación de tamaños cristalográficos.

● WC; ▲ W_2C ; ◇ WO_3 ; ▣ CrO; ◆ CoO; ● $CoCr_2O_4$; ■ C_6Cr_{23} ; □ C_6Cr_7 ; ◆ Co_3O_4 ; ⊗ $H_2W_4O_{13}$

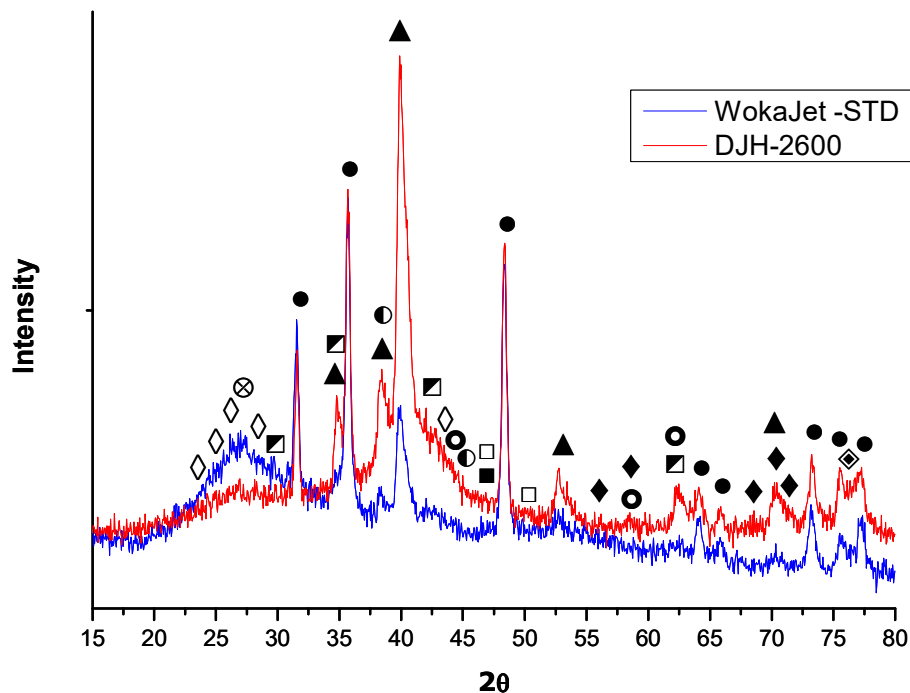


Fig.6. 127: Espectros de difracción de ángulo rasante de la superficie sometida a corrosión de los recubrimientos proyectados con la receta R8 de la pistola DJH-2600 y del recubrimiento proyectado con la receta R15 de la pistola Woka-STD.

La realización final de un análisis mediante difracción de rayos X con ángulo rasante ha permitido identificar con mayor exactitud los compuestos presentes en la superficie de las muestras oxidadas, tal y como puede observarse en los espectros presentes en la Fig.6. 127. El análisis de los espectros de difracción rasante presentes en la Fig.6. 127 ha permitido observar los siguientes aspectos:

- Una gran reducción generalizada del contenido de fase WC en superficie, con mayor incidencia en los recubrimientos proyectados con la pistola Woka respecto a la DJH, llegando incluso a presentar mayor intensidad en los picos de fase W₂C que en los de fase WC.
- La aparición de una segunda zona difusa en el intervalo de ángulos de difracción comprendido entre 22° < 2θ < 30° en todos los recubrimientos, con una mayor intensidad de señal en los recubrimientos proyectados con la pistola Woka respecto a la DJH, que correspondería a la presencia de óxidos de corrosión tipo WO₃, CrO y H₂W₄O₁₃, principalmente.
- La presencia de gran cantidad de fases de óxido en superficie, de entre las cuales destacan las fases WO₃, CrO, CoO, CoCr₂O₄, Co₃O₄ y H₂W₄O₁₃.

A la vista de los resultados obtenidos con el análisis de difracción rasante, los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet padecerían una mayor disolución de fase WC, que explicaría la mayor presencia de fase WO₃ y menor contenido de fase WC en superficie respecto a los recubrimientos proyectados con la pistola DJH. Los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet presentarían mayor cantidad de óxidos en superficie como resultado de un mayor grado de afectación por corrosión de ambas fases (refuerzo y matriz) del recubrimiento. No obstante, la obtención de valores más anódicos de E_{corr} y de valores más elevados de I_{corr} reflejaría que los óxidos formados en superficie no serían capaces de crear una capa pasiva protectora frente a la corrosión.

Así pues, a la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión y del análisis SEM de los recubrimientos, la óptima resistencia a la corrosión se alcanzaría en aquellos recubrimientos que presentan menores contenidos de porosidad interna, sin presencia de grietas, con una menor presencia de fronteras intercapa y con niveles moderados de descomposición térmica. Bajos niveles de porosidad reducirían tanto los mecanismos de corrosión por picadura “pitting” como por hendiduras “crevice”; la presencia de niveles moderados de disolución de W y C en la fase matriz aumenta su resistencia a la corrosión reduciendo su diferencia de potencial respecto a la fase refuerzo, mientras que niveles excesivos de descomposición térmica de la fase WC provocaría la formación de fase W₂C en la intercara matriz/refuerzo, lo que favorecería la corrosión por micropicaduras “micro pitting” y micro hendiduras “micro crevice”. El recubrimiento que ha exhibido el mejor comportamiento es aquel que ha alcanzado un mejor compromiso entre el calentamiento adecuado de las partículas proyectadas y una suficiente retención de carburos.

6.3.5.7. Análisis comparativo de resultados de velocidad de desgaste.

La comparación general de los niveles de velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados por las tres pistolas HVOF evaluadas, que se presenta en forma de gráfica comparativa en la Fig.6.128, permite observar las diferencias existentes entre las pistolas basadas en combustible líquido (Wokajet-400) y combustible gaseoso (DJH-2600) en función de las condiciones termocinéticas de proyección.

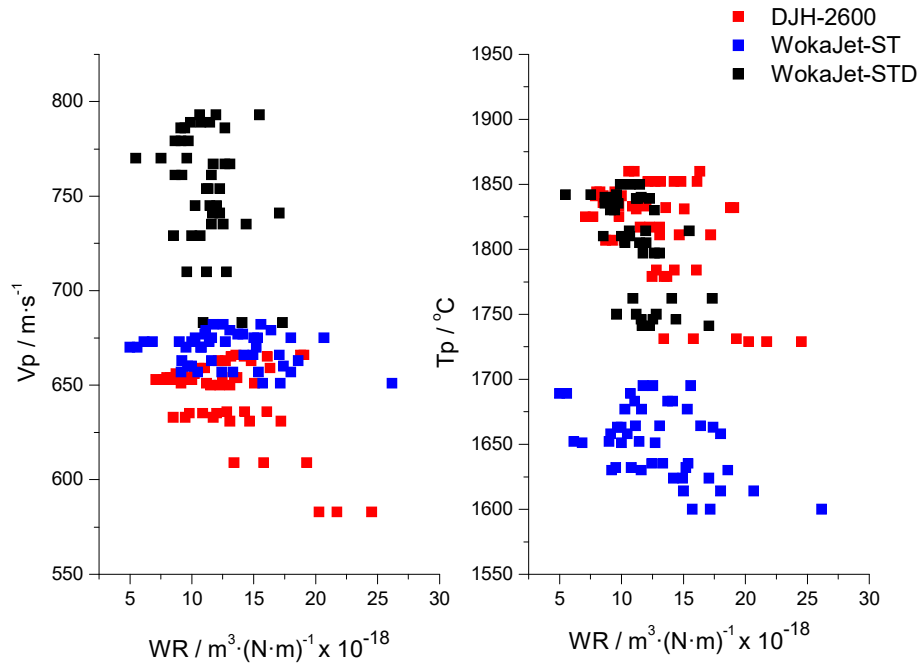


Fig.6.128: Valores de velocidad de desgaste en función de la pistola HVOF utilizada, expresados en función de las propiedades termocinéticas de proyección (V_p , T_p).

A pesar de las grandes diferencias entre las tres pistolas HVOF analizadas a nivel de energía cinética y térmica, el análisis de las gráficas de la Fig.6.128 muestra la obtención de valores óptimos de velocidad de desgaste similares con las tres pistolas HVOF. La pistola DJH-2600 genera los menores niveles de V_p junto a los niveles más elevados de T_p del material proyectado, que teóricamente aportarían un mayor grado de calentamiento y capacidad de deformación del material proyectado en el momento del impacto con la superficie del sustrato a recubrir. No obstante, las mismas gráficas muestran valores de velocidad de desgaste muy similares e incluso inferiores en los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST, que genera valores de V_p sensiblemente superiores y niveles significativamente menores de T_p .

También se han observado diferencias entre ambas configuraciones internas de la pistola de combustible líquido WokaJet-400, que refleja unos niveles de velocidad de

desgaste ligeramente inferiores en los recubrimientos proyectados con la configuración ST. A pesar de producir niveles significativamente menores de V_p y T_p , la pistola Woka-ST muestra valores de desgaste incluso ligeramente inferiores a las producidas por la pistola Woka-STD, que vendría explicado por tres factores fundamentales:

- La menor potencia térmica de la configuración ST permite utilizar menores D_p y ejercer menor impacto térmico sobre el sustrato a recubrir, lo que aumenta la calidad y la resistencia al desgaste y fatiga de los recubrimientos proyectados.
- Los menores niveles de V_p aumentan el tiempo de residencia del material proyectado en el interior de la llama de combustión, lo que aumenta la transferencia térmica hacia el interior del polvo de aporte y su mayor plasticidad en el momento del impacto con la superficie del sustrato. Además, la menor V_p comporta un menor grado de fractura de las partículas de WC en el impacto.
- El menor gramaje de alimentación de polvo implica un menor reparto de la energía de combustión, que se puede traducir en un mayor calentamiento del polvo de aporte. No obstante, dicho efecto se ve compensado por una menor potencia térmica de la llama.

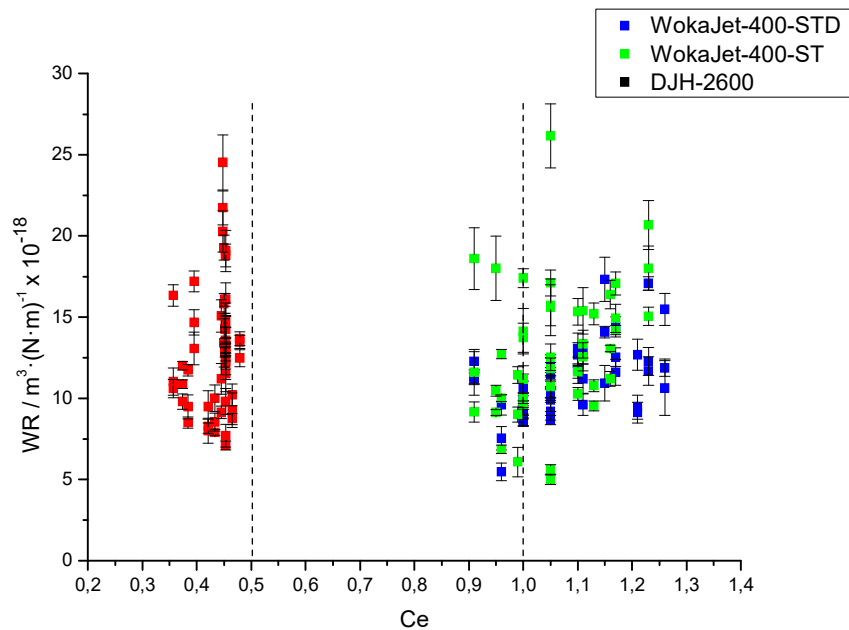


Fig.6.129: Valores de velocidad de desgaste en función de la pistola HVOF y de C_e .

La Fig.6.129 muestra los valores de velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados en función de la pistola HVOF y el C_e utilizados. Los valores mínimos y máximos de velocidad de desgaste se han obtenido en la pistola WokaJet-ST. La menor potencia térmica, junto al menor dimensionado interno de la pistola WokaJet-400-ST, la harían más inestable/sensible a la variación de los parámetros de

proyección. En la Fig.6.130 se muestra el análisis comparativo entre la resistencia al desgaste y las diferentes propiedades evaluadas sobre los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF.

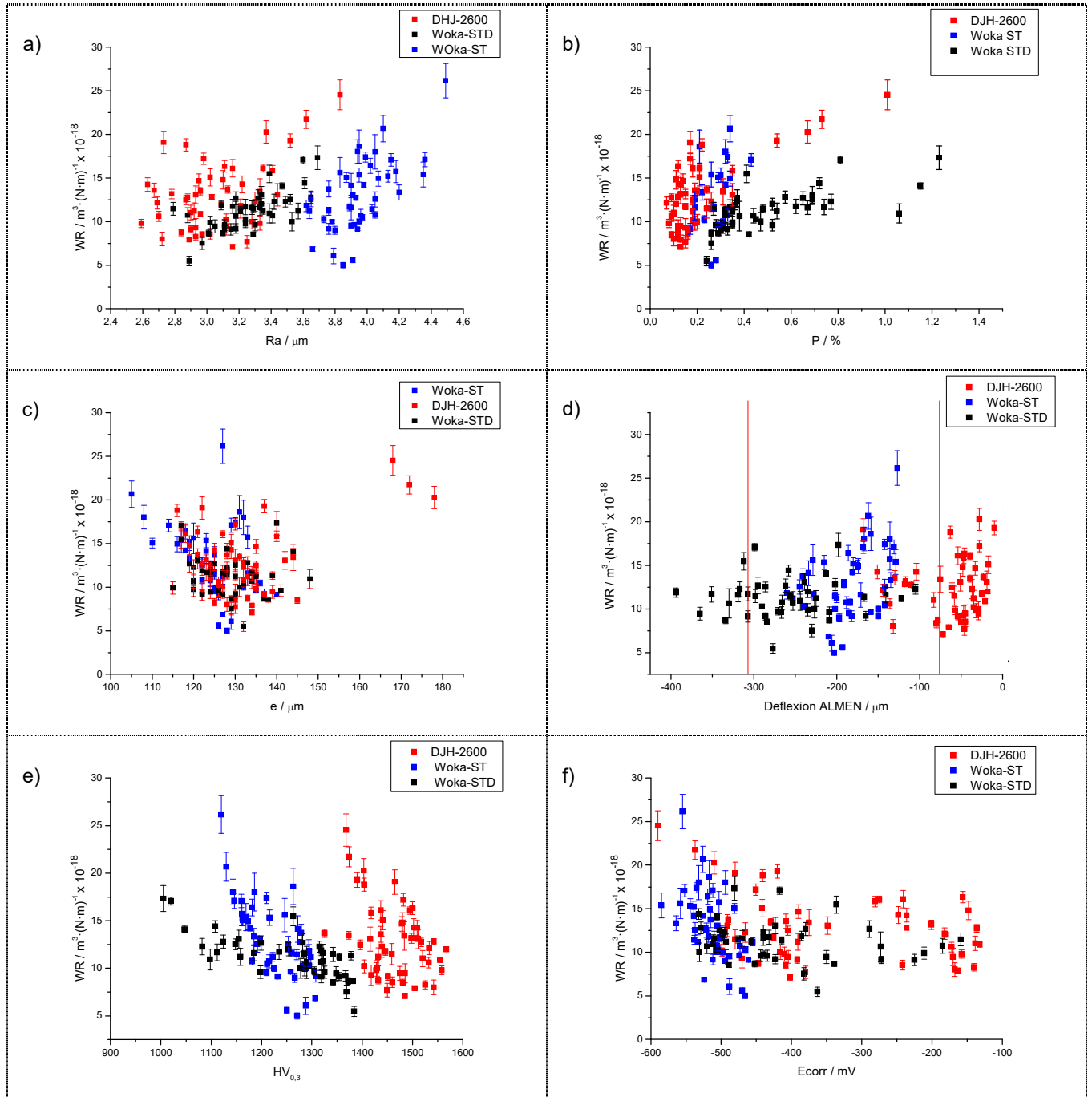


Fig.6.130: Análisis general de velocidad de desgaste respecto a las diferentes propiedades evaluadas en función de la pistola HVOF utilizada.

El análisis de la Fig.6.130 permite extraer las siguientes conclusiones:

- Los recubrimientos DJH han obtenido mínimos valores de Ra producto del mayor grado de calentamiento, deformación y compactación durante la

proyección. Los recubrimientos con máxima Ra de cada pistola han mostrado máximas velocidades de desgaste, respectivamente. No obstante, los recubrimientos DJH-2600 no muestran las menores velocidades de desgaste, lo que podría ser indicativo de un exceso de calentamiento y degradación térmica del material proyectado en ciertas recetas de proyección. Los valores máximos y mínimos de velocidad de desgaste se han alcanzado con recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-ST.

- Una cierta tendencia general al incremento de la velocidad de desgaste a medida que aumenta la porosidad de capa, independientemente de la pistola HVOF utilizada. A la vista de los resultados, se verifica un efecto positivo de la reducción de la porosidad sobre la resistencia al desgaste, aunque parece existir alguna problemática de mayor incidencia en la pistola DJH-2600 que impide que sus recubrimientos muestren valores mínimos de desgaste a pesar de poseer los niveles más bajos de porosidad.
- No se observa ninguna relación directa entre la velocidad de desgaste y el espesor de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. No obstante, las tres pistolas han presentado los mínimos valores de desgaste dentro de un mismo rango de espesor, comprendido entre $120 \mu\text{m} < e < 140 \mu\text{m}$.
- Los valores más elevados de resistencia al desgaste de los recubrimientos no se han presentado bajo valores máximos de tensiones residuales compresivas, independientemente de la pistola HVOF utilizada. A la vista de los resultados, la presencia de tensiones compresivas mejoraría la resistencia al desgaste de los recubrimientos hasta cierto nivel límite, por encima del cual se invierte tal efecto.
- Se observa una cierta tendencia a una reducción de la velocidad de desgaste con el incremento de dureza de capa, a pesar de que los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 no son los recubrimientos que presentan menores velocidades de desgaste a pesar de presentar los valores máximos de dureza.
- En las tres pistolas HVOF analizadas no se observa una relación clara entre el E_{corr} y la velocidad de desgaste de los recubrimientos proyectados. La mayor resistencia a la corrosión se ha presentado para los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, aunque no son los recubrimientos que presentan las mínimas velocidades de desgaste.

La realización de los ensayos de desgaste ha permitido evaluar el coeficiente de fricción en tiempo real durante toda la duración de los ensayos, que ha reflejado diferencias de comportamiento de los recubrimientos en función de la pistola HVOF

utilizada. En la Fig.6. 131 se muestran las tres gráficas de fricción representativas al recubrimiento óptimo en términos de velocidad de desgaste de cada una de las tres pistolas HVOF evaluadas.

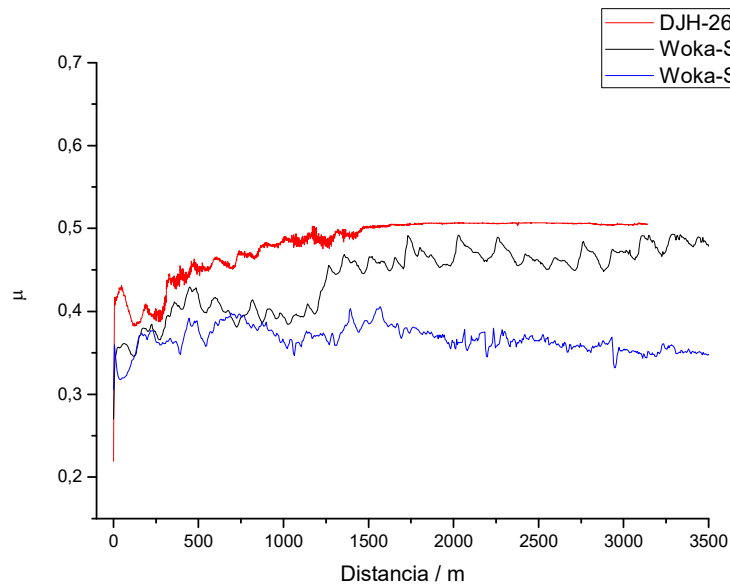


Fig.6. 131: Gráfica comparativa de fricción de los recubrimientos óptimos en cuanto a velocidad de desgaste de las tres pistolas HVOF evaluadas.

El análisis de las gráficas de la Fig.6. 131 ha reflejado los siguientes aspectos:

- Una cierta estabilidad del coeficiente de fricción del recubrimiento proyectado con la pistola WokaJet-ST, que se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo en un valor de μ comprendido entre 0,35 y 0,40. El análisis de la gráfica de fricción muestra una tendencia a la reducción paulatina de μ a medida que avanza el ensayo, que solo se ha observado en este recubrimiento y que podría explicar su menor velocidad de desgaste.
- Un incremento progresivo y fluctuante del coeficiente de fricción del recubrimiento proyectado con la pistola WokaJet-STD, que ha alcanzado valores de μ cercanos a 0,47 al final del ensayo. El comportamiento del coeficiente de fricción de este recubrimiento se asemejaría al típico comportamiento experimentado por los recubrimientos duros bajo la acción de mecanismos de desgaste abrasivo.
- Un rápido incremento del coeficiente de fricción del recubrimiento proyectado con la pistola DJH-2600 para posteriormente ir aumentando progresivamente hasta alcanzar valores ligeramente superiores a 0,5. La elevada fricción experimentada por este recubrimiento no concordaría con los bajos valores de velocidad de desgaste obtenidos, lo que haría pensar en la acción de algún

mecanismo de desgaste no identificado que provocaría estos elevados valores de coeficiente de fricción. La formación de una capa superficial de tipo “tribofilm” durante el ensayo de desgaste, tal y como se ha documentado en el apartado de análisis de desgaste de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 mediante microscopia SEM, explicaría los elevados niveles de coeficiente de fricción resultantes por la acción de mecanismos de desgaste adhesivo.

6.3.5.8. Análisis estadístico de resultados en función de la pistola HVOF.

En este apartado de la tesis se presentan los resultados del análisis estadístico comparativo realizado entre las tres pistolas HVOF objeto de estudio, con el fin de evaluar y comparar el efecto de la pistola HVOF sobre las propiedades de los recubrimientos generados.

En la Fig.6. 132 y Fig.6. 133 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del el efecto de la pistola HVOF sobre las variables termocinéticas experimentadas por el polvo proyectado, V_p y T_p , respectivamente.

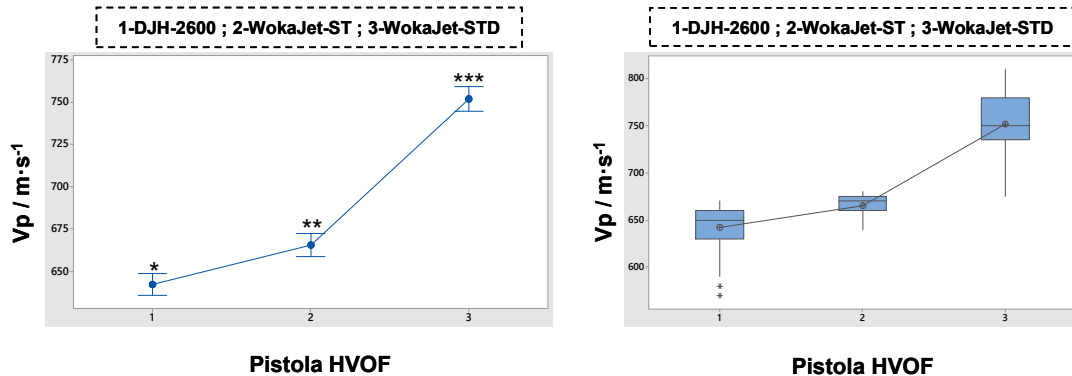


Fig.6. 132: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF respecto a la V_p alcanzada durante la proyección (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

El análisis de las gráficas de la Fig.6. 132 ha reflejado la existencia de diferencias estadísticas de V_p entre las tres pistolas HVOF evaluadas, siendo las pistolas DJH2600 y WokaJet-STD aquellas que han presentado menores y mayores niveles de V_p , respectivamente. No obstante, el análisis de las gráficas de la Fig.6. 133 mostraría diferencias estadísticamente significativas de T_p de la pistola Woka-ST respecto a las

otras dos pistolas, pero sin presencia de diferencias significativas de T_p entre la pistola DJH-2600 y la pistola Woka-STD.

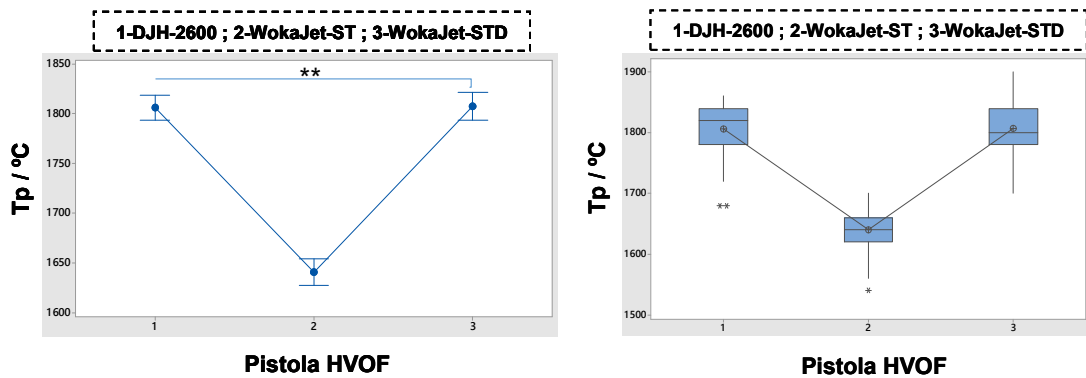


Fig. 6. 133: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre T_p alcanzada durante la proyección (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6. 134 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF en la rugosidad superficial media (R_a) de los recubrimientos generados, que ha mostrado la existencia de diferencias estadísticamente significativas. Los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST son los que presentan valores de R_a claramente más elevados, mientras que los recubrimientos proyectados por la pistola DJH-2600 presentan los valores mínimos de R_a .

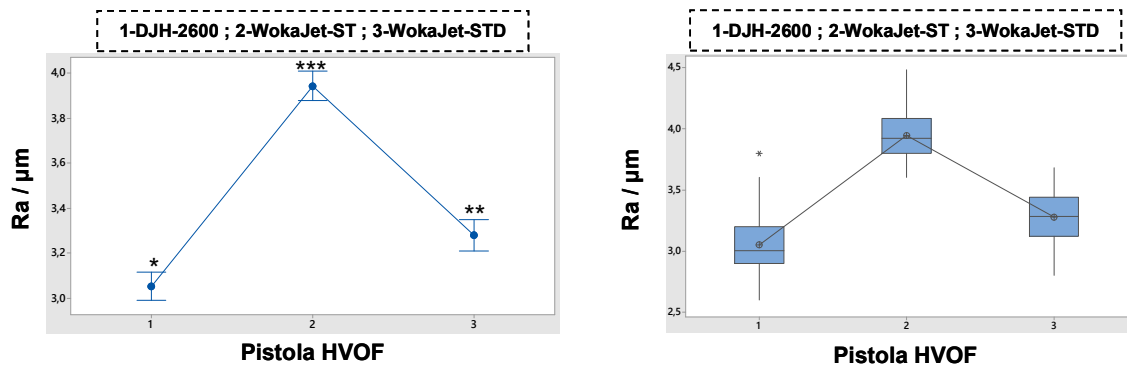


Fig. 6. 134: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre R_a de los recubrimientos (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6. 135 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el espesor de los recubrimientos generados, que ha reflejado diferencias estadísticamente significativas de la pistola Woka-ST respecto a

las otras dos pistolas, pero sin presencia de diferencias significativas entre las pistolas DJH-2600 y Woka-STD.

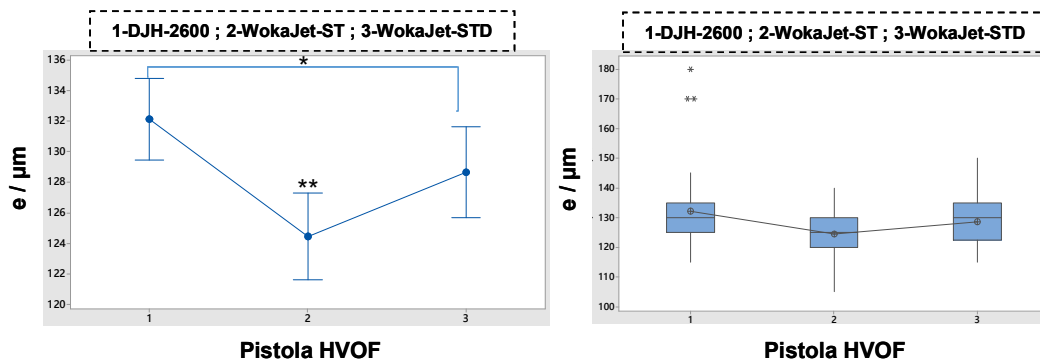


Fig. 6. 135: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el espesor de los recubrimientos (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6. 136 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre la porosidad de los recubrimientos generados, que ha reflejado diferencias estadísticamente significativas de la pistola Woka-STD respecto a las otras dos pistolas, pero sin presencia de diferencias significativas entre la pistola DJH-2600 y la pistola Woka-ST. Los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-STD presentan valores de porosidad estadísticamente superiores a los mostrados por el resto de pistolas.

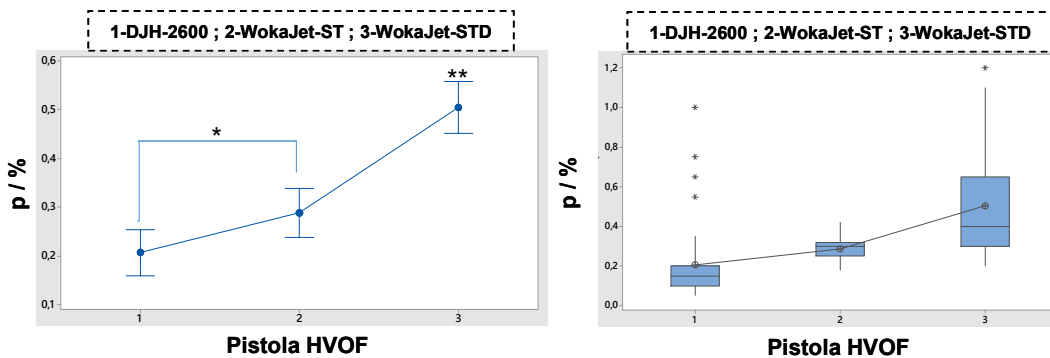


Fig. 6. 136: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre la porosidad de los recubrimientos, (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6. 137 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos

generados, que ha mostrado la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las tres pistolas HVOF. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 son los que presentan valores mínimos de deflexión Almen a compresión mientras que los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-STD presentan los valores máximos de deflexión Almen a compresión.

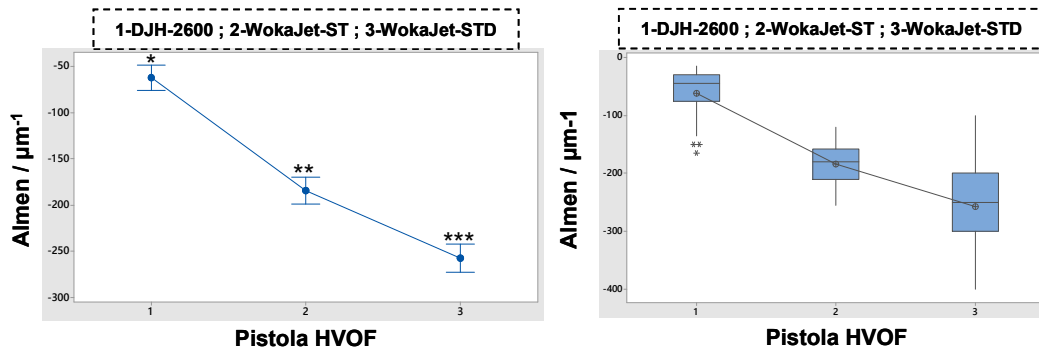


Fig. 6. 137: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos (izquierda), con detalle de la gráfica Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6. 138 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre la dureza de los recubrimientos generados, que ha reflejado diferencias estadísticamente significativas de la pistola DJH-2600 respecto a las otras dos pistolas, pero sin presencia de diferencias significativas de dureza entre ambas configuraciones ST y STD de la pistola WokaJet.

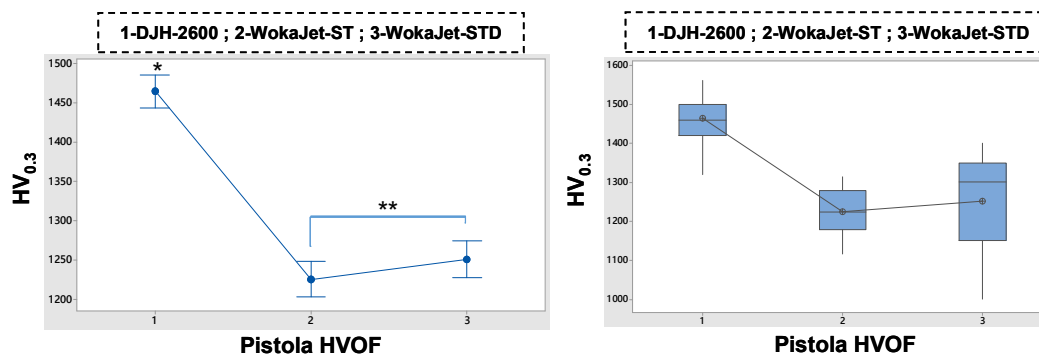


Fig. 6. 138: Gráfica estadística comparativa del efecto de HVOF sobre la dureza de los recubrimientos (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig. 6.139 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el potencial de corrosión de los recubrimientos

generados, que ha mostrado la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las tres pistolas HVOF. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 son los que presentan valores más nobles de E_{corr} mientras que los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST presentan los valores más anódicos de E_{corr} .

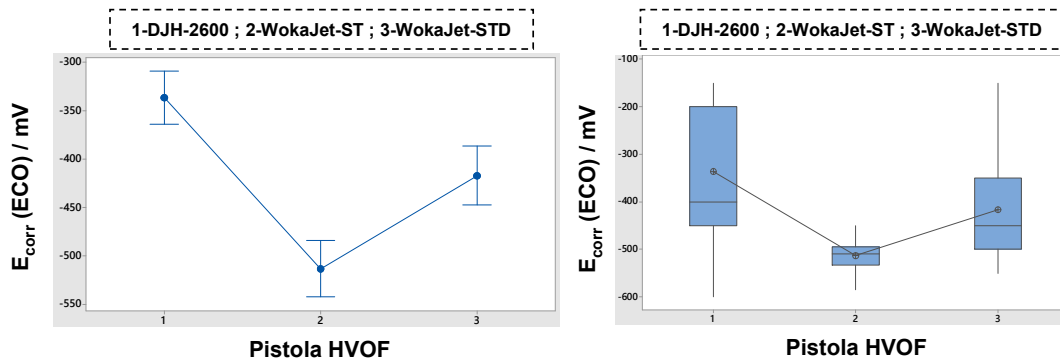


Fig.6.139: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre el E_{corr} de los recubrimientos, (izquierda), con detalle de la gráfica de valores Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

En la Fig.6.140 se muestran los resultados del análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre la velocidad de desgaste (WR) de los recubrimientos generados, que no ha mostrado la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre las tres pistolas HVOF evaluadas.

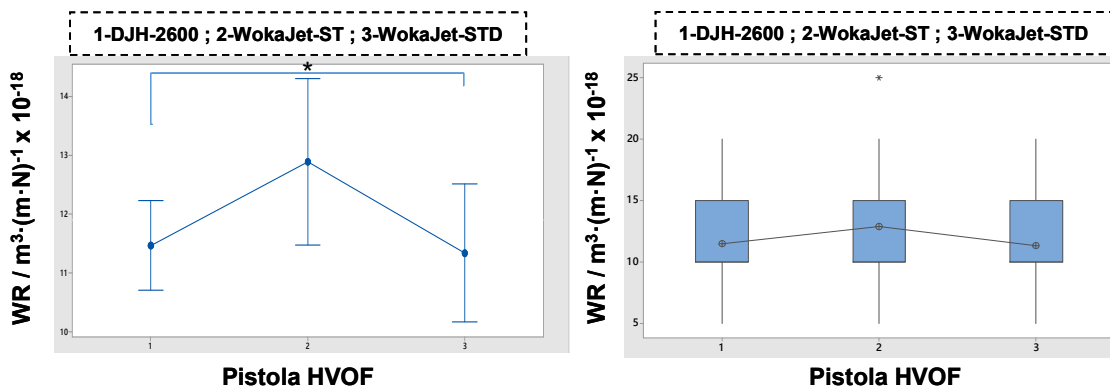


Fig.6.140: Análisis estadístico comparativo del efecto de la pistola HVOF sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos (izquierda), con detalle de la gráfica Bloxplot (derecha). Los grupos de valores con un mismo símbolo estadístico (*) no presentan diferencias estadísticamente significativas.

6.3.6. Resumen de los principales resultados.

A continuación, se exponen los principales resultados fruto de la evaluación de las diferentes propiedades determinadas sobre los recubrimientos proyectados con las tres pistolas HVOF objeto de estudio.

6.3.6.1. Rugosidad.

Del estudio del nivel de rugosidad observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores de Ra en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas entre las tres pistolas evaluadas.
- Los recubrimientos obtenidos con la pistola DJH-2600 son aquellos que han presentado los valores más bajos de Ra, fruto del mayor nivel de calentamiento del material proyectado, a pesar de presentar los niveles más bajos de Vp de las tres pistolas analizadas. La mayor compactación no se habría alcanzado mediante la componente cinética (velocidad de impacto) sino con la elevada componente térmica (temperatura de calentamiento) generada con la pistola DJH respecto a la pistola WokaJet 400. El mayor grado de calentamiento del material proyectado por la pistola DJH-2600 se habría alcanzado como resultado de un mayor tiempo de residencia del polvo proyectado dentro del haz de proyección a una temperatura más elevada, como consecuencia del uso de hidrógeno como combustible y por estar el punto de alimentación de polvo justo dentro de la cámara de combustión. Ello se traduce en un mayor grado de calentamiento, fusión y capacidad de deformación en el momento del impacto con el sustrato, generando menores niveles de rugosidad.
- Los recubrimientos obtenidos con la pistola Woka-ST son aquellos que han presentado los valores más elevados de Ra, debido al menor grado de calentamiento térmico del material en el momento del impacto con la superficie del sustrato. A pesar de presentar valores de Vp del mismo orden de magnitud que los alcanzados por la pistola DJH-2600, presenta a su vez los menores valores de Tp de las tres pistolas analizadas. La localización del punto de alimentación de la pistola Woka-ST se acaba traduciendo en un menor tiempo de permanencia del polvo proyectado en el interior de la llama de proyección de

menor potencia energética (queroseno como combustible), que se traduce finalmente en mayores valores de Ra.

- A nivel general y de forma independiente del tipo y configuración de la pistola HVOF utilizada, el incremento progresivo del FTC, así como del caudal de combustible, bajo condiciones de C_e constante, provoca la reducción generalizada y progresiva de Ra de los recubrimientos. Ambas variables producen un aumento de la temperatura de la llama de combustión y consecuentemente de T_p , que provoca la mayor deformación y una mayor densificación del recubrimiento resultante.
- Para un caudal de combustible constante, el incremento progresivo del caudal de O_2 en la mezcla de combustión provoca efectos distintos sobre la Ra de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada. En ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 se produce una reducción progresiva de Ra con el incremento del caudal de O_2 hasta alcanzar un valor límite, a partir del cual se produce una inflexión de dicha tendencia. En los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600 no se aprecia una tendencia clara de Ra como respuesta al incremento del caudal de O_2 .
- A nivel general e independientemente de la pistola HVOF utilizada, se observa una tendencia clara y generalizada al incremento de la porosidad interna de los recubrimientos con el incremento de Ra. A la vista de los resultados, a mayor nivel de calentamiento y deformación del material proyectado al impactar con el sustrato menor sería la Ra y porosidad interna de los recubrimientos.
- No se ha observado ninguna tendencia clara ni generalizada entre el espesor de los recubrimientos y su valor de Ra superficial, independientemente de la pistola utilizada.
- A nivel general, el análisis de los resultados parece indicar una tendencia clara al incremento del nivel de tensiones residuales en los recubrimientos a medida que se reduce su Ra, independientemente de la pistola HVOF utilizada.
- El análisis comparativo de resultados muestra una tendencia clara al incremento progresivo de la dureza de los recubrimientos con la reducción de Ra, independientemente de la pistola HVOF utilizada. La mayor compactación del material proyectado provocaría una menor porosidad y un incremento del valor de dureza. No obstante, solo la pistola DJH-2600 ha mostrado valores máximos de dureza bajo valores mínimos de Ra, lo que podría estar en relación con niveles excesivos de descomposición térmica.

- El análisis de resultados parece reflejar una tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste de los recubrimientos con la reducción de su R_a , independientemente de la pistola HVOF utilizada. No obstante, ninguna de las tres pistolas HVOF evaluadas ha mostrado valores mínimos de velocidad de desgaste bajo niveles mínimos de R_a .
- El análisis comparativo de resultados muestra una tendencia clara al incremento progresivo de E_{corr} de los recubrimientos con la reducción de su R_a , independientemente de la pistola HVOF utilizada.

Independientemente de las conclusiones obtenidas en este apartado, debe considerarse que los elevados niveles de R_a de los recubrimientos incrementan el peligro de formación de grietas, que pueden acelerar la fractura de los recubrimientos por fatiga. Asimismo, la presencia de elevadas rugosidades en la superficie de los recubrimientos provocaría la generación de elevados coeficientes de fricción y grandes velocidades de desgaste sobre cualquier componente en contacto con el recubrimiento. Además, la capa superficial de los recubrimientos es aquella que presenta un menor grado de compactación, una mayor presencia de defectos (poros) y los niveles más elevados de oxidación del recubrimiento, que pueden comprometer el comportamiento en servicio y limitar la vida útil de los recubrimientos, entre otros aspectos negativos. Por todo ello, se recomienda rectificar la superficie de las capas antes de su utilización, para conferirles los niveles de rugosidad idóneos para cada aplicación [BSL06, MGM03, PDL03]. El rectificado con discos de carbono diamante (DLC) y con carburo de boro (CB) son dos de los procesos más utilizados a nivel industrial, tal y como aconsejan diferentes autores [Paw08, TST05, ZPL07].

6.3.6.2. Espesor.

Del estudio del espesor de los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico comparativo de valores de espesor en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas entre la pistola ST y las otras dos pistolas evaluadas. El conjunto de recubrimientos proyectados con las pistolas DJH-2600 y Woka-STD no han mostrado diferencias significativas de espesor entre ellas.
- A nivel general e independientemente de la pistola HVOF utilizada, el incremento de D_p ha provocado una reducción generalizada y progresiva del espesor de todos los recubrimientos, tal y como algunos estudios postulan [WCL12]. Ello es

consecuencia de una mayor dispersión de las partículas proyectadas, con una bajada de la DE y consecuentemente un menor espesor.

- A nivel general y de forma independiente al tipo y configuración de la pistola HVOF utilizada, el incremento progresivo del FTC bajo C_e constante provoca la reducción generalizada y progresiva del espesor de los recubrimientos, como consecuencia del incremento conjunto de la V_p y T_p .
- Bajo condiciones de caudal de O_2 constante, el incremento progresivo del caudal de combustible en la mezcla de combustión provoca efectos distintos sobre el espesor de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada. El incremento del caudal de H_2 en la pistola DJH2600 provoca la reducción del espesor de los recubrimientos, mientras que el incremento del caudal de $C_{12}H_{26}$ en la pistola WokaJet-400 ha reflejado un comportamiento bimodal, caracterizado por un incremento inicial del espesor hasta alcanzar un valor límite de $C_{12}H_{26}$ a partir del cual se produce una inflexión de la tendencia y la reducción del espesor.
- A nivel general y de forma independiente del tipo y configuración interna de la pistola HVOF utilizada, el incremento progresivo del caudal de O_2 bajo condiciones de caudal de combustible constante, provoca una reducción progresiva del espesor de los recubrimientos. A la vista de los resultados y, a pesar de que el incremento del caudal de O_2 provoca la variación de C_e y con ello de la temperatura de la llama generada, sería el efecto acelerador y la consecuente disminución del tiempo de residencia del material proyectado en el interior del haz de proyección, el efecto principal que reduciría el espesor.
- Se aprecian comportamientos distintos respecto a la relación entre el espesor y la Ra de los recubrimientos entre las pistolas DJH-2600 y WokaJet-400. Mientras que ambas configuraciones internas de la pistola WokaJet-400 no han reflejado ninguna tendencia clara entre dichas propiedades, los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado una cierta tendencia al incremento de la Ra de los recubrimientos con el incremento de su espesor.
- No se observa ninguna tendencia clara ni generalizada entre el espesor y la porosidad de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF.
- Se observa una tendencia clara a la reducción de las tensiones residuales compresivas de los recubrimientos a medida que aumenta su espesor. A pesar de que las tres pistolas han presentado recubrimientos de espesor similar, los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 presentan menores niveles de tensiones residuales compresivas fruto de su menor energía cinética y mayor

componente térmica de entre las tres pistolas evaluadas en este estudio. A la vista de los resultados, parecería observarse un cierto incremento progresivo de las tensiones residuales compresivas de los recubrimientos a medida que se utilizan pistolas HVOF con mayor V_p .

- El análisis general de resultados ha reflejado comportamientos distintos respecto a la relación entre el espesor y la dureza de los recubrimientos entre las pistolas DJH-2600 y WokaJet-400. Mientras que los obtenidos con la pistola WokaJet-400 parecen reflejar un incremento de la dureza con el aumento del espesor de los recubrimientos, los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado una tendencia clara al incremento de la dureza con la reducción del espesor.
- No se ha mostrado ninguna tendencia clara entre el espesor y la velocidad de desgaste de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF.
- Se observa un incremento progresivo de E_{corr} con la reducción del espesor de capa, independientemente de la pistola HVOF utilizada. No obstante, solo los recubrimientos obtenidos con pistola WOKA-STD han presentado valores máximos de E_{corr} bajo mínimos valores de espesor. A la vista de los resultados, la obtención de bajos espesores de recubrimiento parecería estar asociada a una buena resistencia a la corrosión, como resultado de una mayor compactación del material proyectado.

6.3.6.3. Porosidad.

Del estudio del nivel de porosidad observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores de porosidad en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas de porosidad entre los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD y los de las otras dos pistolas evaluadas. El conjunto de recubrimientos proyectados con las pistolas DJH-2600 y Woka-ST no han mostrado diferencias significativas de porosidad entre ellas.
- Se ha constatado un incremento generalizado de la porosidad interna de los recubrimientos con el incremento de la D_p , independientemente de la pistola HVOF utilizada, tal y como algunos estudios postulan [WCL12]. Cuanto menor es la D_p utilizada mayor es V_p y T_p , que generan mayores niveles de compactación y densificación de capa.

- El proceso de optimización de las condiciones de proyección de las tres pistolas HVOF analizadas en esta tesis ha logrado la obtención de niveles de porosidad interna significativamente inferiores al 1 %, que es el valor límite máximo establecido por las dos normas aeronáuticas más importantes PCS-2560 [PCS04] y SAE-AMS-2447 [SAE12].
- Los valores mínimos de porosidad interna parecerían obtenerse en aquellas recetas de proyección que combinan elevados valores de V_p y T_p , independientemente de la pistola HVOF.
- Los recubrimientos obtenidos con la pistola DJH-2600 son aquellos que han presentado los valores más bajos de porosidad interna. La mayor compactación se habría alcanzado con una mayor componente térmica (T_p) de la pistola DJH respecto al resto de pistolas, a pesar de presentar mínimos niveles de su componente cinética V_p .
- Los recubrimientos obtenidos con la pistola Woka-STD son aquellos que han presentado los valores más elevados de porosidad interna. Ello sería consecuencia del menor grado de calentamiento térmico alcanzado por el material proyectado en el momento del impacto con la superficie del sustrato, con una menor capacidad de deformación y compactación del material proyectado.
- El incremento progresivo del FTC y del caudal de combustible provocan una reducción generalizada y progresiva del nivel de porosidad interna de los recubrimientos generados, independientemente del tipo y configuración de la pistola HVOF. El incremento del FTC, bajo C_e constante, y del caudal de combustible provocan el incremento conjunto de la V_p y T_p , que reducen la porosidad de capa.
- Para un caudal de combustible constante, el incremento progresivo del caudal de O_2 en la mezcla de combustión provoca efectos distintos sobre la porosidad de los recubrimientos en función de la pistola HVOF utilizada. En ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400 se produce una reducción progresiva de la porosidad al aumentar el caudal de O_2 hasta alcanzar un valor límite, a partir del cual se produce una inflexión de dicha tendencia. Por el contrario, en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600 se produce un incremento progresivo de la porosidad hasta alcanzar un valor límite, a partir del cual se produce una inflexión de dicha tendencia.
- A nivel general e independientemente de la pistola HVOF utilizada, a mayor nivel de calentamiento y deformación del material proyectado en el momento del

impacto con el substrato a recubrir menor sería la rugosidad superficial y la porosidad interna de los recubrimientos obtenidos.

- Se observa una tendencia clara a la reducción del nivel de tensiones residuales compresivas en los recubrimientos a medida que se reduce su porosidad interna, independientemente de la pistola HVOF utilizada.
- Se observa una tendencia clara al incremento progresivo de la dureza de capa, de la velocidad de desgaste y del E_{corr} de los recubrimientos generados con la reducción de su porosidad interna, independientemente de la pistola HVOF utilizada, tal y como era de esperar.
- El análisis microestructural de los recubrimientos en sección transversal indicaría la existencia de un cierto gradiente de porosidad [MGM03], con una porosidad creciente desde la intercara capa/substrato hasta la superficie del recubrimiento. Las capas superficiales serían las menos compactas del recubrimiento, fruto de la ausencia del efecto de densificación producido por el impacto de capas posteriores, lo que explicaría su mayor contenido de porosidad. Con el fin de evitar la formación y rápida propagación de grietas en la zona crítica superficial del recubrimiento, tal y como diversos estudios postulan [BSL06, MGM03, PDL03], se cree imprescindible eliminar las primeras capas superficiales de todos los recubrimientos proyectados.

Los valores mínimos o óptimos de porosidad interna alcanzados con la pistola DJH-2600 han sido del orden de $0,07 \% \pm 0,01 \%$, con valores mínimos del orden de $0,17 \% \pm 0,05 \%$ para la pistola Woka-ST y del orden de $0,024 \% \pm 0,07 \%$ para la pistola Woka-STD, respectivamente.

6.3.6.4. Deflexión Almen.

Del estudio del nivel de deflexión Almen de los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores de deflexión Almen en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas entre las tres pistolas evaluadas.
- Ambas configuraciones de combustión de la pistola Wokajet-400 han mostrado valores negativos de deflexión Almen en todos sus recubrimientos, que son reflejo de la presencia de campos de tensiones residuales de compresión [GWi02], con un valor siempre superior al mínimo requerido para aplicaciones aeronáuticas de $-75 \mu\text{m}$. Los valores máximos de deflexión Almen mostrados por

la configuración STD son significativamente superiores a los valores máximos mostrados por la configuración ST, como resultado del uso de mayores caudales de combustión y alimentación fruto de su mayor dimensionado interno [MGM03]. La configuración STD ha mostrado niveles incluso excesivos de tensiones residuales por encima de $-305 \mu\text{m}$, que sería el valor límite superior establecido por las especificaciones aeronáuticas.

- Los valores de deflexión Almen generados por la pistola DJH-2600 son significativamente inferiores a los mostrados por la pistola Wokajet-400, cuya explicación estaría relacionada con su menor velocidad de impacto y al mayor grado de calentamiento alcanzado por el polvo proyectado y por el sustrato recubierto [BSL06, BSL07, GLM08, MGM03]. Algunos recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han llegado incluso a generar valores de deflexión positivos, que serían indicadores de la presencia de tensiones residuales a tracción [GWi02, PCS04, WLS04, GRS94, PWG95, SLo04].
- Se ha observado una cierta tendencia progresiva al aumento de los niveles de deflexión Almen compresivos al aumentar la V_p y T_p .
- A mayor FTC mayores son los niveles de tensiones residuales compresivas generados en el recubrimiento, independientemente de la pistola HVOF utilizada. El FTC es el parámetro que determina en última instancia el nivel de Pcc de las pistolas HVOF y, consecuentemente la V_p alcanzada, independientemente de la pistola de proyección.
- El incremento de D_p provoca una reducción generalizada y progresiva del nivel de deflexión Almen compresivo generado en los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. El aumento de D_p ha provocado la reducción simultánea de V_p y T_p en el momento del impacto con la superficie a recubrir. Asimismo, el incremento de D_p provoca una reducción del espesor de capa generado, que también reduce la formación de tensiones residuales compresivas.
- El incremento progresivo del caudal de O_2 en la mezcla de combustión provoca un incremento del nivel de tensiones compresivas de los recubrimientos. No obstante, los resultados obtenidos con la pistola Woka-ST parecerían constatar la existencia de un caudal límite de O_2 , que al ser sobrepasado invertiría la tendencia anterior provocando una pérdida del nivel de tensiones compresivas.
- Se observa una tendencia clara a la reducción del nivel de deflexión Almen de los recubrimientos con el incremento tanto de R_a como de la porosidad, independientemente de la pistola HVOF.

- Se produce un claro incremento progresivo del nivel de deflexión Almen al disminuir el espesor de capa, independientemente de la Dp utilizada. Las recetas que producen mayor aceleración de las partículas proyectadas generan mayores niveles de tensiones compresivas en los recubrimientos proyectados debido al efecto de granallado generado por el impacto del material incidente. Las tensiones de compresión generadas se suman progresivamente, tanto a las tensiones residuales de compresión generadas por el granallado previo del sustrato como a las tensiones de tracción generadas por efecto térmico.
- No se observa ninguna relación directa entre el E_{corr} y el nivel de deflexión Almen de los recubrimientos proyectados con ambas configuraciones de la pistola WokaJet-400. Por el contrario, en el caso de los recubrimientos proyectados con la pistola DHJ-2600 se observa una cierta tendencia al incremento de E_{corr} con el incremento del nivel de tensiones compresivas.
- Existe una cierta tendencia al incremento de la dureza de los recubrimientos con el incremento del nivel de deflexión Almen.
- No se ha determinado ninguna tendencia clara entre la velocidad de desgaste y el nivel de deflexión Almen, independientemente de la pistola HVOF utilizada.
- Solo dos de las recetas proyectadas con la pistola DJH2600 cumplen el intervalo de validez en cuanto a nivel requerido de tensiones compresivas para aplicaciones aeronáuticas, más concretamente las recetas R5 y R18, aunque solo para las Dp media y corta, como resultado de la combinación simultánea de máximos caudales de H_2 y O_2 . La presencia de campos de tensiones residuales de tracción en los recubrimientos los hace propensos a la formación y propagación de grietas, reduciendo drásticamente la resistencia a fatiga del conjunto capa/sustrato, tal y como muchos autores han demostrado en sus estudios [AHa97, BGT00, GDM06, PVB02, SBr99, SLo04, SGN04, WLS04].

6.3.6.5. Dureza.

Del estudio del nivel de dureza observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores de dureza en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas entre la pistola DJH-2600 y las otras dos pistolas evaluadas. El conjunto de recubrimientos proyectados con las pistolas Woka-ST y Woka-STD no han mostrado diferencias significativas de dureza entre ellas.

- El proceso de optimización de las condiciones de proyección de las pistolas HVOF analizadas en esta tesis ha logrado la obtención de recubrimientos con valores de dureza siempre superiores al valor mínimo requerido por la normativa aeronáutica PCS-2560 [PCS04], cuyo límite inferior está marcado en un valor de dureza equivalente a la dureza de los recubrimientos de cromo duro electrolítico convencional ($HV_{0,3} \geq 950$).
- La comparación de los valores termocinéticos y los valores de dureza de los recubrimientos, permite observar una tendencia clara al incremento de la dureza con el aumento conjunto de V_p y T_p , independientemente de la pistola utilizada.
- A nivel general, las pistolas WokaJet y DJH muestran claras diferencias respecto al efecto del caudal de O_2 sobre la dureza de los recubrimientos. Mientras que la pistola DJH muestra una tendencia constante y progresiva a la disminución de la dureza a medida que aumenta el caudal de O_2 , la pistola WokaJet muestra un comportamiento bimodal con un máximo de dureza para valores estequiométricos comprendidos entre $1,10 < C_e < 1,15$.
- A nivel general, las pistolas WokaJet y DJH también muestran claras diferencias respecto al efecto del caudal de combustible sobre la dureza de los recubrimientos. Mientras que la pistola DJH muestra una tendencia constante y progresiva al incremento de la dureza a medida que aumenta el caudal de H_2 , la pistola WokaJet ha mostrado la existencia de un valor límite de caudal de $C_{12}H_{26}$ por encima del cual se produce una reducción progresiva de la dureza de los recubrimientos. El aumento de la dureza de los recubrimientos al aumentar el caudal de combustible líquido sería atribuible a la mayor energía de llama producida al aumentar la cantidad de combustible quemado. El aumento de la temperatura de llama produce un mayor calentamiento del material proyectado, que incrementa su compactación y grado de descomposición térmica [LAL02].
- A nivel comparativo, las recetas proyectadas con la pistola DJH-2600 son aquellas que han presentado los valores más elevados de dureza, con valores comprendidos entre 1325 HV y 1567 HV, junto a los valores más bajos de porosidad interna. Dicho efecto es el resultado de un mayor efecto térmico sobre el material proyectado fruto de un mayor tiempo de permanencia en el interior de la llama de combustión, como resultado de una menor velocidad de propulsión de los gases junto a la utilización de un punto de alimentación de polvo directamente en el interior de la cámara de combustión. Ello comporta un mayor grado de descomposición térmica del material proyectado con la pistola DJH, con la formación de fases de mayor dureza (W_2C), que explicaría la mayor

dureza de estos recubrimientos, en consonancia con lo expuesto por diferentes autores [AGM11].

- A nivel general, se observa una relación directa y casi lineal entre el nivel de dureza y la porosidad interna de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. El incremento de la porosidad interna de los recubrimientos produce una reducción progresiva y generalizada de la dureza en todos los recubrimientos, en consonancia con lo expuesto por diferentes autores [MRB14, SCA10]. A mayor densidad y/o compactación del material del recubrimiento mayor es la dureza del mismo [BMa04, Olu13].
- A nivel general, existe una relación estrecha entre la dureza y el nivel de Ra de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. La dureza de los recubrimientos, muy ligada al grado de calentamiento del material proyectado y a la cohesión y compactación del mismo, parece reducirse al incrementar la Ra. A la vista de los resultados, la Ra parecería ser un claro indicador del nivel de dureza de los recubrimientos, al estar ambas propiedades muy ligadas al nivel de calentamiento alcanzado por el material proyectado.
- Se observa una tendencia clara a la reducción de la velocidad de desgaste con el incremento de dureza de los recubrimientos, que es independiente del tipo de pistola HVOF utilizada. No obstante, ninguna de las tres pistolas HVOF evaluadas ha mostrado valores mínimos de velocidad de desgaste con valores máximos de dureza, lo que indicaría un efecto dañino de valores excesivos de dureza sobre la resistencia al desgaste de los recubrimientos. Niveles excesivos de dureza en los recubrimientos HVOF, que según diferentes estudios sería el reflejo directo de un exceso de descomposición térmica del material proyectado y la consecuente fragilidad asociada a la formación de la fase W_2C , junto con la falta de tenacidad de la fase matriz, provocarían la disminución de resistencia al desgaste.
- A nivel general, no se puede definir una relación directa y clara entre la dureza y el E_{corr} de los recubrimientos en las tres pistolas HVOF analizadas. No obstante, se refleja una cierta tendencia al incremento del E_{corr} con el aumento de la dureza, que muy probablemente obedecería a la mayor densidad y consecuente menor presencia de defectos internos en los recubrimientos.
- Los recubrimientos obtenidos con la pistola Woka-ST muestran durezas ligeramente inferiores a las producidas por la pistola Woka-STD. Las menores dimensiones internas de la configuración ST limitan la potencia térmica de la pistola al reducir los caudales máximos de combustión, lo que se traduce en una

menor V_p y T_p . La menor descomposición térmica de la fase WC y la consecuente menor presencia de fase W_2C sería la causa que explicaría la menor dureza de los recubrimientos proyectados con la configuración ST respecto a la STD.

- A nivel general e independientemente de la pistola HVOF utilizada, el incremento de D_p provocaría una reducción generalizada y progresiva de la dureza de los recubrimientos. El incremento de la D_p se traduce en una menor V_p sobre el sustrato a recubrir, que junto a una menor T_p en el momento del impacto, se traduce en una menor capacidad de deformación plástica y de compactación del material proyectado.

A pesar de la realización de un mínimo de 25 ensayos de dureza en cada recubrimiento analizado, cuyo fin ha sido el de ajustarse a las especificaciones de la norma ASTM-E384 y obtener un valor medio estadísticamente representativo de dureza, se han obtenido valores medios de dureza con una elevada desviación en la gran mayoría de ellos. La variabilidad de los valores de dureza estaría asociada a múltiples factores de entre los cuales destacan: la heterogeneidad química y microestructural típica de los recubrimientos HVOF, a la presencia de defectos internos y distribuciones heterogéneas de tensiones residuales, así como a la compleja y diversa composición de fases presentes en los recubrimientos, entre los más destacados.

6.3.6.6. Corrosión.

Del estudio del nivel de resistencia a la corrosión observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores de potencial de corrosión (E_{CORR}) en función de la pistola HVOF utilizada ha reflejado diferencias estadísticamente significativas entre ellas.
- La optimización de las condiciones de proyección de las tres pistolas HVOF estudiadas ha logrado la obtención de recubrimientos con valores óptimos de potencial de corrosión siempre negativos y comprendidos entre los -0,132 V y los -0,455 V, que asegurarían una mejora de resistencia a corrosión respecto al potencial del acero base sin recubrir del orden de -0,635 V. Así pues, se confirmaría que la proyección de recubrimientos HVOF base WC-CoCr sobre la superficie de componentes fabricados en acero AISI 4340 proporciona un incremento de su resistencia a corrosión independiente de la pistola HVOF.

- El estudio comparativo de los valores óptimos de E_{corr} obtenidos por los recubrimientos HVOF estudiados están comprendidos entre $-0,132$ V y $-0,455$ V, que aseguraría una mejora de la resistencia a corrosión respecto a los recubrimientos EHC con valores de E_{corr} próximos a los $-0,54$ V. Ello permitiría validar a los recubrimientos HVOF base WC-CoCr como una alternativa funcional a los recubrimientos EHC para aplicaciones frente a la corrosión.
- Las curvas de polarización presentadas en este estudio coinciden con otras descritas en otros estudios de diversos autores, que también han analizado el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos cermet proyectados mediante procesos HVOF [BGL06, PNW01, TWM01, CCD04, CHK06, GLC04, BBB10]. Los valores óptimos de potencial de corrosión (E_{CORR}) y de intensidad de corrosión (I_{CORR}) obtenidos en los recubrimientos de este estudio presentan valores similares a los descritos en otros estudios [BGL06], tanto en el caso de la pistola de combustible gas DJH-2600 como en el caso de la pistola de combustible líquido WokaJet-400.
- Como consecuencia de las grandes diferencias tecnológicas, operacionales y termocinéticas existentes entre las tres pistolas HVOF evaluadas, se han observado diferencias considerables de resistencia a corrosión entre los recubrimientos obtenidos con ellas. No obstante, los valores más nobles de E_{corr} se han presentado en los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600.
- A nivel general, las curvas de polarización presentan tres zonas bien diferenciadas. Una primera región ($E < 0,2$ V) caracterizada por un incremento exponencial de la intensidad de corriente a medida que aumenta el potencial aplicado, que estaría asociada a una etapa de activación de la corrosión, que se correspondería con una corrosión de tipo generalizada de corrosión selectiva de la fase matriz base CoCr de naturaleza metálica, hasta alcanzar una cierta estabilización de la densidad de corriente para valores de potencial cercanos a los $0,2$ V [LRK08, LRK10, LZG08]. Una segunda etapa ($0,2$ V $< E < 0,7$ V) de tipo pseudopasivo, caracterizada por un mantenimiento prácticamente estable de la densidad de corriente a pesar del fuerte incremento del potencial aplicado [MFZ04, CHK06, LRK10]. La formación de una capa de óxidos generados durante la fase I produciría un cierto grado de pasividad al reducir el área disponible para la corrosión, pero que sería disuelta cíclicamente por los iones cloruro de la solución [PHN02]. Una tercera etapa ($E > 0,7$ V) caracterizada por un nuevo incremento de la densidad de corriente al aumentar el potencial aplicado, que estaría explicado por la oxidación del W y del C de la fase carburo

WC [CHK06, HEx96, HEx97, LSH15, LRK10]. Esta etapa estaría caracterizada por la formación de óxidos de W preferentemente de fase WO₃, y a su disolución posterior [KSk01, LRK08, LZK10, SNe06, SSM00].

- Parece observarse una cierta tendencia al incremento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos con el incremento conjunto de Vp y Tp, ya que los valores óptimos de resistencia a la corrosión de las tres pistolas HVOF se han presentado en recubrimientos con recetas que combinan valores elevados de Vp y Tp, aunque no bajo valores máximos ni de Vp ni de Tp. A la vista de los resultados, la utilización de Tp y/o Vp excesivas serían perjudiciales para la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.
- Existe un cierto valor límite de FTC y de caudal de combustible, por encima de los cual se produce una reducción de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF. El exceso de FTC provocaría el incremento del E_{corr} hacia valores más electronegativos (anódicos), cuyas principales explicaciones estarían relacionadas con uno o varios de los siguientes factores: un calentamiento insuficiente y la consecuente falta de compactación del material proyectado, o bien por un exceso de Vp que provocaría la fractura de los carburos durante el impacto y favorecería la corrosión por hendiduras y/o picaduras.
- A diferencia de algunas referencias que defienden un efecto positivo y constante del caudal de O₂ en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de proyección térmica [MSE08], el análisis de resultados apuntaría a la existencia de un valor límite de caudal de O₂ para cada caudal de combustible, que al ser sobrepasado provoca la reducción de la resistencia a la corrosión. La existencia de este valor límite de O₂ parecería ir asociada a un calentamiento insuficiente del material proyectado, que se traduciría en mayores niveles de porosidad interna y tensiones residuales compresivas, junto a la fractura de los carburos por exceso de velocidad de impacto, como aspectos más destacados.
- Se aprecia una tendencia al incremento conjunto del E_{corr} y la dureza de los recubrimientos, independientemente de la pistola HVOF utilizada. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado los valores más elevados de dureza y más catódicos de E_{corr}. Por el contrario, los recubrimientos proyectados con la pistola Woka-ST son los que han mostrado los valores más bajos de dureza y más anódicos de E_{corr}.
- En general, se observa una tendencia al incremento de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos con la reducción de su porosidad interna, independientemente de la pistola utilizada.

- A pesar de que los recubrimientos proyectados por la pistola Woka-ST han alcanzado niveles de porosidad interna menores a la configuración Woka-STD, la configuración STD ha mostrado unos valores de E_{corr} menos anódicos, que indicarían la existencia de alguna problemática que limita la resistencia a la corrosión de los recubrimientos proyectados con la configuración ST. Ello podría estar relacionado con el hecho de que con la pistola Woka-ST se requiere realizar un mayor número de pasadas para alcanzar espesores similares, lo que comporta la presencia de mayor número de fronteras intercapa en la estructura de los recubrimientos, que favorecería la corrosión por hendiduras.
- Se observa un incremento de la resistencia a la corrosión con la disminución de la Ra, independientemente de la pistola utilizada.
- A nivel general, no existe una relación clara entre el espesor de capa, los niveles de deflexión Almen y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

Del estudio de los mecanismos de corrosión observados sobre los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- A nivel general, la corrosión de los recubrimientos HVOF se ha iniciado mediante la disolución selectiva de la fase matriz de naturaleza metálica, que presentaría un carácter anódico respecto a la fase cerámica de refuerzo [Voo72, MFZ04, SSK04]. Al potencial más electronegativo (más anódico) de la fase matriz se une un menor factor de área ocupada respecto a la fase refuerzo, que ocuparía solo entre un 10% y un 30% del total y, que aumentaría el efecto de corrosión galvánica [HNe97]. Además, la presencia de zonas de recubrimiento con un diferente grado de descomposición térmica de las partículas de WC, puede ocasionar gradientes de concentración de la matriz generando la presencia de zonas anódicas y catódicas dentro de la propia matriz, que potenciaría la formación de pares microgalvánicos.
- El análisis superficial mediante SEM ha mostrado diferencias en la pistola DJH-2600 respecto a las dos configuraciones de la pistola WokaJet-400. Los recubrimientos de las tres pistolas HVOF presentan un aspecto caracterizado por una presencia uniforme de orificios poliédricos distribuidos uniformemente por la superficie del recubrimiento expuesta a la corrosión, aunque los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 presentan zonas sin orificios. La presencia de zonas sin orificios apuntaría a zonas con mayor grado de disolución de W y C en la fase matriz, con una mayor resistencia a la

corrosión y que actuarían como zonas catódicas durante la corrosión sin padecer los efectos de la oxidación y posterior disolución de la fase WC.

- El análisis de la sección transversal de los recubrimientos ha mostrado la acción de dos mecanismos de corrosión: por picaduras (“pitting corrosión”) y por hendiduras (“crevice corrosion”). Las picaduras de corrosión parecerían originarse como resultado del desprendimiento de las partículas de WC, que al quedarse progresivamente sin sustento por la disolución de la fase matriz en contacto con ellas, dejarían pequeños oficios. La corrosión por hendiduras sería el resultado del avance de la corrosión a través de las fronteras “inter-splat” y de las fronteras intercapa, que generaría incluso el posible desprendimiento de “splats” enteros de recubrimiento, tal y como indican algunos autores [PNW01, SNH01, ATu91, TUE93].
- El análisis mediante DRX de la superficie de los recubrimientos expuesta a la corrosión, además de detectar las fases ya presentes en los recubrimientos en estado de proyección (WC, W₂C, Co₃W₃C, W) también ha reflejado: un pequeño desplazamiento de los ángulos de difracción hacia la derecha como consecuencia de las etapas de desbaste y pulido previas a corrosión [MRV01, OVC12], un crecimiento generalizado de la zona difusa ($35 < 2\theta < 45$) que vendría explicada por el solapamiento con las nuevas fases de óxidos, una reducción drástica de la intensidad de los picos de fase WC unido al crecimiento de la intensidad de las fases W₂C y W, especialmente abrupto con la pistola Woka-ST, como resultado de la oxidación/disolución de la fase WC, la identificación de nuevos picos de difracción pertenecientes a especies de óxidos tipo Cr₃O₄, CoO y Cr₂O₃, como resultado de la oxidación de la fase matriz, un ensanchamiento generalizado de los picos de difracción producido por el efecto de la variación de tamaños cristalográficos.

6.3.6.7. Velocidad de desgaste.

Del estudio de la velocidad de desgaste observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El análisis estadístico general de valores velocidad de desgaste (WR) en función de la pistola HVOF utilizada no ha reflejado diferencias estadísticamente significativas de WR entre ellas.
- A pesar de las diferencias tecnológicas, operacionales y termocinéticas existentes entre las tres pistolas HVOF evaluadas, todas ellas han presentado

niveles de velocidad de desgaste similares y prácticamente dentro de un mismo orden de magnitud.

- Se observa la existencia de un cierto valor límite de FTC, por encima del cual se produce la reducción de la resistencia al desgaste de los recubrimientos, que puede ser debido a un calentamiento y/o compactación insuficiente del material proyectado, que generaría problemas de falta de cohesión del recubrimiento, o bien por un exceso de V_p que provocaría la fractura de los carburos y su falta de cohesión.
- Independiente del tipo de combustible, se observa un valor límite de caudal de combustible por encima del cual se produce una pérdida de la resistencia al desgaste de los recubrimientos, que podría ser debida a las siguientes causas: un exceso de T_p y el consecuente excesivo grado de descomposición y/o de tensiones residuales [BBa09].
- Se observa un valor límite de caudal de O_2 , para cualquier caudal fijo de combustible, que al ser sobrepasado provoca la reducción de la resistencia a desgaste. No obstante, la hipótesis más plausible que daría explicación a este fenómeno apuntaría a una T_p insuficiente y a la consecuente falta de plasticidad en el momento de impacto con la superficie del substrato, que se traduciría en mayor porosidad y/o fractura de los carburos, entre otros aspectos.
- A nivel general, el incremento de la D_p parecería provocar un aumento de la velocidad de desgaste de los recubrimientos HVOF.
- Se observa una cierta tendencia al aumento progresivo de la resistencia al desgaste con el incremento de la dureza, aunque los valores más elevados de resistencia al desgaste no se han presentado en los recubrimientos con valores máximos de dureza. Los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han mostrado los mayores valores de dureza pero no son los recubrimientos que presentan menores velocidades de desgaste. A la vista de los resultados, todo parecería indicar que la presencia de niveles excesivos de dureza en los recubrimientos provocaría la reducción de su resistencia al desgaste, probablemente como consecuencia de una falta de tenacidad de la matriz metálica y la presencia de fases frágiles producto de la descomposición térmica.
- Existe una cierta tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste a medida que se reduce su porosidad interna, independientemente de la pistola HVOF.
- Se observa un incremento de la velocidad de desgaste con el aumento de R_a , independientemente de la pistola HVOF utilizada.

- En general no se observa una relación clara entre la resistencia al desgaste y el espesor de capa de los recubrimientos.
- Independientemente de la pistola utilizada, se observa una cierta tendencia a la reducción de la velocidad de desgaste a medida que incrementa el nivel de tensiones residuales compresivas presentes en los recubrimientos.
- El proceso de optimización de las condiciones de proyección de las pistolas HVOF analizadas en esta tesis ha logrado la obtención de recubrimientos con valores de velocidad de desgaste comprendidos entre $1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ y $1 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, que serían significativamente inferiores en comparación con los recubrimientos de cromo duro electrolítico convencional (EHC), lo cual ofrece totales garantías para su aplicación como alternativa a dichos recubrimientos.
- Comparativamente, los valores óptimos de velocidad de desgaste obtenidos en esta tesis serían similares o inferiores respecto la mayoría de valores publicados en la bibliografía en recubrimientos HVOF base WC-Co o WC-Co-Cr [BBB12, EBS13, BBB14, BBB15, HAZ11, PTS14, PVJ09, PVL06, SAI05, XZL13], lo que reflejaría la gran calidad de los recubrimientos obtenidos.

Del estudio de los mecanismos de desgaste observado en los recubrimientos se han extraído los siguientes resultados:

- El mecanismo principal de desgaste que ha afectado a los recubrimientos HVOF ha consistido en la abrasión por terceros cuerpos, que se ha caracterizado por la formación de surcos o marcas de arado sobre la superficie del canal de desgaste, con una orientación paralela a la dirección de deslizamiento del pin y de disposición concéntrica respecto al centro de giro, tal y como documentan algunos autores [EBS13, MGC14, PVL06, PVJ09, RVe11].
- Se ha detectado la acción de otros mecanismos secundarios de desgaste, de menor incidencia que la abrasión por terceros cuerpos, pero con gran efecto sobre la velocidad de desgaste de los recubrimientos de entre los que destacan: la extrusión selectiva de la matriz metálica, el desprendimiento de carburos ("pull-out"), la fisura y fractura de carburos, el microcorte y rallado, así como cierto grado de desgaste adhesivo en caso de formación de "tribofilm". La acción de todos estos mecanismos secundarios provoca el incremento de la presencia de material en el canal de desgaste, que actuaría como terceros cuerpos incrementando la velocidad de desgaste por abrasión de los recubrimientos [BBM14, DKS04, EBS13, KSG06, MGC14, SAI04, SAI05, SBa01, WXC13].

- El calentamiento excesivo del material proyectado ha provocado la descomposición térmica de la fase refuerzo mayoritaria tipo WC y la presencia en el recubrimiento de fases tipo W_2C de mayor dureza y fragilidad. Además, la presencia de tensiones residuales a tracción en algunos recubrimientos favorece la generación de grietas y/o fisuras bajo regímenes de aplicación de carga cíclica, que acaban por producir la fisuración y fractura final de secciones de recubrimiento. Todo ello explicaría los elevados valores de velocidad de desgaste experimentada por los recubrimientos proyectados por la pistola DJH-2600, a pesar de presentar los valores más elevados de dureza.
- El enriquecimiento por solución sólida de la fase matriz producido por la disolución de W y C procedentes de la descomposición térmica de las partículas de WC durante la proyección térmica, junto con un aumento del carácter nanocrystalino, fruto del rápido enfriamiento de la matriz metálica durante la solidificación, reducen su tenacidad y su capacidad de deformación. Ambos aspectos hacen a la fase matriz propensa a la fisuración y fractura bajo la acción cíclica de las tensiones aplicadas durante el ensayo de desgaste, favoreciendo un mecanismo de desgaste-fatiga, que provocaría el desprendimiento tanto de carburos individuales como de fragmentos (“splats”) del recubrimiento. [GDM06, JHB99, MGC14, QFD03, SAI04, SAI05, XZL13].
- La formación de un “tribofilm” sobre la superficie del canal de desgaste de algunos de los recubrimientos proyectados con la pistola DJH2600, que ha mostrado una naturaleza metálica y un estado parcialmente oxidado, sería la causa principal que explicaría la elevada resistencia al desgaste presentada por algunos de los recubrimientos óptimos proyectados con esta pistola [EBE00, PVL06]. La presencia del “tribofilm” sobre la superficie del canal de desgaste actuaría como barrera frente al desprendimiento individual de los carburos, además de actuar como agente aglutinante y adherente de las partículas de desgaste presentes en el interior del canal de desgaste, que explicaría los elevados valores de coeficiente de fricción alcanzados por los recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600, como resultado de la acción de mecanismos de desgaste adhesivo.
- La presencia de oxidación en la fase matriz y la acción de mecanismos de extrusión de la fase matriz favorecerían la presencia de capas oxidadas que podrían actuar como lubricantes sólidos, disminuyendo el coeficiente de fricción y aumentando consecuentemente la resistencia al desgaste de los

recubrimientos, con óxidos compuestos principalmente por WO₃ y CoO [BBB14, EBS13, MGC14, SAI04, WXC13].

- La formación de fisuras y grietas en los recubrimientos bajo la aplicación de cargas cíclicas durante el ensayo de desgaste se produce de forma preferencial en los defectos microestructurales, mientras que la propagación de las mismas suele realizarse a través de la dirección paralela a la interfase capa/substrato y, preferentemente a través de las fronteras inter-splat [Woo10]. La menor Vp generada por la pistola DJH-2600 limita en gran medida la rotura de las fronteras intersplat durante el impacto de las partículas proyectadas, que es especialmente marcado en aquellas recetas de menor Tp, y que actúan como caminos preferenciales de propagación de grieta explicando la mayor presencia de desprendimientos de capa en estos recubrimientos.
- La mayor Vp y menor Tp experimentados por el material proyectado mediante la pistola WokaJet provoca menores niveles de descomposición térmica del material proyectado, que se traduciría en una mayor tenacidad a fractura. No obstante, el uso de Vp elevadas junto a niveles de Tp relativamente bajos puede conllevar un cierto grado de fractura de los carburos durante el impacto del material incidente, que se traduce en una menor adhesión de estos carburos fragmentados con la fase matriz [SSM03]. Este aspecto explicaría el mayor grado de fisuración de las partículas de WC observado en los recubrimientos proyectados con la pistola WokaJet-STD, que presentarían una mayor tendencia al desprendimiento “pull out” bajo aplicación de las cargas cíclicas durante los ensayos de desgaste.
- La menor afectación térmica producida en el material proyectado con la tecnología WokaJet -ST se traduce en una mayor tolerancia al daño y en una menor tendencia a la fisuración de la fase refuerzo, además de una mayor adherencia matriz-refuerzo, que dan como resultado mayores resistencias al desgaste respecto de la configuración STD, y que explicaría la obtención de los valores mínimos de velocidad de desgaste obtenidos en este estudio.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones. 387

7.1 Conclusiones.

A continuación se exponen las principales conclusiones extraídas de la tesis doctoral:

- El **aumento del FTC**, que se produce al aumentar uno o más caudales de cualquier gas y/o líquido de combustión, **produce un incremento de la Pcc y de la Vp**, independientemente de la pistola y estequiometría utilizadas.
- La pistola **WokaJet-400 presenta un máximo de Tp para valores de Ce superiores al estequiométrico**, que se encontraría en un valor aproximado de $Ce \approx 1,08$ para la configuración STD y de $Ce \approx 1,10$ para la configuración ST. Dicho fenómeno se debería a la acción individual y/o combinada de dos factores principales: la disociación del O_2 a alta temperatura y la presencia de pequeñas fracciones de compuestos de alto peso molecular en la composición del queroseno, que requerirían de un aporte extra de O_2 para su combustión.
- La pistola de combustible gas **DJH-2600 presenta un máximo de Tp para valores de Ce inferiores al punto estequiométrico teórico** ($Ce = 0,5$) y que se encontraría en valores próximos a ($Ce \approx 0,43$), cuyo desplazamiento estaría relacionado con el efecto de disociación de gases primarios y de los productos de combustión por efecto de las elevadas temperaturas de combustión.
- **Se ha confirmado un efecto estadísticamente significativo de Vp y Tp en todas las propiedades de los recubrimientos**, aunque con un mayor efecto de Vp sobre la mayoría de propiedades de los recubrimientos generados con la pistola DJH-2600, junto a un mayor efecto de Tp para la mayoría de propiedades de recubrimientos generados con la pistola Wokajet-400.
- El análisis estadístico ha reflejado la existencia de **diferencias estadísticamente significativas de Vp entre las tres pistolas HVOF**, así como la existencia de **diferencias significativas de Tp entre la pistola WokaJet-ST respecto a las otras dos pistolas (DJH-2600 y WokaJet-400)**.
- La **combinación de elevadas de Vp y Tp**, pero no excesivas, **generan**

recubrimientos más compactos de menor porosidad y otros defectos.

- El análisis estadístico general de resultados refleja que **el incremento de Vp provoca** una tendencia general a la **reducción de rugosidad, porosidad y velocidad de desgaste** de los recubrimientos. Asimismo, el incremento de Vp provocaría un **incremento de la resistencia a la corrosión y del nivel de deflexión Almen a compresión** de los recubrimientos.
- El análisis estadístico general de resultados indicaría una tendencia general a la **reducción de rugosidad, porosidad y velocidad de desgaste, junto al incremento de la dureza, resistencia a la corrosión y nivel de deflexión Almen a compresión** de los recubrimientos con **el incremento de Tp**.
- **La utilización de Tp excesivas provoca mayores niveles de descomposición térmica del material proyectado**, que se reflejan en un redondeo de las partículas de WC y una disolución completa de las partículas de menor tamaño. Ello se traduce en un **enriquecimiento de la fase matriz en W y C en solución sólida y en la formación de fases tipo W₂C**. Así mismo, se produce un incremento del carácter nanocristalino de la fase matriz y una mayor presencia de microporosidad gaseosa de geometría globular. La presencia de fase W₂C en la microestructura produce un incremento de dureza, si bien su presencia excesiva genera fragilidad y una mayor tendencia al agrietamiento, junto a la menor adherencia de las partículas de WC con la matriz metálica, lo cual favorece su desprendimiento y genera un consecuentemente aumento de la velocidad de desgaste. Asimismo, el menor E_{corr} de la matriz respecto al WC provoca la formación de pilas galvánicas y su disolución preferencial durante la corrosión, reduciendo la resistencia a corrosión de los recubrimientos.
- **La utilización de Vp excesivas genera un calentamiento insuficiente del material proyectado y un exceso de energía cinética en el momento del impacto, que provocaría la fractura de partículas de WC**, presencia de partículas infundidas y la generación de grietas por un exceso de tensiones residuales a compresión, todo ello contraproducente respecto a la resistencia al desgaste y a la corrosión. La presencia de partículas fracturadas de WC en la microestructura favorece su desprendimiento, que promueve la acción de mecanismos de abrasión y el consecuentemente incremento de WR.
- **La pistola DJH-2600 genera mayores niveles de Tp y menores niveles de Vp respecto a la pistola WokaJet-400** como consecuencia de tres factores principales: la utilización de un combustible más energético, la posición del inyector de alimentación de polvo en el interior de la cámara de combustión, y la

generación de menores niveles de Pcc que generarían menores Vp. Estas características dan lugar a recubrimientos con menor porosidad y rugosidad, mayor dureza y resistencia a la corrosión, además de provocar la disolución más eficiente de las fronteras intersplat y de las fronteras entre capas.

- El **uso de regimenes de combustión reductores** en la pistola **DJH-2600** genera menores niveles de oxidación de la fase matriz, que **justificaría la formación de capas “tribofilm”** sobre la superficie de los canales de desgaste en algunos recubrimientos. El “tribofilm” impediría el desprendimiento de carburos y actuaría como aglutinante de los residuos de desgaste generados.
- Las condiciones termocinéticas generadas con **la pistola WokaJet-400 reducen la descarburación y la descomposición térmica de la fase WC respecto a la pistola DJH-2600**, que se refleja en una menor presencia de fase W_2C , la nula presencia de fase W, la retención las fases Co y Co_3W_3C del polvo de aporte, así como una menor disolución de W y C en la fase matriz y una menor formación de estructuras nanocristalinas, especialmente en la configuración ST. Como resultado, la utilización de la configuración ST da lugar a recubrimientos con mayor rugosidad y menores valores de dureza, tensiones residuales compresivas, velocidad de desgaste y resistencia a la corrosión.
- La presencia de **grietas, fisuras y poros en algunos de los recubrimientos provoca una reducción de la dureza, así como de resistencia a la corrosión y al desgaste**. Los defectos favorecen el acceso del electrolito hacia el interior del recubrimiento, además del desprendimiento individual de carburos y de fragmentos del recubrimiento a través de mecanismos de desgaste-fatiga.
- El **aumento de la Dp** dentro del intervalo de optimización **produce una reducción conjunta y progresiva de Vp y Tp**, independientemente de la pistola y estequiometría utilizadas. Ello comporta un incremento de la porosidad, rugosidad y WR de los recubrimientos, además de una reducción del espesor, dureza y nivel de deflexión Almen a compresión.
- El **incremento del caudal de O_2 (bajo caudal de combustible constante) o de caudal de combustible (bajo caudal de O_2 constante), producen un incremento de Tp hasta alcanzar un valor límite de caudal, por encima del cual se produce una progresiva reducción**. Este comportamiento se atribuiría al efecto refrigerante del oxígeno o combustible sobrante en la llama de combustión una vez superado el Ce estequiométrico real de combustión. Consecuentemente el aumento del caudal de combustible o de O_2 , tiende a incrementar el nivel de deflexión Almen compresivo, dureza y resistencia a la

corrosión, además de producir una reducción de rugosidad, porosidad y velocidad al desgaste. No obstante, algunas tendencias pueden presentar puntos de inflexión al sobrepasar ciertos caudales límite de combustible o O₂ en función de la pistola.

- Los **recubrimientos proyectados con la pistola DJH-2600 han generado temperaturas máximas de sustrato** del orden de 400 °C, por 250 °C y 200 °C de la pistola WokaJet-400 con configuración STD y ST, respectivamente.
- El análisis estadístico ha mostrado la existencia de **diferencias estadísticamente significativas de Ra, Almen y E_{CORR} entre las tres pistolas HVOF**. Se han observado **diferencias estadísticamente significativas de dureza entre la pistola DJH-2600 y el resto de pistolas**. Existen **diferencias estadísticamente significativas de porosidad y WR entre la pistola Woka-STD y el resto de pistolas**. Existen **diferencias estadísticamente significativas de espesor entre la pistola Woka-ST y el resto de pistolas**.
- La **abrasión por terceros cuerpos** ha sido el **mecanismo principal de desgaste** observado en los recubrimientos, que ha provocado la formación de marcas de arado sobre la superficie del canal de desgaste, básicamente causado por el desprendimiento y fractura de las partículas de WC. Se ha detectado la acción de **otros mecanismos secundarios** de desgaste, de entre los que destacan: la **extrusión selectiva de fase matriz** o el desprendimiento de “splats” por mecanismos de **desgaste-fatiga**. En algunos recubrimientos obtenidos con la **pistola DJH-2600** se ha observado la formación de un **“tribofilm”** sobre los canales de desgaste, que ha propiciado un mecanismo básicamente de carácter **adhesivo** y una reducción del desgaste abrasivo.
- Los recubrimientos generados con la pistola WokaJet-ST han mostrado una mayor estabilidad y un menor valor de μ respecto al resto de pistolas. Los recubrimientos generados con la pistola Woka-STD han mostrado un incremento progresivo y fluctuante de μ , que se asemeja al comportamiento de los recubrimientos duros bajo la acción de mecanismos de desgaste abrasivo. Los recubrimientos generados con la pistola DJH-2600 han mostrado un rápido incremento de μ hasta alcanzar valores máximos, que podría estar relacionado con la presencia de capas tipo “Tribofilm”, que aumentarían la fricción bajo la acción de desgaste adhesivo sin incrementar el desgaste.
- La **corrosión de los recubrimientos se ha iniciado mediante la disolución selectiva de la fase matriz**, cuyo menor factor de área y potencial anódico potenciarían la formación de pares micro galvánicos. La presencia de

segregación en la fase matriz propiciaría la formación de pilas galvánicas. Una vez iniciada, la corrosión avanzaría mediante mecanismos secundarios como las picaduras “pitting corrosión” y hendiduras “crevice corrosión”.

- Las curvas de polarización cíclica de los recubrimientos han mostrado **un tramo pseudopasivo definido y con un valor similar de densidad de corriente para las pistolas DJH-2600 y WokaJet-400 STD, además de una histéresis positiva** en los tramos de polarización inversa de ambas pistolas, que confirmarían la formación de una capa pasiva. Los recubrimientos proyectados con **la pistola Woka-ST presentan una densidad de corriente del tramo pseudopasivo más elevada, que junto a la histéresis positiva respecto a E_{CORR} pero negativa respecto a I_{CORR}** , serían indicativos de una cierta imposibilidad de generar una capa pasiva efectiva y/o estable.
- Las **curvas de polarización anódica han presentado tres regiones** bien diferenciadas; una primera región ($E < 0,2$ V) caracterizada por un incremento exponencial de la intensidad y que estaría asociada a la corrosión y disolución selectiva de la fase matriz, una segunda región ($0,2$ V $< E < 0,7$ V) de tipo pseudopasivo caracterizada por un mantenimiento prácticamente estable de la densidad de corriente y que estaría asociada a la formación de una capa de óxidos parcialmente pasiva y, una tercera región ($E > 0,7$ V) caracterizada por incremento de la densidad de corriente similar al típico comportamiento transpasivo y que estaría asociada a la oxidación de W y de C de la fase refuerzo y a la consecuente formación de óxidos tipo WO_3 .
- Se ha **validado el uso de recubrimientos HVOF base WC-CoCr** generados con las tres pistolas HVOF como **alternativa** funcional a las capas **EHC**.
- Se ha logrado la obtención de **recubrimientos WC-CoCr** por proyección térmica HVOF que **cumplen con las especificaciones marcadas por la normativa aeronáutica** del fabricante AIRBUS Messier Dobty [PCS04]. Fruto de la experimentación realizada en este estudio **se han determinado las condiciones de proyección óptimas de las tres pistolas HVOF** evaluadas, que según los criterios definidos para aplicaciones aeronáuticas corresponderían a la receta R15 ($C_{12}H_{26}=23.1$ l·h⁻¹, $O_2=900$ nlpm, $D_p=300$ mm, $V_v=1$ m·s⁻¹, $V_H=13$ mm·s⁻¹, $PFR=90$ g·min⁻¹) para la pistola WokaJet-400-STD, a la receta R71 ($C_{12}H_{26}=15$ l·h⁻¹, $O_2=535$ nlpm $D_p=250$ mm, $V_v=1$ m·s⁻¹, $V_H=9$ mm·s⁻¹ $PFR=54$ g·min⁻¹) para la pistola WokaJet-400-ST, y a la receta R5 ($H_2=634$ nlpm, $O_2=280$ nlpm, aire=343 nlpm, $D_p=260$ mm, $V_v=1$ m·s⁻¹, $V_H=13$ mm·s⁻¹, $PFR=65$ g·min⁻¹) para la pistola DJH-2600.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFÍA

8.1 Bibliografía 393

8.1 Bibliografía.

- AFQ02 Aviation fuel quality requirements for jointly operated systems (AFQRJOS) standards, 2002.
- AGM11 A. Agüero, F. Camón, J. García de Blas, HVOF-Deposited WCCoCr as Replacement for Hard Cr in Landing Gear Actuators. Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 20, N° 6, (2011), pp. 1292-1309 .
- AHa97 R. Ahmed and M. Hadfield. Experimental measurement of the residual stress field within thermally sprayed rolling elements. Wear, Vol. 209, 1997, pp. 84-95.
- Alm43 J.O. Almen, Peened surfaces improve endurance of machine parts. Metal progress, 1943, p. 209-215.
- AMS97 AMS-S13165 Standard. Shot peening of metal parts. Aerospace materials specification. Society of automotive engineers; 1997.
- AMS99 Draft AMS Specification: "Application of Tungsten Carbide Coatings on Ultra High Strength Steels, High Velocity Oxygen/Fuel Process", December 1999.
- Art05 B. Arturas, Influence of Temperature on Tungsten Carbide Coating Sprayed by Different Spray Systems, Material Science, Vol. 2 (11), (2005), pp.105-109.
- ASM92 ASM International, ASM Handbook, Volume 13, Corrosion. ASM, Metals Park, (1992)
- AST01 Adhesive and cohesive strength of flame sprayed coatings. Industry standard. ASTM C-633, 2001.
- AST04 ASTM G115-04, Standard Guide for Measuring and Reporting Friction coefficients, 2004.
- AST042 ASTM G 99-04a. Standard method for wear testing with a pin on disk apparatus.
- AST55 ASTM D1655. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels "Jet A-1.
- AST011 ASTM B214-07 Standard Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders, 2011.
- AST87 ASTM G5-87. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. Annual Standards ASTM, Vols 02-03, Part 10, 1998.
- AST95 ASTM E3-95. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2009.
- AST99 ASTM E-384, Standard test method for microindentation hardness of materials. Industry standard. ASTM 1999.
- ATu91 A.A. Ashary, R.C. Tucker. Surf. Coat. Technol., Vol. 49, 1991, pp. 78.
- BAC49 BOEING Specifications, BAC-5749. Alkaline Cleaning, Issue T, 2002.

- Bai05 Baile Puig, M^a T., Estudio de la conformación de componentes aluminio-silicio en estado semisólido. Tesis Doctoral, UPC, (2005).
- BBa09 A. Babilius and K. Babilius. Formation of tungsten carbide coatings with different thermal spray guns. ISSN 1392-1320. Materials science (medziagatyra). Vol. 15, n° 3, 2009, pp. 207-211.
- BBB10 M. Barletta, G. Bolelli, B. Bonferroni, Wear and corrosion behavior of hvof-sprayed WC-CoCr coatings on al alloys. J. thermal Spray Technol., vol. 19 (1-2), 2010, p. 358-367.
- BBB12 G. Bolelli, T. Borner, F. Borza,. Cermets coatings with Fe-based matrix as alternative to WC-CoCr: Mechanical and tribological behaviours. Surf. And coat. Technol., Vol. 206, (2012), pp. 4079-4094.
- BBB14 G. Bolelli L-M. Berger, M. Bonetti, et al. Comparative study of the dry sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-(W,cr)2C-Ni and WC-CoCr hardmetal coatings. Wear, vol. 309, 2014, pp. 96-111.
- BBB15 G. Bolelli, L.M. Berger, T. Börner, et al. Tribology of HVOF- and HVOF-sprayed WC-10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. Surface & Coatings Technology, Vol. 265, 2015, pp. 125–144.
- BBC11 G. Bolelli, B. Bonferroni, G. Coletta et al, Wear and corrosion behaviour of HVOF WC-CoCr/CVD DLC hybrid coatings systems deposited onto aluminium substrate, Surf. Coat. Technol., Vol. 205, 2011, p. 4211-4220.
- BBE03 M.L. Berndt, C.C. Berndt, Thermal spray coatings, Corrosion: Fundamentals, testing and protection, Vol. 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p. 803-813.
- BBM14 G. Bolelli, T. Borner, A. Milanti, et al. Tribological behaviour of HVOF and HVOF sprayed composite coatings based on Fe-Alloy + WC12Co. Surf. And coat. Technol., Vol. 248, (2014), pp. 104-112.
- BBr92 E.A. Brandes, G.B. Brook. Smithells Metals reference Book, Butterworth-Heinemann, London, 1992.
- BBV08 K. Bonny, P. de Baets, J. Vleugels, et al. Dry reciprocating sliding friction and wear response of WC
- BBV09 K. Bonny, P. de Baets, J. Vleugels, et al. Impact of Cr3C2/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC
- BCL06 G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, S. Ricco. Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings. Surf.Coat.Tech. Vol. 200, p. 2995-3009, 2006.
- BCL12 G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, Functionally graded WC-Co/NiAl HVOF coatings for damage tolerance, wear and corrosion protection. Surface and Coatings Technology, Vol. 206, (2012), pp. 2585-2601.
- BCM99 M. Bussmann, S. Chandra and J. Montaghimi. Numerical results of off-angle thermal spray particle impact. Proc.16th UTSC, Dusseldorf (Germany),1999, p. 783-786.
- BGL06 G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi et al, Corrosion resistance of hvof-sprayed coatings for hard chrome replacement, Corr. Science, Vol. 48, 2006, p. 3375-3397.
- BGL08 G. Bolelli, , L. Lusvarghi R. Giovanardi, A comparison between the corrosion resistances of some HVOF-sprayed metal alloy coatings, Surf. Coat. Technol., Vol. 202, 2008, p. 4793-4809.
- BGT00 M. Buchmann, R. Gadow, J. Tabellion, Experimental and numerical residual stress analysis of layer coated composites, Mat.Sci.Eng. A, Vol.288, 2000, p. 154-159.

- Bla97 P.J. Blau. Fifty years of research of the wear of metals. *Tribol. Inter*, Vol. 30, 1997, p. 321-331.
- BLJ00 Blunt L, Jiang XQ. Three dimensional measurement of the surface topography of ceramic and metallic orthopaedic joint prostheses. *J Mat Sci: Mater Med*, Vol 11, 2000, pp. 235-246.
- BKS07 K.H. Baik, J.H. kim, B.G. Seong, Improvements in hardness and wear resistance of thermally sprayed WC-Co nanocomposite coatings, *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 449-451, 2007, p. 846-849.
- BLB08 G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Barletta., Heat treatment effects on the corrosion resistance of some HVOF-sprayed metal alloy coatings. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, 2008, p. 4839-4847.
- BLB09 G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Barletta, HVOF-sprayed WC-CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties, *Wear*, Vol. 267, 2009, p. 944-953.
- BLe03 C. Berndt, W. J. Lenling. Handbook of thermal spray technology. ASM internacional. p. 43-47. 2003.
- BLG06 G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi et al, Corrosion resistance of hvoF-sprayed coatings for hard chrome replacement, *Corr. Science*, Vol. 48, 2006, p. 3375-3397.
- BLM01 J.F. Bisson, M. Lamontagne, C. Moreau et al. Ensemble in-flight particle diagnostics under thermal spray conditions. Proceedings of the Thermal Spray 2001: New surfaces for a new millenium, CC. Berndt, K.A. Khor and E.F. Lugscheider. 2001, ASM International, 2001, pp. 705-714.
- BMa04 S. Bouaricha and B. Marple, Phase Structure-Mechanical Property Relationships in HVOF-Sprayed WC-12Co Coatings, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Osaka, Japan, (2004).
- Boe98 Boeing Process Specification BAC5851, Application of Thermal Spray Coatings. The Boeing Company, P.O.Box 3707, Seattle, WA, 02 September 1998.
- Bra95 O.C. Brandt. Mechanical properties of hVOF coatings. *J. Thermal Spraying*, Vol., 4, 1995, pp. 147-142.
- Bra96 O. Brandt. The influence of HVOF parameters on microstructure and wear resistance of typical WC-coatings. 17th International SAMPE Europe Conference: success of materials by combination, 1996, p. 391-401.
- Bri11 British MoD DEF STAN 91-91 Jet A-1, Issue 7, Amendment 1, 2011.
- BRB07 J. Berget, T. Rogne , E. Bardal. Erosion-corrosion properties of different WC-Co-Cr HVOF coatings—influence of metallic matrix composition and spray powder size distribution. *Surf.Coat.Tech.* Vol. 201, p.7619-7625, 2007.
- BSL06 P. Bansal, P.H. Shipway, S.B. Leen,. Effect of particle impact on residual stress development in HVOF sprayed coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, Vol. 15(4), 2006, pp.570-575.
- BSP03 M. Burger, R. Schehl, K. Prommersberger et al. Droplet evaporation modeling by the distillation curve model: accounting for kerosene fuel and elevated pressures. *Int. J. of Heat and Mass ransfer*. Vol. 46, 2003, pp. 4403-4412.
- BSV10 J.G. La Barbera-Sosa, Y.Y. Santana, C. Villalobos-Gutiérrez et al, Effect of spray distance on the corrosion-fatigue behavior of a medium-carbon steel coated with a Colmonoy-88 alloy deposited by HVOF thermal spray, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 205, 2010, p. 1137-1144
- Bus01 R. F. Bushah. Handbook of hard coatings: Deposition technologies, properties and applications. Noyes publication, New York, 2001.
- BVC07 C Bartuli,T. Valente, F. Casadei, et al. Advanced thermal spray coatings for tribological Applications. *Proc. IMechE* Vol. 221, Part L: J. Materials: Design and Applications, 2007.

- BVC10 A. Valarezo, W.B. Choi, W. Chi., Process control and characterization of NiCr coatings by HVOF-DJ2700 system: A process map approach, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 19(5), p. 852-865, September 2010.
- Cal97 José Antonio Calero Martínez. Caracterización de recubrimientos de CERMETS de Cr₃C₂-NiCr obtenidos por HVOF e interpretación de la fenomenología del proceso mediante simulación matemática. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona (UB), 1997.
- CCD04 D. Chidambaram, Clive R. Clayton, Mitchell R. Dorfman. Evaluation of the electrochemical behavior-sprayed alloy coatings. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 176, 2004, p. 307-317
- CCU06 E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, Assessment of Microstructural and Mechanical Properties of HVOF Sprayed 195 WC-O based Cermet Coatings for a Roller Cylinder, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, (2006), pp. 4320-4328.
- CON04 Conrado Aparicio Bádenas. Tesis Doctoral. Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales, 2004.
- CGa06 A. Candel, R. Gadow, Optimized multiaxis robot kinematic for HVOF spray coatings on complex shaped substrates, *Surf. coat. Technol.*, Vol. 201 (5), 2006, p. 2065-2071.
- CGi96 T.W. Clyne and S.C. Gill. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 5, 1996, pp. 401-418.
- CHK06 J.E. Cho, S.Y. Hwang, K.Y. kim. Corrosion behaviour of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, 2006, pp. 2653-2662.
- CMe98 E. López-Cantera, B.G. Mellor. Fracture toughness and crack morphologies in eroded WC-Co-Cr thermally sprayed coatings. *Mater Lett.*, Vol. 37 (4-5), 1998, pp. 201-210.
- CVE98 M. Cathonnet, D. Voisin, A. Etsouli, Kerosene combustion modelling using detailed and reduced chemical kinetic mechanisms. *Proceedings of RTO AVT Symposium*. 12-16 October, Lisbon, Portugal, 1998, pp. 14-1 to 14-9.
- CV007 A.L.M. Carvalho and H.J.C. Voorwald. Influence of shot peening and hard chromium electroplating on the fatigue strength of 7050-T7451 aluminium alloy. *Int. J. of Fatigue*, Vol. 29, 2007, pp. 1282-1291.
- CWK07 P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda et al, Development of WC-Co coatings deposited by warm spray process. *J. Therm. Spray Technol.*, Vol. 17 (5-6), 2008, p.750-756.
- CWK072 Pornthep Chivavibul, Makoto Watanabe, Seiji Kuroda, Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, 2007, p. 509-521.
- CWK10 P. Chivavibul, m. Watanabe, S. Kuroda et al, Effect of powder characteristics on properties of warm-sprayed WC-Co coatings, *J. thermal Spray Technol.*, vol. 19 (1-2), 2010, p. 81-88.
- CYK08 T.Y. Cho, J.H. Yoon, K.S. Kim,. A study on HVOF coatings of micron and nano WC-Co powders. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, (2008), pp. 5556-5559.
- Dav96 J.R. Davis. *ASM Specialty Handbook. Cast Irons*. ASM International, Ohio, 1996.
- DRB06 P. Dagaut, A. El Bakali, A. Ristori. The combustion of kerosene: Experimental results and kinetic modelling using 1 to 3 component surrogate fuels. *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 944-956.
- DBR94 Dagaut P, Reuillon M, Boettner J.C, *Proc. Combust. Inst.* Vol. 25, 1994, pp. 919.

- DCa06 P. Degaut and M. Cathonnet. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 32, 2006, pp. 48-92.
- DCM77 Normativa de Boing DC MP-177. Finishing of aircraft components.
- DIN05 DIN EN 657. Standards for thermal spraying. Thermal Spraying-Terminology and classification. 2005.
- DIN06 DIN-32520. Graphical symbols for arc welding. Graphical symbols for arc welding. Standard by DIN, 2006.
- Dir00 Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicle, *Official Journal of the European Communities*, L269 ,2000, pp. 34–42.
- Dir02 Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal of the European Union*. L37, 2003, pp. 19–23.
- Dir04 Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work, *Official Journal of the European Communities*,2004.
- Dir08 Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, *Official Journal of the European Communities* ,2008.
- Dir16 Directive 2016/774/EC of 18 May 2016 amending Annex II to Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles, *Official Journal of the European Communities*, 2016.
- DKS04 S. Deshpandya, A. Kulkarni, S. Sampath et al. Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 187, 2004, pp. 6-16.
- DKS08 A. Dwars, W. Kochanowski, B. Schramm, et al. *Matr. Corros.*, Vol. 59, 2008, pp. 870.
- DMM00 S. DePalo, M. Mohanty, H. Marc-Charles, Fracture Toughness of HVOF sprayed WC-Co Coatings. In *Proceedings of 1ST ITSC*, Ed. CC Berndt, ASM International, Montreal, Canada, 2000, pp. 245-250.
- EBE00 H. Engqvist, G.A. Botton, S. Ederyd, et al. Wear phenomena on based seal rings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 18, 2000, pp. 39-46
- EBR98 S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi, Co–W alloys for replacement of conventional hard chromium, *Plating and Surface Finishing* 85 (1998) 79–84.
- EBS11 L. Espinosa-Fernández, V. Bonache and M.D. Salvador. Friction and wear behaviour of WC-Co-Cr₃C₂-VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures. *Wear*, Vol. 272, 2011, pp. 62-68.
- EBS13 L. Espinosa-Fernández, A. Borell, M.D. Salvador, et al. Sliding wear behaviour of WC-Co-Cr₃C₂-VC composites fabricated by conventional and non-conventional techniques. *Wear*, Vol. 301, 2013, pp. 60-67.
- EEA99 H. Engqvist, S. Ederyd, N. Axen, Grooving Wear of Single-Crystal Tungsten Carbide. *Wear*, Vol. 230, (1999), pp. 165-174
- Ekl78 G. Eklund. Fuel gas and their properties. Swedish institute for metals research. Internal report. 1978, Stockholm, p. 37.
- EMa01 Edwards T., Maurice LQ. Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels. *J. Propul. Power*. Vol. 17, 2001, pp. 461-466.

- Esp06 N. Espallargas Alvarez. Tesis Doctoral. Optimización de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad (HVOF) de Cr₃C₂-NiCr y WC-Ni para la sustitución del cromo duro. Universitat de Barcelona. 2006
- Eva81 Evans, U.R., An introduction to metallic corrosion. Arnold Ed., London, (1981).
- EVC07 J.E. Calle, F. Vargas, J. Calderon, Influencia de la porosidad en la resistencia a la corrosión de recubrimientos depositados mediante proyección térmica, *Scientia et Technica* año XIII, vol. 36, 2007, p. 205-208.
- FDL10 D. Fang, S. Deng, H. Liao, C. Coddet, The effect of robot kinematics on the coating thickness uniformity, *J. Thermal Spray technol.*, vol. 19 (4), 2010, p 796-804.
- FHB14 P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein and M.I. Boulos. *Thermal Spray Fundamentals: From powder to part*. Springer. 2014.
- FHu00 H. Fukanuma, Y. Huang. Splat Formation in Off-Normal Angle Spray. C.C.Berndt, Ed., *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, ASM International, Ohio (USA), 2000, pp. 767-776.
- Fli07 B. Flitney. Alternatives to chrome for hydraulic actuators. *Sealing Technology*. Vol. October, 2007, pp. 8-12.
- FLi99 H. Fukanuma, and C.-J. Li, Mathematical modeling of splat formation at off-normal angles in thermal spray, *Proceeding of the UTSC'99 "United Thermal Spray Conference"*, Dusseldorf (Germany), 1999, p 513-518.
- FRC04 L. Fedrizzi, S. Rossi, R. Cristel, Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium. *Electrochimica Acta*, vol. 49, 2004, pp. 2803–2814.
- FSB01 J.R. Fincke, W.D. Swank, R.L. Bewley, Diagnostics and control in the thermal spray process. *Surf. Coat.Technol.*, vol. 146-147, 2001, p. 537-543.
- FSu04 L.B. Freud and S. Suresh. *Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University Press, (Cambridge, UK), 2004.
- Gao07 M. Gaona. Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in-vitro de la función osteoblástica. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, 2007.
- GBM88 Gracia-Salcedo C.M., Brabbs TA, McBride BJ,. Experimental verification of the thermodynamic properties of Jet-A fuel. *NASA technical memorandum n° 101475*, 1988.
- GCL10 W.A. González-Hermosilla, D. Chicotb, J. Lesage t all, Effect of substrate roughness on the fatigue behaviour of a SAE 1045 steel coated with a WC–10Co–4Cr cermet deposited by HVOF thermal spray, *Mat. Sci. and Eng. A*, Vol. 527, 2010, p. 6551–6561.
- GCI90 S.C. Gill and T.W. Clyne. Stress distributions and material response in thermal spraying of metallic and ceramic deposits. *Met. Trans. B*, Vol. 21, 1990, pp. 377.
- GCI94 S.C. Gill and T.W. Clyne. Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement. *Thin solid Films*, Vol. 250, 1994, pp. 172-180.
- GDa07 S. Gaïl and P. Dagaut. Kinetic study of aviation fuels oxidation in a JSR: Jet-A1 and Bio-kerosene. *Proceed. Of the 3rd European Combustion Meeting ECM-2007*.
- GDM06 J.M. Guilemany, S. Dosta, J.R. Miguel. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. *Surf.Coat.Tech*. Vol. 201, p.1180-1190, 2006.
- GDN05 J.M. Guilemany, S. Dosta, J. Nin,. *J. Therm. Spray. Technol*, Vol. 11, Num. 4, (2005), pp. 405.

- GFD02 J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, A.V. Benedetti et al., Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 153, 2002, p. 107-113.
- GGe06 A. Gant, M.G. Gee. Abrasion of tungsten carbide hardmetals using hard counterfaces. *Int. J. Refract. Met.* Vol, 24, (2006), pp. 189-198.
- Gha80 M.H. Ghandehari, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2144.
- Gil91 S.C. Gill. Residual stresses in plasma sprayed deposits. PhD thesis. University of Cambridge, Cambridge, UK, 1991.
- GLC04 C. Godoy, M. M. Lima, M.M.R. Castro, et al. *Surf.Coat. Technol.*, vol. 188-189, 2004, p. 1.
- GLM08 M. Gaona, R.S. Lima, B.R. Marple. Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behaviour of HVOF-sprayed nanostructured titania coatings. *J. Mat. Processing Technol.*, vol. 198, 2008, p. 426-435.
- GOS86 GOST 10227-86 : Standard for Soviet Union and East European jet fuels, TS-1 y RT (kerosene type fuels).
- GPC14 X. Guo, M-P. Planche, J. Chen. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC-CoCr coatings. *Journal of Materials Processing Technology.* Vol. 214, (2014), pp. 456-461.
- GRB05 R. Gadow, M.J. Riegert-Escribano and M. Buchmann. Residual stress analysis in thermally sprayed layer composites, using the hole milling and drilling method. *J. Therm. Spray. Technol.*, Vol. 14, Num. 1, (2005), pp. 100-108.
- Gro02 K.A. Gross, Noise emissions in thermal spray operations, *J. Thermal Spray technol.*, vol. 11(3), 2002, p 350-358.
- GRS94 D.J. Greving, E.F. Rybicki, J.R. Shadley, *J. Thermal spray technol*, vol. 3, (1994), p. 379-288.
- GOS86 GOST 10227-86 : Standard for Soviet Union and East European jet fuels, TS-1 y RT (kerosene type fuels).
- GVe04 M. Guagliano and L. Vergani. *Eng. Frac. Mech.*, Vol. 71, 2004, pp. 501-512.
- GWi02 J. Gunnars and U. Wiklund. Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements. *Mat. Sci. and Eng. A*, Vol. 336, 2002, pp. 7-21.
- GWS06 H. Ghassemi, S. Wook, Q. Sarwar. Experimental study on evaporation of kerosene droplets at elevated pressures and temperatures. *Combust. Sci. And Tech.* 178 (2006) 1669-84.
- HAB08 A. Haseeb, U. Albers, K. Bade, Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films, *Wear* 264 (2008) 106-112.
- HBe99 A.F. Harris, A. Beevers, The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion, *Int. J. of Adh. & Adhesives*, vol. 19, 1999, p. 445-452.
- HCF98 M.Honner, P.Cervený, V.Franta, Fr.Cejka. Heat transfer during HVOF deposition 1. *Surf.Coat.Tech.* Vol.106, p.94-99, 1998.
- Hew72 A.D. Hewitt, *Technology of Oxy-Fuel Gas Processes part 2: Comparative combustion properties of fuel gases*, *Welding and Metal fabrication*, November 1972, p. 386.
- Hew723 A. D. Hewitt. *Technology of oxy-fuel gas processes. Part 2: comparative combustion properties of fuel gases.* *Welding and metal fabrication*, 1972, p. 382-389.
- Hew724 A. D. Hewitt. *Technology of oxy-fuel gas processes. Part 3: the choice of suitable fuel gases.* *Welding and metal fabrication*, 1972, p. 416-422.
- Hex96 .M. Human, H.E. Exner, *Mater. Sci. Eng. A* 209 (1996) 180

- HEX97 A.M. Human, H.E. Exner. *Int. J. Refract. Metals hard Mater.*, Vol. 15, 1997, pp. 65.
- HKH04 S.P. Hannula, J. Koskinen, E. Haimi, R. Nowak, Mechanical properties of nanostructured materials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 5. Nalwa, H.S. (Ed.). American Scientific Publishers. California, USA (2004), pp. 31-162.
- HKZ10 S. Houdková, M. Kasparová, F. Zahálka, The influence of spraying angle on properties of hvof sprayed hardmetal coatings, *J. Thermal Spray technol.*, vol. 19 (5), 2010, p 893-901.
- HMa08 HMa08 K. Holmberg and A. Matthews. *Coatings Tribology; properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. Ed. Elsevier, 2008.
- HMH03 H. Hériaud-Kraemer, G. Montavon, S. Hertert et al, Harmful risks for workers in thermal spraying : a review completed by a survey in french company, *J. Thermal Spray technol.*, vol. 12 (4), 2003, p 542-554.
- HML05 M. Hadad, G. Marot, J. Lesage, in: E. Lugscheider (Ed.), *Thermal Spray Connects: Explore its Surface Potential*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference ITSC-05, (Basel, Switzerland), ASM International, pp. 759.
- HNe97 T. Hodgkiess, A. Neville. *A United forum for science and technology advances*. ASM Inter., Ohio, USA, 1997, pp. 167.
- HRE98 A.M. Human, B. Roebuck, H.E. Exner. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 241, 1998, pp. 202.
- HRo05 Y. Huang and A.J. Rosakis. Extension of Stoney's formula to non-uniform temperature distributions in thin film/substrate systems. The case of radial symmetry. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. Vol. 53, 2005, pp. 2483-2500.
- HSc02 Jianhong He, Julie M. Schoenung. A review on nanostructured WC-Co coatings. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 157, 2002, p. 72-79.
- HTS05 C. Berndt, W. J. Lenling. *Handbook of thermal spray technology*. ASM internacional. p. 56-60. 2005.
- HUS10 I. Hulka, D. Utu, V.A. Serban, Comparison between the wear resistance behaviour of WC-CoCr coatings deposited by different HVOF guns. Proceedings of the 4th International conference "Inovative Technologies for Joining and Advanced Materials", Timisoara, 2010.
- HVF98 R. Hofmann, M.P.W. Vreijling, G.M. Ferrari et al. *Mater. Sci. Forum*, Vol 280-292, 1998, pp. 641.
- IBe03 A. Ibrahim and C.C. Berndt. Fatigue behavior of HVOF sprayed WC-Co coatings vs. hard chrome plating, in: C. Moreau, B. Marple (Eds.), *Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2003, Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, vol. 1, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003, pp. 377-380.
- IBe07 A. Ibrahim, C.C. Berndt. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 456, 2007, pp. 114-119.
- IDA07 IDEA Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía. *Guía técnica sobre procedimiento de inspección periódica de eficiencia energética para calderas*. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2007
- IGW98 S.K. Ibrahim, D.T. Gawne, A. Watson, Corrosion and wear resistance of thick chromium deposits from accelerated Cr(III) electrolytes, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 76 (1998) 156-161.
- Iri06 A.M. Irisarri., Efecto de las tensiones residuales sobre las prestaciones de diversos componentes. *Anales de la fractura*, vol. I, 2006, p. 245-250.

-
- ISO01 UNE-EN-ISO 13565:2001. Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: método de perfil. Superficies con propiedades funcionales distintas según el
- ISO02 ISO-14232: Thermal spraying-Powders-Composition- Technical supply conditions, 2002.
- ISO03 UNE-EN-ISO 2360: 2003. Recubrimientos no conductores sobre materiales base conductores no magnéticos. Medición del espesor de recubrimiento. Método por corrientes inducidas sensibles a la variación de amplitud, 2003.
- ISO04 UNE-EN-ISO 14923. Caracterización y ensayo de los recubrimientos por proyección térmica, 2004.
- ISO05 ISO-14924: Thermal spraying. Post-treatment and finishing of thermally sprayed coatings, 2005.
- ISO17 ISO 14917:2017. Thermal spraying: Terminology, clarification, 2017.
- ISO96 ISO 3274-96. Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Nominal characteristics of contact instruments, 1996.
- ISO962 ISO 4288-96. Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Rules and procedures for the assessment of surface texture, 1996.
- ISO963 ISO 11562-96. Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Metrological characteristics of phase correct filters, 1996.
- ISO964 EN-ISO 2064. Recubrimientos metálicos y otros recubrimientos no orgánicos. Definiciones y principios concernientes a la medida del espesor, 1996.
- ISO97 ISO 4287:1997. Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Terms, definitions and surface texture parameters, 1997.
- ISO99 UNE-EN-ISO 4287-99. Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: método de perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial, 1999.
- JFi97 K. Jia and T.E. Fisher. Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides, *Wear*, Vol. 203-204, (1997), pp. 310-318.
- JHB99 M. Hyland and M. De Bonte. Study of the influence of microstructural properties on the sliding-wear behaviour of HVOF and HVOF sprayed WC-Cermet coatings. *J. of Therm. Spray. Tech.*, Vol. 8, (1999), pp. 125-132.
- JLu05 J. Lu, Handbook on residual stresses. Vol. 1, Society for experimental mechanics, 2005, p. 13-24.
- JNM11 M. Jalali, S. Norouzi, H. Mohammadi, Development trend in investigation of residual stresses in WC-Co coating by HVOF thermal spraying. *World academy of science, Engineering and technology*, Vol. 78, 2011, pp. 499-502.
- KAB10 K. Kumari, K. Anad, M. Bellacci, Effects of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings. *Wear*, vol. 268, 2010, pp. 1309-1319.
- KCI91 S. Kuroda and T.W. Clyne. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid films*, Vol. 200, 1991, pp. 49-66.
- KFM06 K. Kubiak, S. Fouvry, A.M. Marechal et al, Behaviour of shot peening combined with WC-Co HVOF coating under complex fretting wear and fretting fatigue loading conditions, *Surf.Coat.Tech*, Vol. 201, 2006, p.4323-4328.
- KFK88 S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, Simultaneous measurement of coating thickness and deposition stress during thermal spraying. *Thin solid films*, Vol. 164, 1988, pp. 157-163.
- KFK90 S. Kuroda, T. Fukushima, S. Kitahara, Generation mechanisms of residual stresses in plasma-sprayed coatings. *Vacuum*, Vol. 41, 1990, pp. 1297-1299.
-

- KFK98 S. Kuroda, T. Fukushima and S. Kitahara. Simultaneous measurement of coating thickness and Deposition Stress during Thermal Spraying. *Thin solid Films*, Vol. 164, 1998, pp. 157-163.
- KGK00 H. Kreye, F. Gärtner, A. Kirsten, high velocity oxy-fuel flame spraying. State of the art, Prospects and Alternatives. Proceedings of 5th Colloquium "High velocity Oxy fuel Spraying". Erding, D, 2000, pp. 5-18.
- KGL08 S. Kamnis, S. Gu, T.J. Lu, C. Chen. Computational simulation of thermally sprayed WC-Co powder. *Comput. Mater. Sci.*, vol. 43, 2008 p. 1172-1182.
- KGR03 H. Kreye, F. Gärtner, A. Kirsten, et al. High Velocity Oxy-fuel flame spraying. State of the art, new developments and alternatives. *Gemeinschaft Thermisches Spritzen e. V*, Unterschleisheim, Alemania, 2003, pp. 5-17.
- KGS04 A. Kulkarni, J. Gutleber, S. Sampath, Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high-velocity oxy-fuel combustion spraying. *Materials Science and Engineering*, vol. 369, 2004, p. 124-137.
- KGu06 S. Kamnis, S. Gu. Numerical modelling of propane combustion in a high velocity oxygen-fuel thermal spray gun. *Chemical Engineering and Processing*, vol. 45, 2006, p. 246-253.
- KGu10 S. Kamnis, S. Gu, study of in-flight and impact dynamics of nonspherical particles from hvof guns, *J. thermal Spray Technol.*, vol. 19 (2), 2010, p. 31-41.
- KGZ08 S. Kamnis, S. Gu, N. Zeoli. Mathematical modelling of Inconel 718 particles in HVOF thermal spraying. *Surf. And Coat. Technol*, Vol. 202, 2008, pp. 2715 – 2724.
- KHe07 W. Kroemmer, P. heinrich, Development of coatings and the influence of industrial gases on the thermal spray process, Proceedings of ITSC 2007, ASM International, May 14-16, 2007, p. 118-122.
- Kla08 T. Klassen. Institute of materials technology. Germany.
[HTTP://WWW.HSUHH.DE/WERKSTOFFKUNDE/INDEX_10G4FVQU2WKIZPAF.HTML](http://www.hsuhh.de/werkstoffkunde/index_10g4fvqu2wkizpaf.html)
- KMS98 O. Kesler, J. Matejcek, S. Sampath, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings. *Materials Science and Engineering A*, vol. 257, 1998, p. 215-224.
- Kor04 Kari Korpiola. High temperature oxidation of metal, alloy and cermet powders in HVOF spraying process, 2004.
- KRo02 P.L. Ko, M.F. Robertson. Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC-10Co-4Cr coatings sliding against Al-Ni-bronze in air at 21 degrees C and at -40 degrees C, *Wear*, vol. 252, 2002, pp. 880-893.
- Kro07 F. Kroupa. Nonlinear behavior in compression and tension of thermally sprayed ceramic coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, 2007, p. 84-95.
- KSG06 P.V. Krakhmalev, J. Sukumaran and A. Gaard. Effect of microstructure on edge wear mechanisms in WC-Co. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, vol. 25, issue 2, 2006, pp. 171-178.
- KSK01 .H. Kear, G. Skandan, *Scr. Mater.* 44 (2001) 1703.
- KSm93 R. Knight and R. W. Smith. Residual stress in thermally sprayed coatings. Proc. Of 1993 Thermal Spray Conference, ASM International, Anaheim, CA, pp. 607-612.
- Kur98 S. Kuroda: in thermal spray: meeting the challenges of the 21st century, C. Coddet, ASM international, 1998, p. 539-550.
- LAL02 JG. Legoux, B. Arsenault, L. Leblanc et al, Evaluation of four high velocity thermal spray guns using WC-10Co-4Cr cermets, *J. thermal Spray Technol.*, vol. 11 (1), 2002, p. 86-94.
- Lan67 J. K. Lancaster. The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. *Wear*, vol. 10, 1967, pp. 103-107.

- Lar85 J. Larsen-Basse. Binder extrusion in sliding wear of WC-Co alloys. *Wear*, Vol. 105, 1985, pp. 62-68
- LBe97 S.H. Leigh, C.C. Berndt. Evaluation of off-angle thermal spray. *Surf. Coat. Technol*, vol 89, 1997, pp.213-224.
- LBe98 C.K. Lin, C.C. berndt, Acoustic emission studies on thermal spray materials, *Surf.Coat. technol.*, vol. 102 (1-2),1998,p 1-7.
- LCa03 C.R.C. Lima and F. Camargo. Evaluation of HVOF coatings for wear applications. *Proceedings of Thermal Spray 2003: Advancing the science & applying the technology*, (Ed) C. Mureau and B. Marple, ASM International, USA, 2003.
- LCh06 Mingheng Li, Panagiotis D. Christofides. Computational study of particel in-flight behavior in the HVOF thermal spray process. *Chemical Engineering Science*, vol. 61, 2006, p. 6540-6552.
- LCh09 Mingheng Li, P.D. Christofides. Modeling and Control of High-Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spray: A Tutorial Review. *J. Thermal Spray technol*, vol. 18 (5-6), 2009, pp. 753-768.
- LGC96 Legg KO, Graham M, Chang P, Rastagar F, Gonzales A, Sartwell B. The replacement of electroplating. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 81, 1996, pp.99-105.
- LHH96 M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark,. Deflections measurements as method to determine residual stress in thin hard coatings on tool materials. *Surf. Eng*, Vol. 12, N 1, 1996, pp. 43-48.
- LHY10 C.W. Lee, J.H. Han, J. Yoon et al, A study on powder mixing for high fracture toughness and wear resistance of WC-Co-Cr coatings sprayed by HVOF, *Surf.Coat.Tech*. Vol. 204, 2010, p. 2223-2229.
- LLF96 J. Lu, A. Niku-Lari, J.F. Flavenot., *Handbook of measurement of residual stresses*, Society For Experimental mechanics, Ed. Prentice Hall PTR, 1996.
- LLW03 C. J. Li, W. Y. Li, Y. Wang. Effect of Spray Angle on Deposition Characteristics in Cold Spraying. *Proceedings of "Thermal spray 2003: Advancing the science and applying the technology*. ASM international, Ohio (USA), 2003, pp. 91-96.
- LMa07 S. Luyckx, C.N. Machio, Characterization of WC-VC-Co thermal spray powders and coatings, *Int. J. of Refrac. Met. & Hard Mater.*, Vol. 25, 2007, p. 11-15.
- LML06 C.K. Law, A. Makino and T.F. Lu. On the off-stoichiometric peaking of adiabatic flame temperature. *Combustion and flame*, Vol. 145, (2006), pp. 808-819.
- LNC00 H. Liao, B. Normand, C. Coddet. Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings. *Surf.Coat.Tech*. Vol.124, p. 235-242, 2000.
- LNG06 C. R. C. Lima, J. Nin, J. M. Guilemany. Evaluation of residual stresses of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats using the Modified Layer Removal Method (MLRM). *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, 2006, p. 5962-5972.
- LOH96 Chang-Jiu Li, A. Ohmori, Y. Harada. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings. *Journal of Materials Science*, vol. 31, 1996, p. 785-794.
- LOH962 Chang-Jiu Li, A. Ohmori, Y. Harada. Formation of an amorphous phase in thermally sprayed WC-Co. *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, 1996, p. 69-73.
- LRK08 A. Lekatou, E. Regoutas, A. E. Karantzalis. Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, p. 3389-3400.
- LSC04 Mingheng Li, Dan Shi, Panagiotis D. Cristofides., Diamond jet hybrid thermal spray: gas-phase and particle behavior modeling and feedback control design, *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 43, 2004, p. 3632-3652.

- LSH15 C. Lyphout, K. Sato, S. Houdkova, et al. Tribological Properties of Hard Metal Coatings Sprayed by High-Velocity Air Fuel Process. *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 25(1-2) January 2016—331.
- LZG08 A. Lekatou, D. Zois, D. Grimanelis. Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment. *Thin Solid Films*, vol. 516, 2008, p. 5700-5705.
- LZK10 A. Lekatou, D. Zois, A.E. Karantzalis, D. Grimanelis, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2616.
- Mar07 E. Martín. Efecto de la microestructura en las propiedades de materiales compuestos base aluminio. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), 2007, Barcelona.
- Mar88 Martel C.R. Molecular weight and average composition of JP-4, JP-5, JP-8, and Jet-A. AFWAL/POSF Report; July 15, 1988.
- MCG03 J. Mostaghimi, S. Chandra, R. Ghafouri-Azar, Modeling thermal spray coating processes: a powerful tool in design and optimization. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163-164, 2003, p. 1-11.
- MFZ04 C. Monticelli, A. Frignani, F. Zucchi. Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution. *Corrosion Science*, vol. 46, 2004, p. 1225-1237.
- MGC14 N. Ma, L. Guo, Z. Cheng. Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure. *Applied Surface Science*, Vol. 320, (2014), pp. 364-371.
- MGM03 J.M. Miguel, J.M. Guilemany, B.G. Mellor, Acoustic emission study on WC-Co thermal sprayed coatings. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, 2003, pp. 55-63.
- MGS98 R.T.R. McGrann, D.J. Greving, J.R. Shadley, The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray coated steel and aluminum. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108-109, 1998, p. 59-64.
- MHC07 Marina Magnani, Patricia Hatsue Suegama, Abel André Cândido Recco, WC-Co-Cr coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel (HVOF) flame on AA7050 aluminum alloy: electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution. *Materials Research*, vol. 10, 2007, p. 377-385.
- Mig95 Joan-Ramón Miguel Campreciós. Estructura-propiedades de recubrimientos de cermets de carburo de wolframio + níquel obtenidos por proyección térmica de alta velocidad, 1995.
- MJO07 J.A.M. de Camargo, H.J. Cornelis, M.O.H.C. Voorwald,. Coating residual stress effects on fatigue performance of 7050-T7451 aluminium alloy. *urf. Coat. Technol.*, Vol. 201, 2007, pp. 9948-9455.
- MLi05 B.R. Marple, R. Lima, Process temperature/velocity-hardness-wear relationships for HVOF sprayed nanostructured and conventional cermet coatings
- MMH07 R. McCullough, R. Molz, D. Hawley. Evaluation of tungsten carbide coatings sprayed with High velocity plasma using Process Map. COMPLETAR
- MMR07 A.K. Maiti, N. Mukhopadhyay, R. Raman, Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 201, 2007, p. 7781-7788.
- MMR09 A.K. Maiti, N. Mukhopadhyay, R. Raman, Improving the wear behaviour of WC-CoCr-based HVOF coating by surface grinding, *J. Thermal Spray Technol.*, Vol. 18 (8), 2009, p. 1060-1066.
- MRB14 K. Murugan, A. RAgupathy, V. Balasubramanian,. Optimizing spray process parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in WC-10Co-4Cr coatings. *Surface & Coatings Technology*, vol. 247, (2014), pp. 90–102.

-
- MRV01 J.K.N. Murthy, D.S. Rao, B. Venkataraman, Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes, *Wear*, Vol 249, 2001, p. 592-600.
- MSa01 J. Matejcek, S. Sampath, Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes, *Acta.Mater*, vol. 49 (2001), p.1993-1999.
- MSa03 J. Matejcek, S. Sampath. In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings. Part 1: apparatus and analysis. *Acta Mater.*, vol. 51, 2004, p. 863-872.
- MSB97 G. Montavon, S. Sampath, C.C. Berndt, Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying. *Surf. Coat. Technol*, vol 91, 1997, pp. 107-115.
- MSE08 M. Magnani, P. H. Suegama, N. Espallargas, Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, 2008, p. 4746-4757.
- MSG03 J. Matejcek, S. Sampath, D. Gilmore, In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings: Part 2: processing effects on properties of Mo coatings. *Acta Mater.*, vol. 51, 2003, p. 873-885.
- MUM90 Mummery L. *Surface Texture Analysis The Handbook*. Ed. Hommelwerke GmbH, Mühlhausen, 1990.
- MVB01 B.R. Maple, J. Voyer, J.F. Bisson, C. Moreau. Thermal spraying of nanostructured cermet coatings. *J.Mater.Proc.Tech*. Vol.117, p.418-423, 2001.
- MVe06 J.K.N. Murthy, B. Venkataraman, Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and Cr₃C₂-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, (2006), pp. 2642-2652.
- NAT97 NATO Code F-35: IATA Guidance Material (Kerosine Type).Chapter 15: Fuels, Oils, Lubricants and Petroleum Handling Equipment, 1997.
- Nev97 A. Neville. *A United forum for science and technology advances*. ASM Inter., Warrendale, USA, 1997, pp. 161.
- NHo98 A. Neville, T. Hodgkiess. *Proceed. 15th International Thermal Spray Conference*, Nic, France, 1998, pp. 161.
- Nin05 J. Nin. *Estudio y optimización on-line de recubrimientos y conformados de stellite-6 + WC-Co obtenidos por tecnologías de proyección térmica de alta velocidad (HVOF)*. Tesis doctoral, 2005, Universidad de Barcelona (UB).
- NSM01 M.P. Nascimento, R.C. Souza, J.M. Miguel, . *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 138, 2001, pp. 113-____.
- NSP01 M.P. Nascimento, R.C. Souza, W.L. Pigatin, H.J.C. Voorwald. Effects of surface treatments on the fatigue strength of AISI 4340 aeronautical steel. *Int.J.Fat*. Vol. 23, p.607-618, 2001.
- NYi90 Nguyen H.L, Ying S.J. Critical evaluation of Jet-A spray combustion using propane chemical kinetics in gas turbine combustion simulated by KIVA-II. *AIAA-90-2439*, 26th joint propulsion conference, Orlando, FL, July 16-18, 1990.
- Olu13 Oluseyi Philip Oladijo. *Investigation of techniques for determining the residual stresses in wc-17co thermal sprayed coatings and studying the effect of residual stress on its abrasion resistance*. Ph.D. Thesis, University of the Witwatersrand, 2013.
- OVC12 O.P. Olajdijo, A.M. Venter, L.A. Cornish,. X-ray diffraction measurement of residual stress in WC-Co thermally sprayed coatings onto metal substrates. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 206 (23), 2012, pp. 4725-4729.
-

- Paw05 L. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray technology, Ed. Wiley & Sons, (2008), p. 82-85.
- Paw08 Lech Pawlowski. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: a review. Surf. Coat. Technol., vol. 202, 2008, p. 4318-4328.
- PBK62 G.S. Pisarenki, V.A. Borisenko and Y.A. Kashtalyan. Effect of Temperature on the Hardness and Modulus of Elasticity of Tungsten and Molybdenum in the Temperature Range of 20 to 2700 °C Soviet. Powder Metall. Met., Vol. 5, (1962), pp. 371-374.
- PCD07 PCD-339 "Qualification plan for PCS-2560 suppliers. Messier-Dowty procedure, 2007.
- PCS03 PCS-2561. "Tungsten Carbide-Cobalt Chrome powder; Agglomerated and Sintered". Normativa aeronáutica Messier-Dowty, 2003.
- PCS04 PCS-2560. Application of tungsten carbide coatings on steel by high velocity oxygen/fuel process. Messier-Dowty Specification. 2004.
- PCS20 SAE AMS 2432. Shot Peening, computer monitored. SAE Aerospace. SAE International group. 2010.
- PDL03 J. Pina, A. Dias and J.L. Lebrun. 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.
- Pic00 J.A. Picas Barrachina. Tesis Doctoral. Caracterización y optimización de la aleación Ti-0,2Pd para aplicaciones médicas. UPC, 2000.
- PBK62 G.S. Pisarenki, V.A. Borisenko and Y.A. Kashtalyan. Effect of Temperature on the Hardness and Modulus of Elasticity of Tungsten and Molybdenum in the Temperature Range of 20 to 2700 °C Soviet. Powder Metall. Met., Vol. 5, (1962), pp. 371-374.
- PF112 B. Patel, G. Favaro, F. Inam, et al. Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance. Materials Science and Engineering C, Vol. 32, 2012, pp. 1222-1229.
- PFM06 J.A. Picas, A. Forn, G. Matthäus. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. Wear. Vol. 261, p. 477-484, 2006.
- PKP07 N. Petsas, G. Kouzilos, G. Papapanos et al, Worker exposure monitoring of suspended particles in a thermal spray industry, J. Thermal Spray technol., vol. 16(2), 2007, p 214-219.
- PLV04 J. Pirso, S. Letunovits and M. Viljus. Friction and wear behaviour of cemented carbides. Wear, Vol. 257, 2004, pp. 257-265.
- PNH02 Joan M. Perry, Anne Neville, Trevor Hodgkiess. A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM). Journal of Thermal Spray Technology, vol. 11, 2002, p. 536-541.
- PNW01 J. M. Perry, A. Neville, V. A. Wilson, Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coatings in static and liquid-solid impingement saline environments. Surf. Coat. Technol., vol. 137, 2001, p. 43-51.
- PPB09 J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, et al. Properties of WC.CoCr based coatings deposited by different HVOF thermal spray processes. Plasma Processes and Polymers, Vol. 6, 2009, S948-S953.
- PPB11 J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, et al. Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-Co-Cr coatings. Surf. Coat. Technol., vol. 205, 2011, p. 364-368.

- PPB112 J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, et al. Tribological evaluation of HVOF thermal -spray coatings as a hard chrome replacement. *Surf. Interface Anal.*, Vol. 43, 2011, pp. 1346-1353.
- PRP13 J.A. Picas, E. Ruperez, M. Punset, Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 225, (2013), pp. 47-57.
- PVB02 K. Padilha, A. Velésquez, J.A. Berrios,. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 150, 2002, pp. 151.
- PVL06 J. Pirso, M. Viljus and S. Letunovits. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear*, Vol. 260, (2006), pp. 815-824.
- PVL11 J. Pirso, M. Viljus, S. Letunovits et al. Three-body abrasive wear of cermets. *Wear*, Vol. 271, 2011, pp. 2868-2878.
- PVJ09 J. Pirso, M. Viljus, K. Juhani, et al. Two-body dry abrasive wear of cermets. *Wear*, vol. 266, 2009, pp. 21-29.
- PWG95 L. Pejryd, J. Wigren, D.J. Greving..., J. *Thermal spray technol*, vol. 4, (1995), p. 268-274.
- PXP09 J.A. Picas, Y. Xiong, M. Punset et al. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques. *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.*, Vol. 27, 2009, pp. 344-349.
- QFD03 Y. Qiao , T.E. Fischer , A. Dent. The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on tribo-mechanical properties of HVOF WC-Co coatings with very fine structures. *Surf.Coat.Tech.* Vol. 172, p.24-41, 2003.
- Rac10 O. Racek, The effect of HVOF article-substrate onteractions on local variations in the coating microstructure and the corrosion resistance, *J. thermal Spray Technol.*, vol. 19 (5), 2010, p. 841-851.
- Ram08 J.P. Ramalho. Oxícorte: estudo da transferencia de calor e modelamento por redes neurais artificillas de variaveis do processo. Doctoral Tesis. Escola Politécnica da Soa Paulo, 2008.
- RVe11 V. Rajinikanth and K. Venkateswarlu. An investigation of sliding wear behaviour of WC-Co coating. *Tribology International*, Vol. 44, 2011, pp. 1711-1719.
- Rup07 E. Ruperez. Efecto de las particulas de refuerzo en las propiedades Ddel material compuesto A6061/Al2O3p. Tesis doctoral. Universidad Politecnica de Cataluña (UPC),2007, Barcelona.
- Rus07 W. Rush, Comparison of operating characteristics for gas and liquid fuel HVOF torches, *Thermal Spray 2007: Global coatings solutions*, ASM Internacional, May 14-16, 2007 (Beijing, China), ASM Internacional, 2007, p. 572.
- SAb13 S. Siegmann and C. Abert. 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 220, 2013, pp. 3-13.
- SAE08 SAE J442 Standard. Test strip, holder and gage for shoot peening. SAE International Standards, 2008.
- SAE10 SAE AMS 2432. Shot Peening, computer monitored. SAE Aerospace. SAE International group. 2010.
- SAE12 SAE-AMS-2447:2012 Coating, Thermal Spray High Velocity Oxygen/Fuel Process. SAE International Standards, 2012.
- SAI04 V. Stoica, R. Ahmed, T. Itsukaichi, et al. Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings. *Wear*, Vol. 257, 2004, pp. 1103-1124.
- SAI05 V. Stoica, R. Ahmed and T. Itsukaichi. Influence of heat-treatment on the sliding wear of thermal spray cermet coatings. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 199, 2005, pp. 7– 21.

- SAt06 Shengping Shen, S. N. Atluri. An analytical model for shot-peening induced residual stresses. Tech. Science Press, vol. 4, 2006, p. 75-85.
- SBa01 G.W. Stachowiak and A.W. Batchelor. Engineering tribology. Boston: Ed. Butterworth-Heinemann, 2001, p.535.
- SBD06 K.E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, thermal spraying for powder generation components. Ed. Wiley-VCH, 2006.
- SBH15 U. Selvadurai, P. Hollingsworth, I. Baumann,. Influence of the handling parameters on residual stresses of HVOF-sprayed WC-12Co coatings. Surf. And Coat. Technol, Vol. 268, (2015), pp. 30-35.
- SBr99 B.D. Starwill, P.E. Bretz, HVOF Termal Spray Coatigs replace Hard Chrome, Advanced Materials & Processes, vol. 8, 1999, p. 25-28
- SCA10 J. Saaedi, T.W. Coyle, H. Arabi, Effects of HVOF process parameters on the properties of Ni-Cr coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 19, (2010), pp. 521-530.
- SCU10 V.A. Serban, C. Codrean, D. UTU, Obtaining of high performance WC-CoCr cermet coatings. Alternative ecological spraying methods at reduced power levels. Proceedings of the 6th WSEAS Intentional Conference on Energy, Environment, Ecosystems & Sustainable Development EEESD'10, 2010, pp. 188-193.
- SFH94 W.D. Swank, J.R. Frincke, D.C. Haggard,. Thermal spray industrial applications. Boston, ASM International, Materials park, OH, USA, 1994, pp. 313-318.
- SFM04 T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet. Alternative to chromium: characteristics and wear behaviour of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty). J.Mater.Proc.Tech. Vol. 152, p. 43-55, 2004.
- SGF04 T. Sahraoui, S. Guessasma, N.E. Fenineche, Friction and wear behaviour prediction of HVOF coatings and electroplated hard chromium using neural computation. Materials Letters, vol. 58, 2004, pp. 654-660.
- SGN04 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J. Nutting. High Velocity Oxy-Fuel Spraying. Ed. Maney.. p. 10-13. 2004
- SGu94 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany. Surf. Coat. Technol., Vol. 70, 1994, pp. 57-68
- SGu98 V.V. Sobolev, J.M. Guilemany. Oxidation of coatings in thermal spraying. Mater.Letters. Vol. 37, p. 231-235, 1998.
- SHo92 H. Scholl, B. Hofman, Electrochim. Acta 37 (1992) 447.
- SLC04 Dan Shi, Mingheng Li, Panagiotis D. Christofides. Diamond Jet Hybrid HVOF Thermal Spray: Rule-based modeling of coating Microstructure. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 43, 2004, p. 3653-3665.
- SLo04 J. Stokes, L. Looney. Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits. Surf. Coat. Technol., vol. 177-178, 2004, p. 18-23.
- SMo03 S. Sutthiruangwong, G. Mori. Int. J. Refract. Metals hard Mater., Vol. 21, 2003, pp. 135.
- SNe03 V. A. D. Souza and A. Neville. Corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings using in-situ Atomic Force microscopy. Proceedings of 2003 ITSC, Orlando, ASM International, Vol. 1, 2003, pp. 395-404.
- SNe033 V. A. D. Souza, A. Neville. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr). Materials Science and Engineering, vol. 352, 2003, p. 202-211.

- SNe05 V. A. D. Souza, A. Neville. Corrosion and synergy in a WC-Co-Cr HVOF thermal spray coating- understanding their role in erosion-corrosion degradation. *Wear*, vol. 259, 2005, p. 171-180.
- SNe06 V.A.D. Souza, A. Neville. Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high Velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments. *J. Therm. Spray Technol.* 15 (1), 2006, pp. 106-117.
- SNe07 V. A. D. Souza, A. Neville. Using in situ atomic force microscope to investigate the kinetics of corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings applied by high-velocity oxy-fuel. *Journal of Engineering Materials and Technology*, vol. 129, 2007, p. 55-68.
- SNH01 S. Sherestha, A. Neville, T. Hodgkiess. *J. Thermal Spray Technol.*, Vol. 10, 2001, pp. 470
- SRR01 E. Strock, P. Ruggiero, D. Reynolds, The effect of off-angle spraying on the structure and properties of hvof WC/CoCr coatings, *Thermal Spray 2001: New surfaces for a new millennium*, ASM International, 2001, p 671-676.
- SSK04 B. Schnyder, C. Stossel-Sitting, R. Kotz et al. *Surf. Sci.*, Vol. 566-568, 2004, pp. 1240.
- Ssa01 J. P. Sauer, P. Sahoo. HVOF Process control using Almen and temperature measurement. *Thermal Spray 2001: New surfaces for a new millennium. Proceedings of the ITSC, 2001*, Singapore.
- SSM00 D. A. Stewart, P. H. Shipway, D. G. McCartney. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders. *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, p. 1593-1604.
- SSM03 T. Sudaprasert, P.H. Shipway, D.G. McCartney. Sliding wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings deposited with both gas-fuelled and liquid-fuelled systems. *Wear*. Vol.255, p.943-949, 2003.
- STM01 A.C. Savarimuthu, H.F. Taber, I. Megat, Sliding wear behavior of tungsten carbide thermal spray coatings for replacement of chromium electroplate in aircraft applications, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, 2001, pp. 502-510.
- Sto09 G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. Royal Society of London A*, Vol. 82, 1909, pp. 172-175.
- Sto94 Stout KJ. *Three-Dimensional Surface Topography: Measurement, Interpretation, and Applications*. Penton Press, London-Bristol-Pennsylvania, 1994.
- Sue92 J.A. Sue. X-Ray elastic constants and residual stress of textured titanium nitride coatings. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 54/55, 1992, pp. 154-159.
- SZW14 Y. Song, X. Zhan, T.J. Wang et al. Evolution of thermal stress in a coating/substrate system during the cooling process of fabrication. *Mechanics of Materials*. Vol. 74, 2014, pp. 26-40.
- TBM01 D. Toma, W. Brandl, G. Marginean, *Surf. Coat. Technol.* 138 (2001) 149.
- TCI97 Y.C. Tsui and T.W. Clyne. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 1: Planar geometry. *Thin Solid films*, Vol. 306, 1997, pp. 23-33.
- Tek02 S. Tekeli. Enhancement of fatigue strength of SAE 9245 steel by shot peening. *Mater Lett*, Vol. 57, 2002, pp. 604-608.
- TGu12 H. Tabbara and S. Gu. A study of liquid droplet disintegration for the development of nanostructured coatings. *AIChE Journal*, 2012, pp. 1-12.
- THI02 G. Totten, M. Howes, T. Inoue., *Handbook of residual stress and deformation of steel*. ASM International, 2002.
- THO82 T.R. Thomas. *Rough surfaces*. Longman Press, London-new york, 1982.

- TKo00 R. Torpe, H. Kopech, "HVOF Thermal Spray Technology", *Advanced Materials & Processes*, vol.4, p 27-29, (2000).
- Tsa99 L. W. Tsai, *Robot Analysis: The mechanics of serial and parallel manipulators*, Ed. Wiley, New York, 1999.
- TST05 C. Berndt, W. J. Lenling. *Handbook of thermal spray technology*. ASM internacional. p. 56-60. 2004.
- TUe93 M. Takemoto, G. Ueno. *J. Thermal Spray Technol.*, Vol. 2, 1993, pp. 59
- Tur96 S.R. Turns. *An introduction to combustion: Concepts and applications*, Ed. McGraw-Hill, New York, 1996, p.45.
- TVB10 W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann, Desirability-based multi-criteria optimization of HVOF spray experiments to manufacture fine structured wear-resistant 75Cr3C2-25(NiCr20) coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, 2010, p. 392-408.
- TVo02 A. S. Torres, H. J. C. Voorwald. An evaluation of shot peening, residual stress and stress relaxation on the fatigue life of AISI 4340 steel. *International Journal of fatigue*, vol. 24, 2002, p-877-886.
- TWM01 D. Toma, W. Brandl, G. Marginean et al. *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 138, 2001, pp. 149.
- TWr06 T.C. Totemeier, J.K. Wright. Residual stress determination in thermally sprayed coatings, a comparison of curvature models and X-ray techniques. *Surf.Coat.Technol.*, vol. 200, 2006, p. 3955-3962.
- TWS04 T.C. Totemeier, R.N. Wright, W.D. Swank, Residual stresses in HVOF metallic coatings, *Met. And Materials Trans A*, Vol. 35, 2004, p. 1807-1814.
- Uhl53 Uhlig H.H., *Corrosion Handbook* (4th edition), Chapman & Hall eds., Londres (UK), pp.1137 (1953).
- UNE86 UNE 82-301-86. Rugosidad superficial. Parámetros, sus valores y las reglas generales para la determinación de las especificaciones.
- UNE92 UNE 82-302-92. Clasificación de los aparatos y dispositivos que sirven para medir y evaluar los parámetros geométricos de los estados de superficie.
- VBC10 A. Valarezo, W.B. Choi, W. Chi, Process control and characterization of NiCr coatings by HVOF-DJ2700 system: A process map approach. *J. Thermal spray Technol.*, vol. 19(5), 2010, p. 852-865.
- VKM98 C. Verdon, A. Karimi, J.L. Martin. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures. *Mater.Sci.Eng. A*. Vol. 246, p.11-24, 1998.
- Voo72 J.D. Voorhies. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 119, 1972, pp. 219.
- VSP05 H.J.C. Voorwald, R.C. Souza, W.L. Pigatin, M.O.H. Cioffi. Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel. *Surf.Coat.Tech.* Vol.190, p.155-164, 2005.
- Wal01 D. Walker, *Residual stress measurements techniques*, *Advanced materials and processes*, 2001, p. 30-33.
- Wan00 A. Wank. *Basics of Thermal Spray Technology. I Processes*. GTV Verschleiss-Schutz GmbH, Luckenbach, Germany, 2005. http://www.gtv-mbh.com/_old/gtv-mbh-englisch/www.gtv-mbh.de/cms/upload/publikat/Wank/thermal_spray_basics_processes.pdf
- WBi01 P.C. Wynn, C.V. Bishop. Replacing hexavalent chromium. *Transactions of the Institute of metal finishing*, vol. 79, 2001, pp. 27-30.

- WCL12 Q. Wang, Z. Chen, L. Li, The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC–12Co coating. *Surface & Coatings Technology*, vol. 206, (2012), pp. 2233–2241.
- WGH99 U. Wicklund, J. Gunnars, S. Hogmark,. Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings. *Wear*, Vol. 232, 1999, pp. 262-269.
- WGX06 L.P.Wang,Y. Gao, Q.J.Xue,H.W. Liu, T.Xu,Anovel electrodepositedNi–P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3719–3726.
- WKY08 M. Watanabe, S. Kuroda, K. Yokoyama et al, Modified tensile adhesion test for evaluation of interfacial toughness of HVOF sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, 2008, p. 1746-1752.
- WLO05 Y.Y. Wang, C.J. Li, A. Ohmori, Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings, *Thin Solid Films*, vol. 485, 2005, p. 141–147.
- WLS04 J. Wang, K. Li, D. Shu, X. He, B. Sun, Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa. Effects of structure and processing technique on the properties of thermal spray WC-Co and NiCrAl/WC-Co coatings. *Mat.Sci.Tech.* Vol. A 371, p. 187-192, 2004.
- WOK06 M. Watanabe, A. Owada, S. Kuroda, et al, Effect of WC size on interface fracture toughness of WC–Co
- Woo10 Robert J. K. Wood. Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 28, 2010, p. 82-94.
- WSa92 S.F. Wyne, S. Sampath. Structure property relationships in sintered and thermally sprayed WC-Co. *J. Therm. Spray Tech.*, Vol. 1 (4), 1992, pp. 307-315.
- WSH09 D.P.Weston, P.H. Shipway, S.J. Harris, M.K. Cheng. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt–tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium. *Wear*, vol. 267, 2009, pp. 934–943.
- WWP05 B. Wielage, A. Wank, H. Pokmurska et al, HVOF sprayed high chromium and high vanadium containing iron based hard coatings for combined abrasive wear and corrosion protection, 2005.
- WWP06 Andreas Wank, Bernhard Wielage, Hanna Pokmurska, Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, 2006, p. 1975-1980.
- WWR05 B. Wielage, A. Wank, C. Rupprecht, Proceedings from: Thermal Spray 2005: Thermal Spray connects: Explore its surfacing potential. (2005), pp. 652 – 655.
- WWS00 J. Wilden, A. Wank, F. Schreiber. Wires for arc and high velocity flame spraying wire design. Materials and coating properties. Proceedings of the ITSC 2000, Montreal, QC, CA, ASM International, 2000, pp. 609-617.
- WXC13 Q. Wang, J. Xiang, G. Chen,. Propylene flow, microstructure and performance of WC-12Co coatings using a gas-fuel HVOF spray process. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 213, (2013), pp. 1653-1660.
- XZL13 M.X. Xie, S.H. Zhang and M. X. Li. Comparative investigation on HVOF sprayed carbide-based coatngs. *Appl. Surf. Sci*, Vol. 273, 2013, pp. 700-805.
- YSO03 Q. Yang, T. Senda and A. Ohmori. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-12Co coatings. *Wear*, Vol. 254, 2003, pp. 23-34.

- Zhu01 Ying Chun Zhu et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying. *Thin Solid Films*, 388, 277-282, 2001.
- ZMc09 D. Zhang, D.G. McCartney, Quantitatively evaluating the effect of oxygen/fuel ratio on Fe²⁺ content in HVOF-sprayed Ni-Zn ferrite coatings, *J. Thermal Spray technol.*, vol. 18 (3), 2009, p. 343-352.
- ZMF04 L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, E. Lugscheider. Study of HVOF spraying of WC-CoCr using on-line particle monitoring. *Surf.Coat.Tech.* Vol.185, p. 160-165, 2004.
- ZMF042 Lidong Zhao, Matthias Maurer, Falko Fischer, Study of HVOF spraying of WC-CoCr using on-line particle monitoring. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 185, 2004, p. 160-165.
- ZPL07 Z.W. Zhong, Z.F. Peng, N. Liu. Surface roughness characterization of thermally sprayed and precision machined WC-Co and Alloy-625 coatings. *Materials Characterization*, Vol. 58, 2007, pp. 997-1005.
- ZST08 W. Zorawski, S. Skrzypek, J. Trpcevska, Tribological properties of hypersonically sprayed carbide coatings. *FME Transactions*, Vol. 36, 2008, p. 81-86.
- ZZh08 Z.X. Zeng, J.Y. Zhang, Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Tribology Letters*, vol. 30, 2008, pp. 107-111.