

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**“RECUBRIMIENTOS BIMODALES DE WC-Co-VC NANOESTRUCTURADO  
APLICADOS POR ROCIADO TÉRMICO COMO ALTERNATIVA DEL CROMO  
HEXAVALENTE PARA TRENES  
DE ATERRIZAJE”**

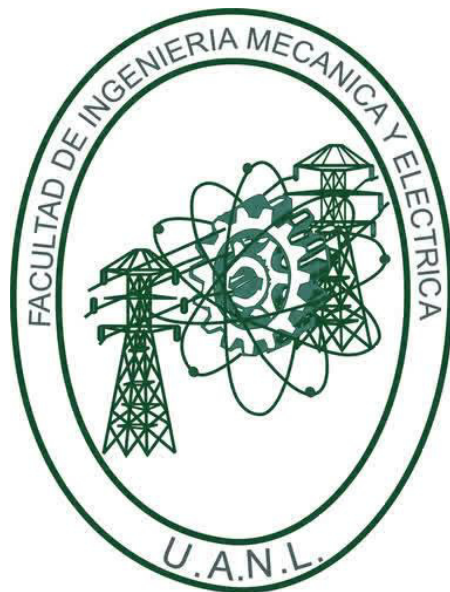
**POR**

**JULIO CÉSAR VALLADARES HERNÁNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**MARZO, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“RECUBRIMIENTOS BIMODALES DE WC-Co-VC NANOESTRUCTURADO  
APLICADOS POR ROCIADO TÉRMICO COMO ALTERNATIVA DEL CROMO  
HEXAVALENTE PARA TRENES  
DE ATERRIZAJE”**

**POR**

**JULIO CÉSAR VALLADARES HERNÁNDEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**MARZO DE 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA**



Copyright © 2018 por Julio César Valladares Hernández.

Todos los derechos reservados.

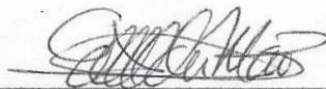
# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

### SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Recubrimientos bimodales de WC-Co-VC nanoestructurado aplicados por rociado térmico como alternativa del cromo hexavalente para trenes de aterrizaje”**, realizada por el estudiante Julio César Valladares Hernández, matrícula 1836903 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en materiales.

El comité de Tesis



Dr. Citlalli Gaona Tiburcio

Director de Tesis



Dr. José Ángel Cabral Miramontes

Co-director



Dr. David Torres Torres

Revisor



Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, marzo de 2018.

# Agradecimientos

Formarme como ingeniero aeronáutico ha sido un reto que he ido afrontando desde años atrás, hoy gracias al esfuerzo invertido me he convertido en Maestro en ingeniería aeronáutica.

Todo esto no hubiese sido posible sin el apoyo incondicional de mis padres Fidel Valladares y Delia Hernández, quienes son ejemplo de vida y superación. También quiero agradecer a mi abuela Martha Viera, quien además de llenarme el corazón de alegría y sabios consejos, es pilar fundamental de mi familia. A mis hermanos Fidel y Delia Valladares por demostrarme que a pesar de los tiempos difíciles, siempre se puede salir adelante. A mi compañera de vida Tania Karina Luna, por haber compartido conmigo esta aventura, por confiar en mí y alentarme a ser mejor ingeniero cada día, por inspirarme y apoyarme incondicionalmente, por enseñarme a luchar por mis sueños sin olvidar mis raíces, por ser ejemplo de coraje, valentía y amor por la vida. Este proceso de formación no ha sido fácil, sin embargo he estado rodeado de personas invaluable, mis amigos, quienes se volvieron mi segunda familia.

Gracias a la Universidad Autónoma De Nuevo León por el apoyo brindado durante mi formación en el Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica como M.I. Aeronáutica.

Gracias a la Dra. Citlalli Gaona Tiburcio por su valioso apoyo durante mi formación como ingeniero, al Dr. José Ángel Cabral Miramontes por compartir su conocimiento para poder desarrollar este trabajo, por sus consejos, dentro y fuera del centro de investigación, por formarme como investigador y apoyarme a participar en congresos nacionales e internacionales. Al Dr. Carlos Poblano por su apoyo durante el desarrollo experimental del trabajo en Querétaro, en el Centro Nacional de Proyección Térmica ubicado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

Gracias al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el financiamiento total del posgrado, por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB 253272 y por creer en el talento nacional.

# Resumen

El rociado térmico por oxi-combustible de alta velocidad (HVOF) permite realizar recubrimientos cerámico-metálicos, los cuales combinan la resistencia a altas temperaturas y a la abrasión de los cerámicos con la maleabilidad de los metales. El cromo duro es utilizado en la industria aeronáutica para recubrir diferentes tipos de componentes del tren de aterrizaje (superficie interna de deslizamiento del cilindro) dado sus propiedades contra desgaste y corrosión. Sin embargo, durante la última década se ha incrementado la preocupación respecto a los cromados debido a las consideraciones ambientales, de salud y seguridad asociadas con la manipulación, almacenamiento y desecho del cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Ante esta exigencia los recubrimientos bimodales de WC-17Co aplicados por rociado térmico HVOF son alternativas a los recubrimientos de cromo hexavalente en los trenes de aterrizaje tanto por su resistencia al desgaste como resistencia a la corrosión y menor impacto ambiental.

Se realizaron recubrimientos bimodales de polvo nanoestructurado y microestructurado de WC-Co a diferentes concentraciones con adiciones de VC, sobre placas de acero inoxidable AISI 304 con una pistola híbrida de HVOF. Las muestras se caracterizaron por espectrometría de dispersión de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis de imágenes, dureza y fricción.

Para la evaluación del recubrimiento se empleó un diseño experimental central compuesto para estudiar el efecto del contenido de carburo de vanadio y la concentración de partículas nanoestructuradas sobre las propiedades de dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste de los recubrimientos bimodales.

Las adiciones de 5 % de VC en combinación con 50 % de concentración de partículas nanoestructuradas en los recubrimientos permitió reducir el coeficiente de fricción en un 27% comparado con el recubrimiento sin adiciones de VC y sin partículas nanoestructuradas, por lo que se mostró que el refinamiento de la microestructura a dimensiones nanométricas y las adiciones de VC influye favorablemente en la resistencia a la fricción. El análisis estadístico de la matriz experimental permitió establecer la concentración de 1.36 % de VC y 50 % de partículas nanoestructuradas para obtener recubrimientos con las propiedades mecánicas deseadas.

# Abstract

High Velocity Oxygen Fuel allows ceramic-metallic coatings, which combine the resistance to high temperatures and the abrasion of ceramics with the malleability of metals. High velocity oxi-fuel (HVOF) thermal spray process allows to develop ceramic-metallic coatings, which combine the high temperature resistance and abrasion of ceramics with the malleability of metals. Hard chromium is used in the aeronautical industry to coat different types of components of the landing gear given their wear and corrosion properties. However, over the last decade there has been concerns about chromates due to environmental, health and safety considerations related to the handling, storage and disposal of hard chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Due to this requirement, WC-17 Co bimodal coatings applied by thermal spraying are alternatives to hard chromium coatings applied on landing gears for their wear resistance, corrosion resistance and lower environmental impact.

Bimodal coatings of WC-Co nanostructured and microstructured powder were made at different concentrations with VC additions on AISI 304 stainless steel plates with a HVOF Sulzer Metco DJH2700 hybrid gun. The samples were characterized by energy dispersive spectrometry, scanning electron microscopy, hardness and wear.

To evaluate the coatings a central composite experimental design was used to study the effect vanadium carbide content and nanostructured particles concentration on the hardness, coefficient of friction and wear rate of WC-17Co-VC bimodal coatings.

The additions of 5 % of vanadium carbide with 50% of nanostructured particles in the coatings, allowed to reduce the friction coefficient up to 27% compared with the coating without VC additions and nor nanostructured particles, so it was shown that the refinement of the microstructure to the nanometric dimensions and the additions of VC favorably influence the wear resistance. The statistical analysis of the experimental matrix allowed to establish the concentration of 1.36% of VC and 50% of nanostructured particles to obtain coatings with the desired mechanical properties.

# TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN .....	II
ABSTRACT.....	III
TABLA DE CONTENIDOS .....	IV
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	IX
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes .....	2
1.2 Justificación .....	4
1.3 Hipótesis .....	4
1.4 Objetivo general .....	5
1.5 Objetivos específicos.....	5
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
2.1 Recubrimientos y tratamientos superficiales .....	6
2.1.1 Rociado térmico .....	7
2.1.2 Electrodeposición.....	9
2.1.3 Implantación iónica .....	10
2.1.4 PVD y CVD.....	10
2.1.5 Carburizado .....	11
2.1.6 Nitrurado .....	11
2.2 Clasificación del rociado térmico .....	12
2.2.1 Rociado por gas frío.....	13
2.2.2 Rociado por flama.....	13
2.2.3 Rociado por pistola de detonación.....	14
2.2.4 Rociado por arco eléctrico.....	15
2.2.5 Rociado por plasma atmosférico .....	16
2.2.6 Rociado por oxi-combustible de alta velocidad (HVOF) .....	16
2.3 Parámetros de rociado por oxi-combustible a alta velocidad HVOF .....	17
2.3.1 Combustible.....	18
2.3.2 Distancia de rociado.....	18
2.3.3 Relación oxígeno combustible .....	19
2.3.4 Materiales de alimentación del sistema .....	20
2.4 Ventajas y desventajas del HVOF.....	21



<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>22</b>
3.1 Diseño de mezclas .....	22
3.2 Caracterización de polvos y mezclas.....	24
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	24
3.2.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	25
3.2.3 Distribución de partículas .....	25
3.3 Diseño experimental.....	26
3.4 Rociado Térmico HVOF .....	27
3.5 Caracterización de recubrimientos.....	30
3.5.1 Análisis transversal mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....	30
3.5.1 Espesor .....	31
3.5.2 Contenido de porosidad.....	31
3.5.3 Microdureza .....	32
3.5.4 Fricción .....	32
3.5.1 Desgaste.....	33
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>34</b>
4.1 Caracterización de polvos y mezclas.....	34
4.1.1 Análisis mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....	34
4.1.2 Distribución de partículas .....	37
4.2 Caracterización de recubrimientos.....	39
4.2.1 Análisis transversal mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).....	40
4.2.2 Espesor .....	41
4.2.3 Contenido de porosidad.....	43
4.2.4 Microdureza .....	44
4.2.5 Fricción .....	45
4.2.6 Desgaste.....	47
4.3 Análisis estadístico de la matriz de experimentos central compuesto del proceso de HVOF	50
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>59</b>
5.1 Recomendaciones .....	60
<b>CAPÍTULO 6. REFERENCIAS .....</b>	<b>61</b>

# Lista de figuras

Figura 1. Comparación entre los diferentes procesos para elaborar recubrimientos. [37].	7
Figura 2. Clasificación de tecnologías de rociado térmico de acuerdo al medio de calentamiento de partículas[38].	8
Figura 3. Clasificación de tecnologías de rociado térmico de acuerdo a la temperatura y aceleración de partículas [39].	8
Figura 4. Esquema del proceso de electrodeposición [36].	9
Figura 5. Proceso de depósito físico de vapor. Existen tres evaporadores de arco y las partes a recubrir se colocan en una charola en el interior de la cámara [36].	11
Figura 6. Proceso de depósito químico de vapor (CVD). Las partes y herramientas a recubrir se colocan en charolas en el interior de la cámara [36].	11
Figura 7. Sistema de rociado térmico por gas frío [41].	13
Figura 8. Sistema de rociado térmico por flama con alimentación de alambre [41].	14
Figura 9. Sistema de rociado térmico por flama con alimentación de polvos [41].	14
Figura 10. Sistema de rociado térmico por pistola de detonación [41].	15
Figura 11. Sistema de rociado térmico por arco eléctrico [41].	15
Figura 12. Sistema de rociado térmico por plasma atmosférico [41].	16
Figura 13. Sistema de rociado térmico por oxi-combustible de alta velocidad [41].	17
Figura 14. Polvo WC-17Co micrométrico utilizado para realizar las mezclas.	23
Figura 15. Polvo WC-17Co nanométrico utilizado para realizar las mezclas.	23
Figura 16. Polvo VC micrométrico utilizado para realizar las mezclas.	23
Figura 17. Mezclador de doble cono implementado para realizar las mezclas.	23
Figura 18. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV utilizado para evaluar la microestructura.	24
Figura 19. Equipo HELOS BR para la medición de tamaño y distribución de partículas con difracción de láser con rango de 0.25 $\mu\text{m}$ a 87.5 $\mu\text{m}$ .	25
Figura 20. Cabina de sandblast utilizada para realizar el granallado de los sustratos.	29
Figura 21. Horno utilizado para precalentar polvos de alimentación.	29
Figura 22. Alimentador de polvos utilizado en el proceso de rociado térmico.	29
Figura 23. Regulador de flujo Diamond Jet Sulzer Metco.	29
Figura 24. Pistola híbrida de HVOF Sulzer Metco DJH2700.	29
Figura 25. Robot Kuka KRC2.	29
Figura 26. Proceso de rociado térmico mediante HVOF sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304.	30
Figura 27. Recubrimientos depositados mediante rociado térmico HVOF de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	30
Figura 28. Microdurómetro Vickers Wilson 402 mvd.	32
Figura 29. Tribómetro CSM Instruments Pin-on-Disk 18-280.	33
Figura 30. Morfología de los polvos de alimentación evaluada en micrografías de electrones secundarios. a) Polvo WC-17Co nanoestructurado, b) Polvo WC-17Co microestructurado, y c) Polvo VC.	34
Figura 31. Micrografías de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M1 (75 % micro + 25 % nano).	35

Figura 32. Micrografías de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M3 (75 % micro + 25 % nano + 2 VC).	36
Figura 33. Micrografías de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC).	37
Figura 34. Densidad de distribución de partículas de polvos de WC-17Co micro, nano y VC.	38
Figura 35. Densidad de distribución de partículas mezclas M1 (75 % micro + 25 % nano), M3 (75 % micro + 25 % nano + 2% VC) y M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 % VC).	38
Figura 36. Densidad de distribución de partículas mezclas M2 (50 % micro + 50 % nano), M5 (50 % micro + 50 % nano + 2% VC) y M6 (50 % micro + 50 % nano + 5 % VC).	39
Figura 37. Micrografías mediante MEB y análisis EDS de los recubrimientos COM (100 % micro) a), b). M1 (75 % micro + 25 % nano) c), d).	40
Figura 38. Micrografías mediante MEB y análisis EDS de los recubrimientos M3 (75 % micro + 25 % nano + 2 VC) a), b). M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC) c), d).	41
Figura 39. Medición de espesores de los recubrimientos mediante MEB en sección transversal.	42
Figura 40. Espesores de recubrimientos obtenidos por MEB en sección transversal de acuerdo a la matriz experimental Central compuesta. (Valor promedio de 10 mediciones).	43
Figura 41. Porosidad presente en recubrimientos medidos mediante análisis de imagen sobre imágenes MEB a 300 X de acuerdo a la matriz experimental Central compuesta. (Valor promedio de 10 mediciones).	43
Figura 42. Dureza presente en recubrimientos sobre sección transversal de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	44
Figura 43. Coeficiente de fricción presente en recubrimientos medidos de acuerdo a la sección 3.5.3 acorde a la matriz experimental Central compuesta.	46
Figura 44. Velocidad de desgaste presente en recubrimientos sobre la superficie del material de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	47
Figura 45. Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento COM (100 % micro).	48
Figura 46. Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento M1 (75 % micro + 25 % nano)	49
Figura 47. Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC) g).	50
Figura 48. Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la dureza de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	51
Figura 49. Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	52
Figura 50. Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la velocidad de desgaste (k) de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.	52
Figura 51. Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales para la dureza.	55
Figura 52. Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales para el coeficiente de fricción.	55
Figura 53. Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales para la velocidad de desgaste.	56

Figura 54. Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la dureza, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta. ....	57
Figura 55. Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en el coeficiente de fricción, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta. ....	57
Figura 56. Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la velocidad de desgaste, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta. ....	57
Figura 57. Optimización del proceso de rociado térmico de acuerdo a la matriz experimental central compuesta, contenido de VC (VC) y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano). ....	58

# Lista de tablas

Tabla 1. Comparativa de técnicas de rociado térmico, donde los acrónimos significan rociado por gas frío (CGS, por sus siglas en inglés), pistola de detonación (D-gun, por sus siglas en inglés), oxi-combustible de alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés), rociado por plasma atmosférico (APS, por sus siglas en inglés) [38].....	12
Tabla 2. Propiedades de los combustibles empleados en el rociado térmico por HVOF [42]. ...	18
Tabla 3. Influencia de la química del combustible y la relación de combustible/oxígeno en recubrimientos nanoestructurados de W-18Co [46].....	20
Tabla 4. Beneficios de los recubrimientos fabricados por HVOF [47]. .....	21
Tabla 5. Polvos utilizados para realizar las mezclas para el proceso de rociado térmico. ....	22
Tabla 6. Mezclas de polvos utilizados durante el proceso de rociado térmico. ....	22
Tabla 7. Matriz del diseño central compuesta para dos factores.....	27
Tabla 8. Parámetros utilizados en la matriz de experimentos central compuesta. ....	27
Tabla 9. Composición química del acero inoxidable AISI 304 por fluorescencia de rayos X....	28
Tabla 10. Parámetros utilizados durante el granallado.....	28
Tabla 11. Método de preparación metalográfica I de acuerdo a la ASTM E1920-03 [48]. ....	31
Tabla 12. Media de tamaño de partícula de polvos de alimentación medido mediante difracción de láser. ....	39
Tabla 13. Resultados de la matriz de experimentos central compuesta. ....	51
Tabla 14. Resultados de análisis de varianza para dureza.....	53
Tabla 15. Resultados de análisis de varianza coeficiente de fricción ( $\mu$ ).....	53
Tabla 16. Resultados de análisis de varianza para velocidad de desgaste (k). ....	54
Tabla 17. Resultados estadísticos de la dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste	54

Los componentes estructurales están diseñados para cumplir con funciones específicas, que normalmente se basan en sus propiedades mecánicas, tales como esfuerzo de cedencia, esfuerzo último, tenacidad a la fractura, dureza, etc. Sin embargo, a menudo las propiedades superficiales del componente son las que determinan la vida útil y el fallo de la pieza cuando se exponen a condiciones de servicio. Como resultado, la ingeniería de superficies ha sido aplicada por la industria para proteger y extender la vida útil de los componentes mediante recubrimientos que cumplan tareas específicas [1].

Uno de los métodos mayormente utilizados en la industria aeroespacial y automotriz para realizar recubrimientos duros es el cromado electrolítico [2]. Sin embargo, durante la última década se ha incrementado la preocupación respecto a los cromados, debido a consideraciones ambientales, de salud y seguridad asociadas con la manipulación, almacenamiento y desecho del cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) [3]. Ante esta exigencia los recubrimientos bimodales de WC-17Co aplicados por rociado térmico son una alternativa a los recubrimientos de cromo hexavalente en los trenes de aterrizaje por su resistencia al desgaste, corrosión y menor impacto ambiental [4].

El rociado térmico por oxi-combustible de alta velocidad (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF, por sus siglas en inglés) es un método implementado para realizar recubrimientos bimodales de WC-Co con buenas propiedades mecánicas y baja descarburación de WC [5], [6]. Se ha demostrado que la mezcla de los polvos de WC-Co con diversos tamaños de partículas o la adición de otros materiales mejora la resistencia al desgaste de los recubrimientos [7]. Un control efectivo de las variables del rociado térmico por HVOF permite realizar recubrimientos de WC-Co con tamaños de partículas nanométricas con menor porosidad que los realizados con partículas micrométricas, lo que permite mejores propiedades mecánicas y tribológicas [8]. Estudios han demostrado

que al disminuir el tamaño de partícula del WC (carburo de tungsteno) a escala nanométrica se mejora la dureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos [9]-[11]. Recientemente Yuan et al. [12] mostró que la adición de 3 % y 5 % de partículas submicrónicas (~300 nm) de WC en los polvos de WC-12%Co mejora la microdureza y la resistencia al desgaste por deslizamiento del recubrimiento.

Actualmente no existe información sobre el efecto de la adición de VC en recubrimientos bimodales de WC-17Co. Por esta razón el objetivo de este estudio fue la síntesis y caracterización mecánica de recubrimientos bimodales de WC-17Co con adiciones VC a distintas concentraciones. Los resultados buscan demostrar el alcance de los recubrimientos de WC-Co-VC para su aplicación en la industria aeronáutica, como alternativa al cromado electrolítico aplicado actualmente en los trenes de aterrizaje de las aeronaves, para mejorar las propiedades contra el desgaste de los recubrimientos en los trenes de aterrizaje. El presente trabajo busca relacionar el efecto del contenido de VC (carburo de vanadio) y la concentración de partículas de tamaño nano y micro en el rociado térmico HVOF, de acuerdo al coeficiente de desgaste, dureza y porosidad implementando el diseño experimental central compuesto.

## 1.1 Antecedentes

Los procesos de rociado térmico representan un importante grupo de tecnologías que permiten modificar la superficie de los materiales. Estos procesos utilizan una amplia gama de materias primas sólidas (incluyendo metales y aleaciones, metales duros, cerámicos y polímeros), alambres y suspensiones. Los metales duros son uno de los grupos más importantes de materiales aplicados por los procesos de rociado térmico en recubrimientos. Para la formación del recubrimiento, se requiere que las partículas alcancen la deformación plástica en el momento del impacto. En la mayor parte de los procesos de rociado térmico esto se consigue mediante la fusión total o parcial del material de alimentación. El sustrato permanece sin fundir durante el rociado, con las partículas adheridas al sustrato principalmente a través de la unión mecánica. El rociado térmico permite que los metales duros puedan depositarse en superficies grandes las cuales no pueden realizarse mediante metalurgia de polvos por razones técnicas y económicas [13].

El rociado térmico por HVOF, es una técnica que ha llamado la atención debido a que permite producir recubrimientos cerámico metálicos, con alta adherencia y bajo contenido de óxido debidos a la alta energía cinética y bajas temperaturas de partícula en la flama [14], [15]. El HVOF ha sido ampliamente utilizado para proteger componentes críticos implementados en aplicaciones industriales de alta y baja temperatura en ambientes agresivos, como oxidación, corrosión a altas temperaturas, erosión y abrasión [16]-[18].

H. Wang et al. [19] mostraron que para inhibir la descarburación durante el rociado térmico, se puede realizar un tratamiento térmico al polvo de WC-Co, para así obtener recubrimientos con baja porosidad y alta dureza. Karaoglanli et al. [20] demostraron que los recubrimientos más adecuados para prolongar la vida útil de los componentes bajo condiciones de desgaste son de WC-Co-Cr y WC- 12Co, dado a su bajo coeficiente de fricción, su rugosidad y mayor resistencia al desgaste. M. Couto et al. [21] compararon el uso de polvos de WC-17Co y WC-12Co sobre sustratos de Al7075-T6 mediante distintas técnicas, obteniendo recubrimientos de alta dureza y adherencia al sustrato. Se ha demostrado que la mezcla de los polvos de WC-Co con diversos tamaños de partículas o la adición de otros materiales mejora la resistencia al desgaste de los recubrimientos [7], [22]. Se ha comprobado que la distancia de rociado y la relación oxígeno/combustible son los parámetros que más afectan las propiedades mecánicas del recubrimiento, a menor distancia se obtiene un recubrimiento más compacto y con menor porosidad, además que la relación de oxígeno/combustible permite controlar el contenido de óxidos presentes en el recubrimiento [23], [24].

Otro factor que afecta la dureza y la resistencia al desgaste de recubrimientos de WC-Co es la adición de otros materiales para formar una estructura compuesta, por ejemplo se demostró que la adición de VC en la síntesis de WC-Co mejora la dureza en la aleación, resultado que permitió el uso de VC en recubrimientos [25]. En otro estudio se encontró que la adición del 10% de VC no incrementa la dureza de los recubrimientos de WC-Co debido a su alta porosidad en recubrimientos delgados. Sin embargo la adición de VC en recubrimientos de WC-Co mejoró la resistencia a la abrasión en condiciones húmedas y secas debido a que disminuyó el crecimiento de granos de WC [26]. Por otra parte Oladijo et al. [27] evaluaron las propiedades mecánicas de recubrimientos de WC-17Co en varios sustratos, y demostraron que en el acero AISI 304 se aumenta el esfuerzo



de cedencia comparado con el sustrato (210 MPa a 2220 Mpa), además indicaron que el recubrimiento presenta buena resistencia a la abrasión.

Se ha demostrado que los métodos de diseño estadístico experimental son técnicas eficientes para optimizar el proceso de rociado térmico, incluyendo el método Taguchi [28], [29] diseño factoriales parciales y completos [30], [31] diseño central compuesto [32], [33] y diseño Box-Behnken [34]. De entre los métodos previamente mencionados, el que más se adapta al proceso que se plantea implementar es el diseño de experimentos central compuesto utilizando el método de respuesta superficial, en que se obtiene información relevante del efecto de las variables a estudiar y los errores experimentales.

## 1.2 Justificación

El presente trabajo estudia la influencia de la presencia de VC y las adiciones de tamaños de partículas nanométricas y micrométricas de WC-17Co en las propiedades mecánicas de recubrimientos mediante HVOF. La optimización de los recubrimientos se centrará en determinar el contenido de VC y de partículas nanométricas y micrométricas que brinden baja porosidad, alta dureza, bajo coeficiente de fricción y desgaste.

Es importante establecer el tamaño de partícula en los polvos de alimentación y el contenido de carburo de vanadio para así obtener recubrimientos que presenten buenas propiedades mecánicas, ya que este avance proporcionaría una herramienta útil y económica para ser aplicada en las diversas industrias que utilizan este tipo de tecnologías.

Los resultados buscan demostrar el alcance de los recubrimientos de WC-Co-VC para su aplicación en la industria aeronáutica, como alternativa al cromado electrolítico aplicado actualmente en los trenes de aterrizaje de las aeronaves, para mejorar las propiedades contra el desgaste de los recubrimientos.

## 1.3 Hipótesis

La variación del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas y microestructuradas en el rociado térmico HVOF permiten el control de la dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste en recubrimientos de WC-Co-VC depositado en sustratos acero AISI 304.

## 1.4 Objetivo general

Fabricar y caracterizar recubrimientos bimodales de WC-17 % Co con adiciones de 2 y 5 % de VC utilizando un diseño experimental central compuesto, para determinar el contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas y microestructuradas mediante análisis estadístico.

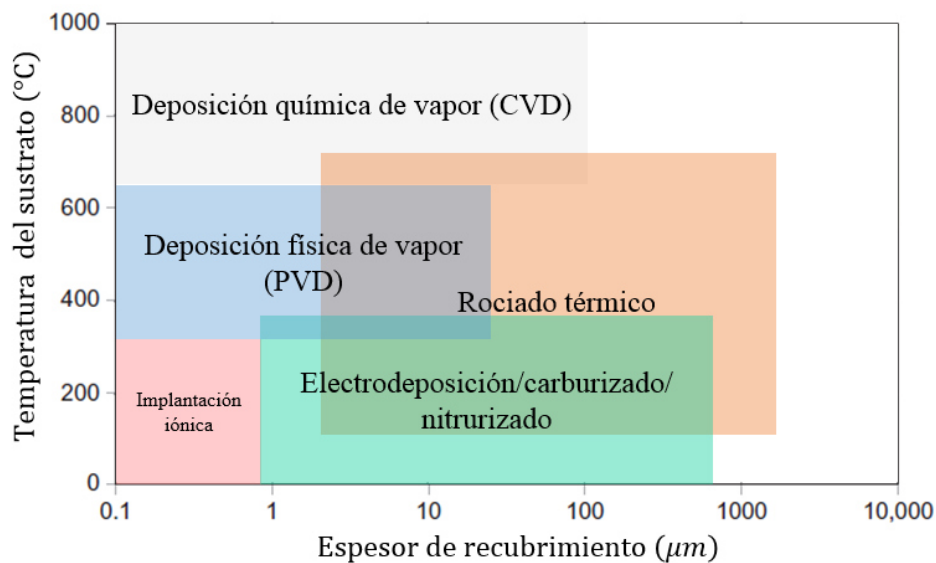
## 1.5 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del contenido de VC en las propiedades finales del recubrimiento.
- Evaluar la concentración de partículas nanoestructuradas y microestructuradas en las propiedades finales del recubrimiento.
- Determinar las características morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido de los polvos WC-17 %Co microestructurado, WC-17 % Co nanoestructurado y VC microestructurado.
- Determinar la composición química mediante espectrometría de dispersión de rayos x de los polvos WC-17 %Co microestructurado, WC-17 % Co nanoestructurado y VC microestructurado.
- Evaluar la microestructura de los recubrimientos depositados mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido.
- Analizar la microdureza de los recubrimientos obtenidos y relacionar las propiedades obtenidas con el contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas.
- Analizar el coeficiente de fricción y velocidad de desgaste de los recubrimientos.
- Analizar la superficie de respuesta del diseño central compuesto.

### **2.1 Recubrimientos y tratamientos superficiales**

Después de manufacturar algún componente, usualmente es necesario procesar algunas de sus superficies para asegurar ciertas propiedades, características y la integridad del componente, es por eso que se aplican tratamientos superficiales y/o recubrimientos para satisfacer las exigencias de la industria. Los recubrimientos son implementados para mejorar la resistencia al desgaste, erosión, controlar la fricción, reducir la adhesión, mejorar la lubricación, mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación, mejorar la resistencia a la fatiga y para realizar dimensionamiento. Se llaman recubrimientos bimodales a aquellos que se producen utilizando distintos tamaños de partículas, para modificar las propiedades mecánicas del recubrimiento, dado que se presentan distintas fases en este. Existen diversas técnicas de aplicación de recubrimientos y tratamientos superficiales, entre las cuales, las más utilizadas para realizar recubrimientos duros con buenas propiedades contra desgaste y corrosión son las tecnologías de rociado térmico, la electrodeposición, la implantación iónica, depósito físico de vapor (physical vapor deposition, PVD, por sus siglas en inglés), depósito químico de vapor (chemical vapor deposition, CVD, por sus siglas en inglés), carburizado, nitrurado, tratamiento superficial por láser, entre otras [35]. Los espesores, la temperatura de sustrato que se adquiere durante el proceso del recubrimiento y al material depositado, determinan las propiedades y la aplicación que se le dará al componente al que se desea recubrir.

La Figura 1 muestra una comparativa entre las distintas tecnologías para elaborar recubrimientos de acuerdo a la temperatura que se presenta en el sustrato y a el espesor del recubrimiento que se puede alcanzar, donde se aprecia que el rociado térmico es una tecnología versátil que abarca un amplio rango de espesores y temperaturas de recubrimientos [36].



**Figura 1.** Comparación entre los diferentes procesos para elaborar recubrimientos. [36].

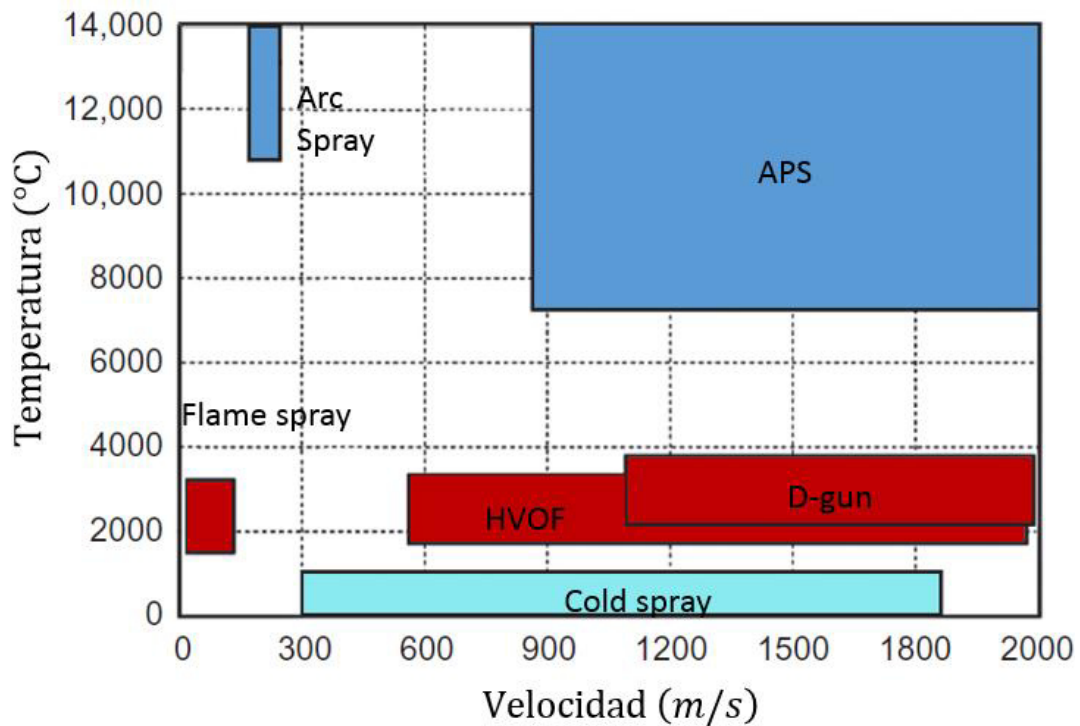
### 2.1.1 Rociado térmico

Los recubrimientos mediante rociado térmico son utilizados para mejorar las propiedades contra fricción y desgaste, como resultado, la vida útil de los componentes se ha prolongado. Existen diversos tipos de rociado térmico y se clasifican en tres familias de acuerdo al medio de calentamiento y aceleración de partículas como se muestra en la Figura 2 y Figura 3. En la parte del rociado térmico frío, se encuentra el rociado en frío, el cual se caracteriza por tener bajas temperaturas (de entre 300 y 800 °C y variación de velocidades de entre 300 y 1800 ms<sup>-1</sup>). En este método, durante el impacto con el sustrato, las partículas sufren deformación plástica y se adhieren a la superficie. Por otra parte, en los rociados por combustión se encuentran la pistola de detonación (d-gun), el rociado por flama y el de oxi-combustible de alta velocidad. Estos métodos cuentan con temperaturas de entre los 1000° a 4000°C y se distinguen por las velocidades que alcanzan siendo de hasta 120 ms<sup>-1</sup> para el rociado por flama, de entre 600-2000ms<sup>-1</sup> para el HVOF y de entre 1100-2000 ms<sup>-1</sup> para d-gun [37].

Por último, para el rociado térmico mediante corriente eléctrica, se tiene el rociado por plasma atmosférico (atmospheric plasma spray, APS, por sus siglas en inglés) y el rociado por arco eléctrico transferido. Estos métodos se caracterizan por las altas temperaturas que alcanza el material de alimentación (de entre 8,000 a 14,000°C), utilizando velocidades altas para el primero (900-2000 ms<sup>-1</sup>) y bajas para el segundo (menores de 300 ms<sup>-1</sup>) lo cual lo hace ideal para realizar recubrimientos cerámicos [37].



**Figura 2.** Clasificación de tecnologías de rociado térmico de acuerdo al medio de calentamiento de partículas[37].



**Figura 3.** Clasificación de tecnologías de rociado térmico de acuerdo a la temperatura y aceleración de partículas [38].

### 2.1.2 Electrodeposición

La Figura 4 presenta el proceso de electrodeposición, en el que el sustrato actúa como cátodo, el cual se sumerge en un baño metálico (ánodo), que se transfiere mediante una solución electrolítica base agua. Aunque el proceso de deposición comprende muchas reacciones, el proceso consiste básicamente en la siguiente secuencia depositar las partículas metálicas del ánodo mediante la energía de potencial de una fuente externa de potencial [35]. Este tipo de recubrimiento puede adaptarse para alcanzar las demandas de aplicaciones específicas relacionadas a la tribología. La electrodeposición se divide en dos tipos de recubrimientos: duros y suaves. Los recubrimientos duros generalmente son utilizados para condiciones adhesivas, abrasivas o erosivas con algún grado de tenacidad para evitar generación de grietas en los recubrimientos. Mientras que los recubrimientos suaves son deseados para su aplicación en cojinetes, donde se requieren bajos esfuerzos cortantes. Los materiales como el cromo, níquel, oro, paladio, cobalto, plata y estaño son los metales más utilizados, y algunas aleaciones de Co-P y Co-Ni-P pueden utilizarse para realizar recubrimientos mediante esta técnica [39].

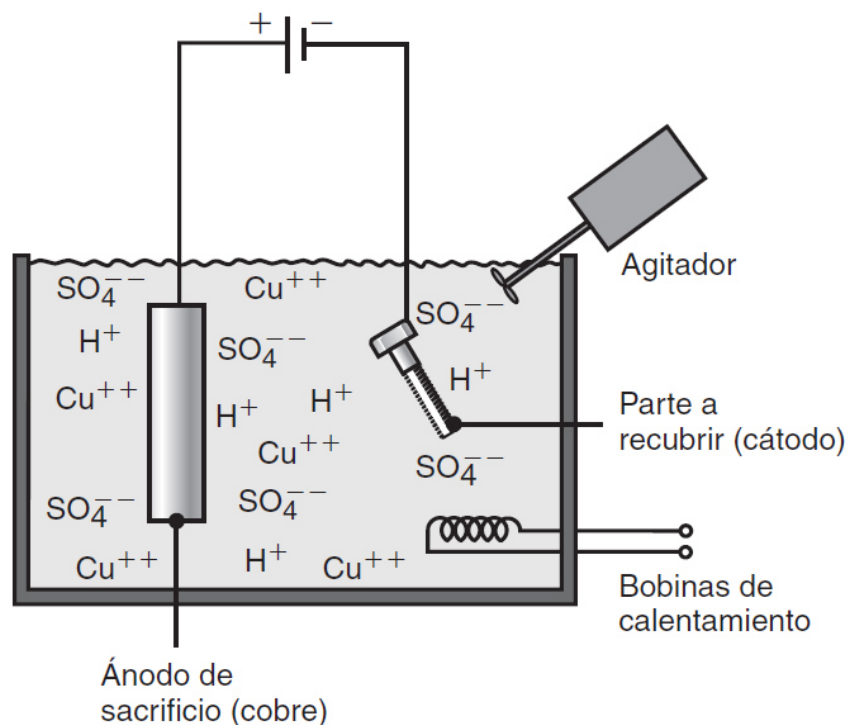


Figura 4. Esquema del proceso de electrodeposición [35].

### 2.1.3 Implantación iónica

Es una alternativa viable y económica para modificar las propiedades superficiales, en específico las tribológicas. Esta técnica envuelve la creación de partículas cargadas de una fuente de iones, dichos iones son acelerados a alta velocidad y direccionados mediante un flujo de iones hacia el sustrato. Estos iones interactúan con la superficie y crean cambios en la superficie, mejorando las propiedades contra fricción y desgaste [39].

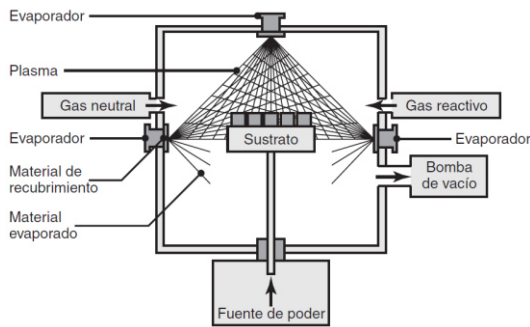
La implantación de iones modifica las propiedades superficiales aumentando la dureza superficial y mejorando la resistencia a la fricción, al desgaste y a la corrosión. Este proceso se puede controlar de manera precisa y la superficie puede enmascararse para evitar la implantación de iones en lugares no deseados.

La implantación de iones es efectiva particularmente en materiales como aluminio, titanio, aceros inoxidable, aceros para herramientas y matrices, carburos y recubrimientos de cromo. Por lo general, este proceso se utiliza en herramientas de corte y formado, matrices y moldes, y en prótesis metálicas, como caderas y rodillas artificiales [35].

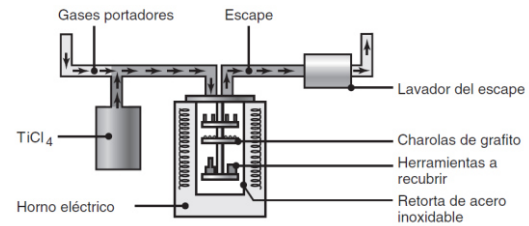
### 2.1.4 PVD y CVD

En la Figura 5 se puede observar el proceso elaborar un depósito físico de vapor (physical vapor deposition, PVD, por sus siglas en inglés) el cual requiere evaporar el material que va a ser utilizado para realizar el recubrimiento mediante pulverización, evaporación o mediante láser, y subsecuentemente condensar el vapor producido en el sustrato. El depósito químico de vapor (chemical vapor deposition, CVD, por sus siglas en inglés) permite depositar material en fase vapor, en un sustrato previamente calentado, seguido de una reacción química de acuerdo a la Figura 6. La técnica de PVD utiliza métodos convencionales, como depositación metálica por evaporación, depósito por pulverización catódica e implantación iónica. Generalmente los procesos de PVD tiene mayores tasas de depósito y el CVD tiene mayor potencia de depósito. Para prevenir problemas debidos a la tribología, se utilizan metales blandos para disminuir los coeficientes de fricción, y los nitruros, carburos y óxidos metálicos son utilizados para aplicaciones contra abrasión y desgaste [39].

Por lo general, los recubrimientos depositados mediante CVD son más gruesos que los obtenidos utilizando PVD. Un ciclo común de CVD es largo, y consiste en tres horas de calentamiento; cuatro horas de recubrimiento, y de seis a ocho horas de enfriamiento a temperatura ambiente. El espesor del recubrimiento depende de las velocidades de flujo de los gases empleados, el tiempo y la temperatura.



**Figura 5.** Proceso de depósito físico de vapor. Existen tres evaporadores de arco y las partes a recubrir se colocan en una charola en el interior de la cámara [35].



**Figura 6.** Proceso de depósito químico de vapor (CVD). Las partes y herramientas a recubrir se colocan en charolas en el interior de la cámara [35].

### 2.1.5 Carburizado

Es una de las técnicas más antiguas utilizadas para endurecer la superficie de los aceros. El carburizado mediante gas es una de las técnicas más utilizadas hoy en día. Este método puede ser implementado en cajas de engranajes de helicópteros, equipo de movimiento en tierra, camiones de carga y vehículos ligeros. La mayoría de los baleros son realizados de acero carburizado.

En esta técnica de recubrimiento difunden átomos de carbono en la superficie para endurecerla, al mismo tiempo que producen altas tensiones de compresión en la superficie. Aunque los aceros cementados no son más resistentes a la corrosión que el acero no tratado, son resistentes a la formación de grietas inducidas debido a la combinación de esfuerzos a tensión en ambientes corrosivos [39].

### 2.1.6 Nitrurado

Al igual que el método de carburizado, en este tipo de recubrimientos se difunden átomos de nitrógeno en la superficie para endurecerla, al mismo tiempo que producen altas tensiones de compresión en la superficie. Es un proceso termoquímico utilizado para endurecer la superficie lo cual brinda buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Otras



ventajas son la buena resistencia a la fatiga y baja distorsión. Originalmente se utilizaban gases de amonio, pero en la actualidad se utilizan polvos, baños salinos, mezcla de gases o procesos asistidos por plasma como fuente de nitrógeno. Se forman compuestos como  $Fe_4N$ ,  $Fe_{2-3}(N, C)$  en la superficie del acero. Otros compuestos de nitruros de aluminio, vanadio, molibdeno, cromo y titanio pueden ser utilizados para aplicaciones más específicas [39].

## 2.2 Clasificación del rociado térmico

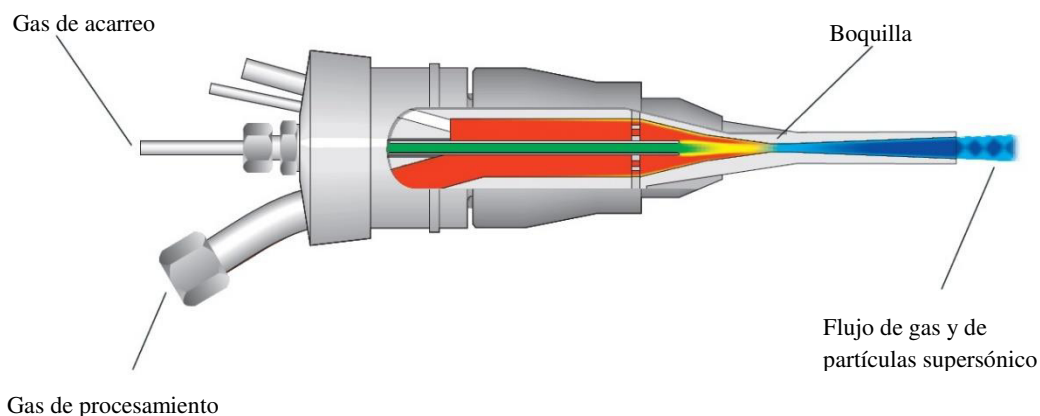
El rociado térmico se puede clasificar de acuerdo al medio de calentamiento y aceleración de partículas, como se mencionó en la sección 2.1.1 del presente documento. A continuación se resumen las tecnologías más utilizadas en la Tabla 1 con algunas características específicas de cada proceso [37].

**Tabla 1.** Comparativa de técnicas de rociado térmico, donde los acrónimos significan rociado por gas frío (CGS, por sus siglas en inglés), pistola de detonación (d-gun, por sus siglas en inglés), oxi-combustible de alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés), rociado por plasma atmosférico (APS, por sus siglas en inglés) [37].

Técnica	Flama			Recubrimiento	
	Temperatura (°C)	Velocidad (ms <sup>-1</sup> )	Combustible	Porosidad (%)	Espesor (µm)
CGS	0-700	300-1200	Nitrógeno, helio, aire	<5	250-600
Por flama	3500	80-100	O <sub>2</sub> /acetileno, propano, hidrógeno	10-15	100-2500
D-Gun	>4000	>2500	O <sub>2</sub> /acetileno, propano, butano, hidrógeno	<2	100-400
HVOF	2500-3000	500-2000	O <sub>2</sub> , etileno, propileno, propano, keroseno, hidrógeno	<2	50-2000
Arco eléctrico	>6000	50-100	Aire, nitrógeno, argón	10-20	100-2000
APS	10,000-15,000	300-1000	Argón, helio, hidrógeno, nitrógeno	5-10	100-1500

### 2.2.1 Rociado por gas frío

En el rociado térmico por gas frío, la energía cinética se incrementa y la energía térmica se reduce. Es por eso que es posible producir recubrimientos virtualmente libre de óxidos. El sistema de rociado por gas frío se ilustra en la Figura 7. Estudios han demostrado que los recubrimientos mediante rociado por gas frío tienen alta adherencia y son excepcionalmente densos. A diferencia de otras tecnologías de rociado térmico, en este método se debe precalentar el polvo justo debajo del punto de fusión, por lo que el proceso requiere que el polvo se encuentre a temperaturas bajas. Por lo que la oxidación del material y los contenidos de óxidos se reducen considerablemente. Los recubrimientos mediante esta tecnología no muestran cambios en el material debido a efectos térmicos. El rociado por gas frío puede aplicarse en la industria automotriz, aplicaciones electrónicas y en aplicaciones que requieran proteger de la corrosión.



**Figura 7.** Sistema de rociado térmico por gas frío [40].

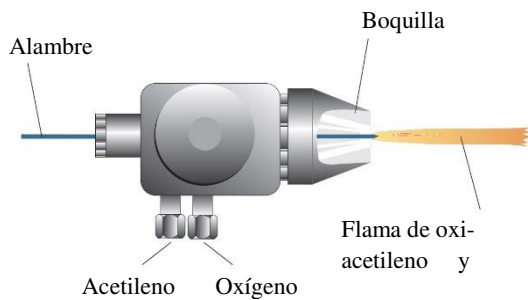
### 2.2.2 Rociado por flama

El rociado por flama es una técnica económica y fácil de operar, la cual tuvo sus inicios desde 1910. El material de alimentación puede ser alambre o polvo, el cual es fundido en una flama oxidante, donde el combustible es usualmente acetileno, propano e hidrógeno, adicionalmente se hace pasar una corriente de aire de alta velocidad para propulsar partículas fundidas sobre el sustrato. La alimentación inyectada puede ser axial o radial, depende del tipo de equipo, además el material de recubrimiento puede ser en forma de alambre o de polvo.

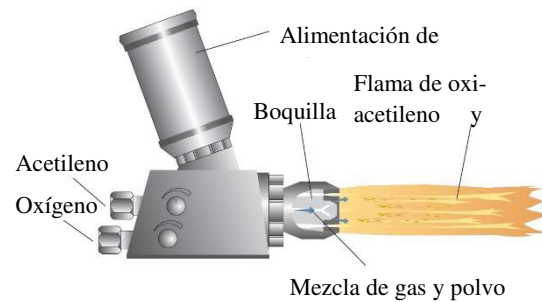
En el rociado por flama con alimentación de alambre, el material es continuamente fundido en el centro de la flama de oxígeno y acetileno como se puede observar en la

Figura 8. Con ayuda de un gas atomizador, ya sea nitrógeno o aire comprimido. Este método es ampliamente utilizado para realizar diversos recubrimientos con distintos estándares de calidad. Por ejemplo en la industria automotriz, varias toneladas de molibdeno son utilizadas por año para recubrir diversos componentes, como anillos para pistones, horquilla de cambio de marchas, etc.

En el rociado por flama con alimentación de polvos se presenta en la Figura 9, el material es fundido y mezclado con la flama, para después ser propulsado hacia el sustrato con ayuda de la expansión de los gases de combustión. De ser necesario puede utilizarse un gas adicional, como el nitrógeno para acelerar las partículas de polvo. Este tipo de recubrimientos se pueden aplicar en cojinetes para ejes, baleros, etc.



**Figura 8.** Sistema de rociado térmico por flama con alimentación de alambre [40].

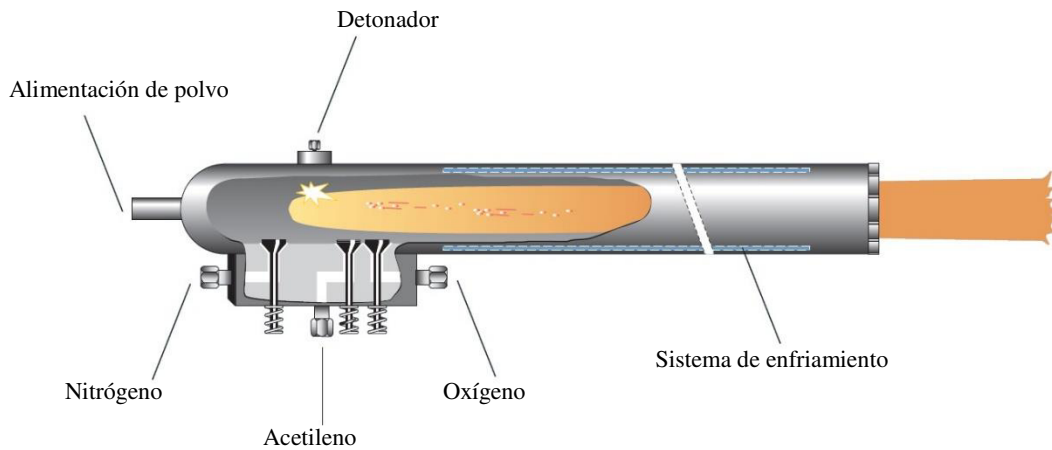


**Figura 9.** Sistema de rociado térmico por flama con alimentación de polvos [40].

### 2.2.3 Rociado por pistola de detonación

El rociado por pistola de detonación se caracteriza por ser un proceso de rociado intermitente. La pistola de detonación consiste en un tubo de descarga con una cámara de combustión en el extremo. Se mezcla acetileno, oxígeno y el polvo para alimentar la cámara y hacer detonar mediante una chispa. La onda de choque producida en el tubo acelera las partículas, las cuales son calentadas por la flama y propulsadas a velocidades de entre 1100 a 2000  $\text{ms}^{-1}$  hacia la pieza de trabajo. Después de cada detonación, la cámara de combustión y el tubo son purgados con nitrógeno. El sistema de rociado por pistola de detonación se muestra en la Figura 10.

Los altos estándares de este tipo de rociado generalmente justifican los altos costos involucrados en el proceso. Algunas aplicaciones de esta tecnología incluyen algunos componentes de compresores de gas y bombas, rotores en turbinas de vapor, compresores de gas, turbinas de expansión, y en maquinaria de la industria del papel.



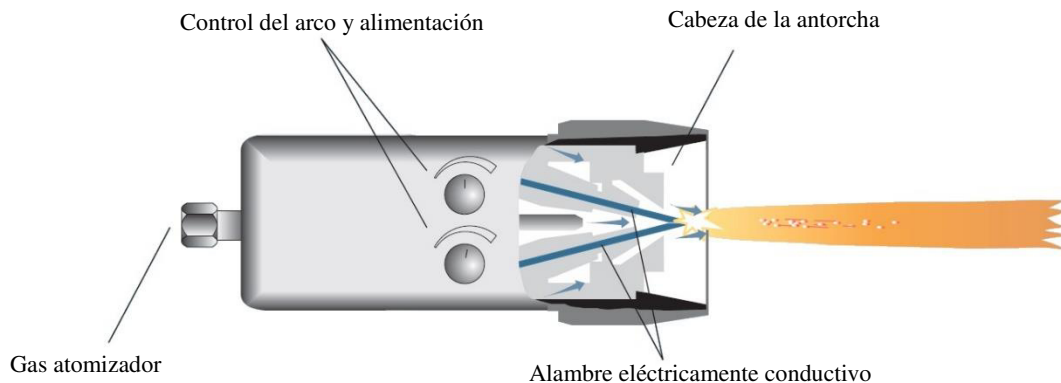
**Figura 10.** Sistema de rociado térmico por pistola de detonación [40].

### 2.2.4 Rociado por arco eléctrico

En el rociado por arco eléctrico, se utilizan dos tiras de alambre de materiales similares o diferentes, los cuales se funden debido a un arco eléctrico y son propulsados hacia la superficie de la pieza de trabajo mediante un gas atomizador, el cual usualmente es aire comprimido. Esta tecnología es un proceso de rociado térmico de alto desempeño, con la única restricción de que el material debe ser eléctricamente conductor. La Figura 11 presenta el sistema de rociado por arco eléctrico y sus partes.

Cuando se utiliza nitrógeno, argón o una mezcla de nitrógeno-oxígeno como gas atomizador, la oxidación del material puede prevenirse, además de que se pueden obtener propiedades específicas en los recubrimientos.

Algunas aplicaciones para este tipo de rociado térmico incluyen recipientes de áreas grandes, aplicaciones contra la corrosión, uniones, camisas de cilindros, etc.



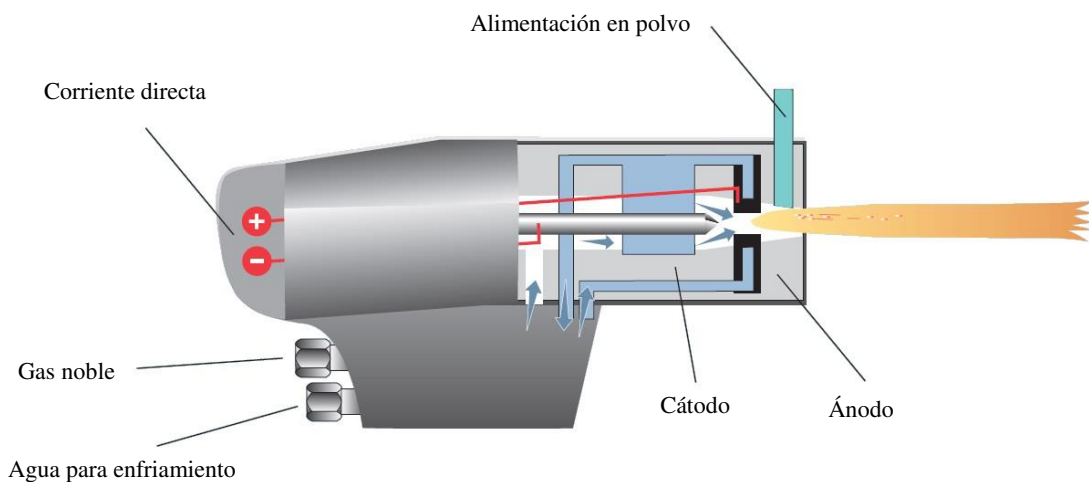
**Figura 11.** Sistema de rociado térmico por arco eléctrico [40].

### 2.2.5 Rociado por plasma atmosférico

En el rociado por plasma atmosférico (atmospheric plasma spray, APS, por sus siglas en inglés) el material de alimentación es en forma de polvo, el cual es fundido por un chorro de plasma dentro o fuera de la pistola de rociado y es propulsada hacia la superficie de la pieza de trabajo (Figura 12).

En el proceso de rociado térmico por plasma, un arco eléctrico es generado entre una carga negativa (cátodo) y una positiva (ánodo) con elevada energía. Este arco eléctrico, ioniza y disocia un gas, generalmente inerte, para formar el estado de plasma. Las partículas de materia prima, formadoras del recubrimiento, son incorporadas en la flama del plasma en donde se funden o semi-funden y se aceleran antes de impactarse con la superficie a recubrir. Debido a las altas temperaturas generadas el APS tiene la ventaja de depositar materiales con alto punto de fusión.

Algunas aplicaciones incluye algunos componentes de la industria aeroespacial como álabes de turbina, tecnología médica (implantes) y barreras térmicas.



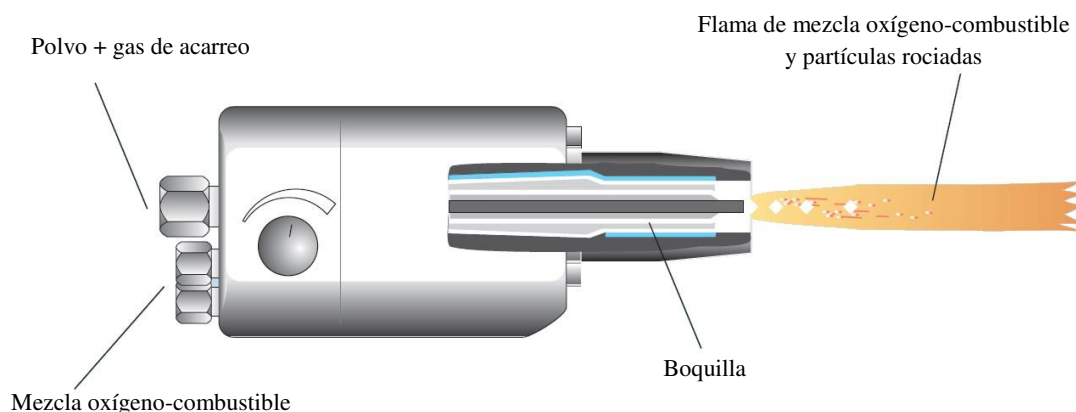
**Figura 12.** Sistema de rociado térmico por plasma atmosférico [40].

### 2.2.6 Rociado por oxi-combustible de alta velocidad (HVOF)

El HVOF utiliza oxígeno y un gas combustible, ya sea propano, propileno, hidrógeno o keroseno. Esto debido a la temperatura de flama que se desea obtener. En este método se cuenta con velocidades más altas (de entre  $600-1800 \text{ ms}^{-1}$ ) lo que permite tener el polvo fundido con mayor energía cinética y así obtener mejor adherencia y mayor densidad de las partículas hacia el sustrato.

El sistema HVOF se muestra en la Figura 13, el cual involucra una combustión continua de gas a alta presión en la cámara de combustión. El material de alimentación es en forma de polvo, el cual es introducido en la cámara de forma axial o radial. Las altas presiones producto de la combustión de la mezcla de oxígeno-combustible y la expansión ocasionada por la tobera de la boquilla produce la alta velocidad de flujo en el chorro de gas. Es por eso que las partículas se aceleran a alta velocidad, produciendo recubrimientos excepcionalmente densos y con alta adherencia. Además debido a las temperaturas alcanzadas, el material presenta ligeros cambios metalúrgicos como resultado del proceso de rociado. Un punto importante a mencionar en este método es que se pueden realizar recubrimientos delgados con una precisión dimensional alta.

Algunas aplicaciones de esta tecnología son en superficies de planchas de vapor, rodillos para la industria fotográfica, partes de máquina para industria petroquímica y química, protección contra corrosión, desgaste, etc.



**Figura 13.** Sistema de rociado térmico por oxi-combustible de alta velocidad [40].

### 2.3 Parámetros de rociado por oxi-combustible a alta velocidad HVOF

El HVOF es un sistema multivariable el cual se ve influenciado por varios parámetros, como lo son la distancia de rociado, la cual permite controlar la cantidad de óxidos presentes, la porosidad y dureza del recubrimiento. El tamaño de partícula es otro factor que interviene en el recubrimiento final, provocando una fusión insuficiente al tener partículas de entre 10 y 40 micrómetros y baja fluidez cuando se tienen partículas muy pequeñas. Otro parámetro importante es la relación oxígeno-combustible utilizada en el rociado térmico, ya que dependiendo del recubrimiento deseado se puede utilizar una flama reductora, estequiométrica u oxidante [41]. El gas de acarreo de los polvos

normalmente es argón o nitrógeno, y por su facilidad de obtención es más utilizado el nitrógeno. Por último la velocidad de partículas es la que proporciona la adherencia y densidad final del recubrimiento. Cabe mencionar que todos los parámetros de rociado afectan directamente en las propiedades resultantes de los recubrimientos por lo que un control adecuado de estos permite obtener recubrimientos de alto valor agregado.

### 2.3.1 Combustible

El tipo de combustible elegido, permite alcanzar una temperatura de flama y calor de combustión el cual se transmite a las partículas, lo que permite obtener determinadas propiedades en los recubrimientos. A pesar de que este parámetro permite determinar la temperatura de flama y la velocidad del gas, también influye la relación entre el oxígeno y el combustible empleados en la combustión.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades de los principales combustibles empleados en el rociado térmico por HVOF [41].

**Tabla 2.** Propiedades de los combustibles empleados en el rociado térmico por HVOF [41].

Combustible	Temperatura de flama máxima (°C)	Calor específico (J/g·°C)
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	2828	1.67
Propileno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	2896	1.5
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	2856	14.29
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2924	1.53
Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	3160	1.37

### 2.3.2 Distancia de rociado

Las partículas de polvo que se proyectan hacia el sustrato mediante el rociado por HVOF se enfrían y disminuye su velocidad debido a la fricción con el aire, por lo que la distancia de rociado es uno de los parámetros más relevantes de este proceso.

Un control preciso de este parámetro permite obtener recubrimientos homogéneos con baja porosidad. A distancias muy cortas el polvo se impacta sobre el sustrato a altas velocidades y temperaturas, provocando que este fluya hacia abajo al no alcanzar a enfriarse lo suficiente. Mientras que a mayores distancias, se tiene reducción en la velocidad de impacto de las partículas y enfriamiento, lo que ocasiona que las partículas de polvo reboten y se obtengan recubrimientos con alta porosidad [41]. La distancia de

rociado se mide desde la salida de la pistola hasta la superficie del sustrato, la cual repercute en la temperatura y velocidad que las partículas puedan alcanzar [42].

### 2.3.3 Relación oxígeno combustible

La relación oxígeno combustible que se busca para los recubrimientos base carburo de tungsteno cobalto es la que proporciona una flama reductora, ya que se obtiene menos descarburación y menor porosidad a diferencia de las flamas oxidantes, que resulta en recubrimientos de mayor porosidad con mayores niveles de descarburación.

Cuando la relación combustible/oxígeno es menor a la estequiométrica dictada por la ecuación química la temperatura de la flama disminuye, y debido al incremento del flujo total del gas la velocidad de los gases aumenta. La flama que se obtiene de una relación combustible/oxígeno menor a la estequiométrica es oxidante. Sin embargo, si se desea alcanzar la temperatura de flama máxima de cualquier gas, se debe emplear una relación combustible/oxígeno por encima de la relación estequiométrica. La flama obtenida permite depositar materiales cerámicos con alto punto de fusión. Las relaciones combustible/oxígeno mayores a la estequiométrica permite obtener flamas de temperatura baja con menos componentes oxidantes, lo cual es benéfico para la aplicación de materiales con punto de fusión bajo y susceptibles a oxidación, como níquel, hierro y aleaciones base cobalto.

Para identificar y estimar el efecto de las condiciones de la flama en la porosidad, presencia de óxidos, esfuerzos residuales y eficiencia aplicación del recubrimiento se debe calcular la química de la flama, de acuerdo a la relación combustible/oxígeno, utilizando la siguiente fórmula:

$$\gamma = \frac{\text{flujo de combustible}}{\text{flujo de oxígeno} + 0.21 \text{ flujo del aire}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Considerando que la relación estequiométrica de una combustión completa de propano es 0.2 [43].

Estos estudios han determinado el alto grado de importancia que tienen los mecanismos de descomposición durante la proyección térmica, por lo que es de suma importancia conocer su origen para así poder minimizarlos. Generalmente, se consideran dos etapas fundamentales en la descomposición del polvo. La primera es la descarburación del WC, provocada por la temperatura y tiempo de estancia de la partícula



en la llama. En esta primera etapa el WC descarboniza según la siguiente reacción  $2WC + O_2 \rightarrow W_2C + CO_2$  [44].

El tipo de combustible utilizado para el rociado térmico por HVOF y la relación oxígeno combustible afectan el comportamiento de los recubrimientos nanoestructurados. Se ha demostrado que la temperatura de flama es influenciada por la relación combustible/oxígeno lo que repercute en la descarbonización de WC. El efecto del tipo de combustible utilizado y la relación oxígeno combustible se muestra en la Tabla 3. La temperatura de flama incrementa de 1246 a 1567°C con el incremento de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de 1.98 a 3.46. Este incremento resulta en mayor formación de porcentaje de W<sub>2</sub>C en el recubrimiento, mostrando que al aumentar la temperatura de la flama, se presenta mayor descarbonización. Observaciones similares resultaron de las relaciones de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. El tipo de combustible utilizado durante el proceso de rociado puede influenciar en la descarbonización de los recubrimientos, ya que al incrementar la temperatura, también se incrementa la descarbonización de los recubrimientos.

**Tabla 3.** Influencia de la química del combustible y la relación de combustible/oxígeno en recubrimientos nanoestructurados de W-18Co [45].

Recubrimiento	Combustible	Combustible/O <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	W <sub>2</sub> C (%)	Porosidad (%)
MH1	H <sub>2</sub>	1.98	1246	1.57	25.30
MH2	H <sub>2</sub>	2.8	1534	3.8	11.20
MH3	H <sub>2</sub>	3.46	1567	4.68	9.50
MP1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.242	1857	3.79	2.08
MP2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.304	2018	6.71	1.99
MP3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.367	1950	5.69	1.98

### 2.3.4 Materiales de alimentación del sistema

Durante el proceso de rociado debe considerarse la adecuada fusión de partículas de polvo, por lo que se requiere tomar en cuenta la energía necesaria para fundir el polvo, lo cual está relacionado con la distribución de tamaños de partícula de este.

Los polvos aglomerados y sinterizados absorben mejor el calor en la superficie comparado con los polvos fabricados por atomización, fundición o trituración. Se ha demostrado que en partículas de polvo con tamaño grueso (>45µm) se observan partículas no fundidas, debido al corto tiempo de las partículas en la flama, lo que produce

recubrimientos con mayor porosidad. En el caso opuesto, las partículas pequeñas se funden pero pueden sufrir fenómenos como evaporación, transformación de fase y adhesión sobre la boquilla debido al bajo punto de fusión [41].

El tamaño de partícula juega un rol importante en las propiedades finales de recubrimientos base carburo de tungsteno cobalto, ya que se ha demostrado que reduciendo el tamaño de partícula de micrométrica a nanométrica permite obtener menor descarbonización y menor porosidad en el recubrimiento, así como una mejor fusión y fluidez dentro del rociado térmico [5].

## 2.4 Ventajas y desventajas del HVOF

En el proceso de HVOF la velocidad alcanzada por las partículas es alta y la temperatura es baja comparada con otros tipos de tecnologías de rociado térmico, lo que produce recubrimientos con adherencia elevada, baja porosidad y alta dureza. Debido a las altas velocidades, las partículas se encuentran corto tiempo en alcanzar el sustrato, lo cual es benéfico para materiales que sufren de oxidación fácilmente.

La Tabla 4 resume las razones por las que se obtienen efectos benéficos en recubrimientos mediante HVOF.

**Tabla 4.** Beneficios de los recubrimientos fabricados por HVOF [46].

<b>Beneficio en el recubrimiento</b>	<b>Razón del beneficio</b>
Elevada densidad (baja porosidad)	Energía de impacto elevada
Buena resistencia a la corrosión	Menor porosidad
Dureza elevada	Mejor enlace, menor degradación
Resistencia al desgaste elevada	Menor tiempo de exposición al aire durante el vuelo
Mayor retención química y de fase	Reducción de exposición a altas temperaturas
Capas más delgadas	Esfuerzos residuales menores
Superficies rociadas más lisas	Energía de impacto alta

### 3.1 Diseño de mezclas

Para el presente estudio se utilizaron tres polvos como alimentación los cuales se presentan en la Figura 14, Figura 15 y Figura 16, estos polvos sirvieron para realizar las mezclas de acuerdo a la Tabla 5. El tamaño de partícula del polvo microestructurado y nanoestructurado similar, pero el polvo nanoestructurado cuenta con nanocristales de WC, los cuales se encuentran agrupados en partículas más grandes para facilitar la fluidez del polvo dentro del sistema de HVOF. La Tabla 6 presenta la composición de las mezclas implementadas en el presente documento. Las mezclas se realizaron de acuerdo al diseño experimental central compuesto para evaluar las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

**Tabla 5.** Polvos utilizados para realizar las mezclas para el proceso de rociado térmico.

Polvo	Tamaño de partícula
WC-17 % Co micro	-45+11 $\mu$ m
WC-17 % Co nano	-45+5 $\mu$ m
VC	1-2 $\mu$ m

**Tabla 6.** Mezclas de polvos utilizados durante el proceso de rociado térmico.

Mezcla	Composición en peso
M1	75 % micro + 25 % nano
M2	50 % micro + 50 % nano
M3	75 % micro + 25 % nano + 2 % VC
M4	75 % micro + 25 % nano + 5 % VC
M5	50 % micro + 50 % nano + 2 % VC
M6	50 % micro + 50 % nano + 5 % VC

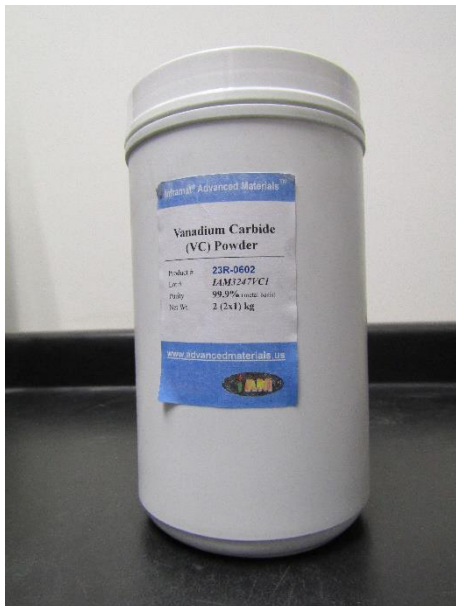
Las mezclas bimodales fueron fabricadas en un mezclador de doble cono, durante 30 minutos a 20 rpm antes de ser depositadas térmicamente por HVOF como se muestra en la Figura 17.



**Figura 14.** Polvo WC-17Co micrométrico utilizado para realizar las mezclas.



**Figura 15.** Polvo WC-17Co nanométrico utilizado para realizar las mezclas.



**Figura 16.** Polvo VC micrométrico utilizado para realizar las mezclas.



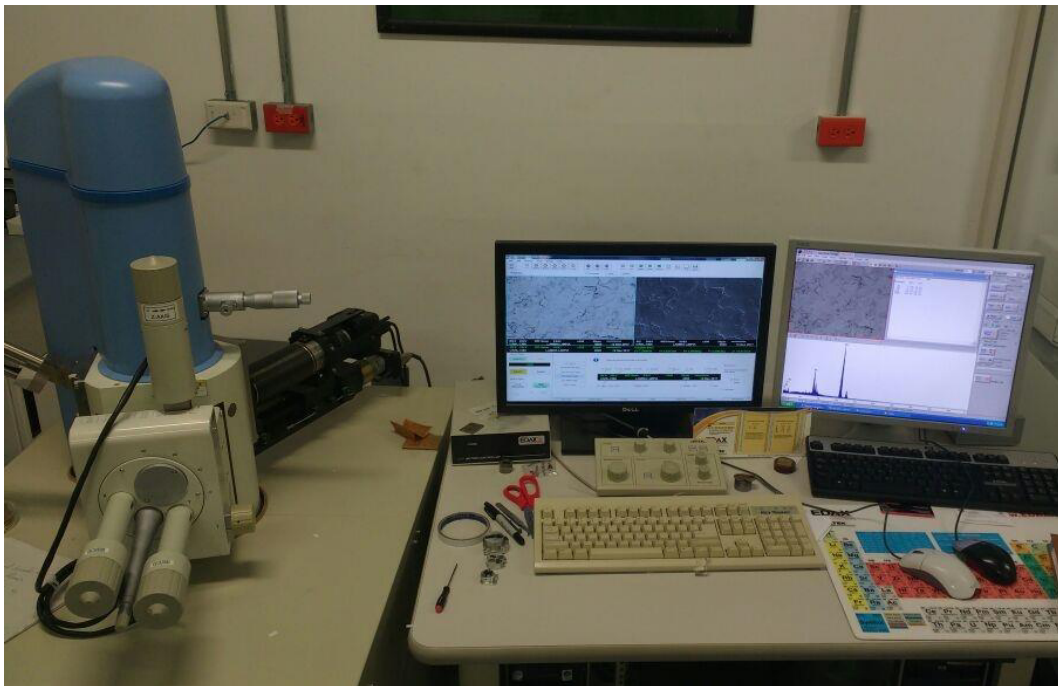
**Figura 17.** Mezclador de doble cono implementado para realizar las mezclas.

## 3.2 Caracterización de polvos y mezclas.

Para la caracterización de los polvos y mezclas se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JSM-6510LV, el cual se presenta en la Figura 18, con el fin de evaluar la microestructura y morfología presentes. A continuación se describen las técnicas implementadas.

### 3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se llevó a cabo un análisis superficial por microscopia electrónica de barrido. Esta técnica permite abordar varios aspectos en el análisis de la microestructura del material. En primer lugar, observar la morfología y revelar la topografía de los recubrimientos por barrido con electrones secundarios. En segundo lugar, determinar la distribución de los elementos constituyentes mediante levantamiento de mapas a partir de los espectros característicos de las muestras, aprovechando el barrido con electrones retrodispersados. Los elementos de diferente peso atómico proporcionan un contraste distinto. Se tomaron micrografías a 2500 X y 5000 X para el análisis superficial. En las micrografías se realizaron mediciones del tamaño de partícula de los distintos polvos y mezclas.



**Figura 18.** Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV utilizado para evaluar la microestructura.

### 3.2.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Se realizó un análisis haciendo uso de la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X, para la identificación y cuantificación de elementos químicos que constituyen las fases en las regiones evaluadas. Esta técnica hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones enfocado para obtener un análisis químico localizado. El análisis cuantitativo implica la medición de la radiación producida por el salto de electrones entre orbitales producida por los electrones secundarios. La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor y de ese modo se asocia con los elementos presentes en la muestra. Al analizar la intensidad de energía emitida, se pueden producir imágenes de distribución de elementos. Se tomaron micrografías a 2500 X y 5000 X evaluar la presencia de los elementos de los polvos y las mezclas utilizadas.

### 3.2.3 Distribución de partículas

Se analizó la distribución de partículas en seco de los polvos de alimentación y de las mezclas para determinar la densidad de distribución de estas. Se utilizó un equipo HELOS BR, el cual se observa en la Figura 19, para la medición de tamaño y distribución de partículas con difracción de láser con una presión de 2 bares para los polvos y mezclas de WC-Co, y de 3 bares para el polvo de VC. El rango de partículas que se midió fue R2, el cual abarca partículas de 0.25  $\mu\text{m}$  hasta 87.5  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se realizaron en muestras de 3 gramos, repitiendo la prueba 3 veces para evaluar la repetibilidad de las medidas.



**Figura 19.** Equipo HELOS BR para la medición de tamaño y distribución de partículas con difracción de láser con rango de 0.25  $\mu\text{m}$  a 87.5  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Diseño experimental

El análisis del efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas y microestructuradas en las propiedades de los recubrimientos obtenidos se realizó utilizando una matriz experimental central compuesta, como se muestra en la Tabla 7, en la cual se variaron los contenidos de carburo de vanadio y la concentración de partículas nanoestructuradas en los polvos de alimentación. Las variables se estudiaron en niveles de concentración bajo, medio y alto y se designó un valor de -1, 0 y 1 respectivamente.

Se realizaron 11 experimentos para llevar a cabo el análisis de superficies y determinar la concentración de partículas óptima para realizar los recubrimientos de WC-Co con adiciones de VC de forma optimizada de acuerdo a la Tabla 8.

Para evaluar el efecto de las concentraciones seleccionados sobre las variables de respuesta, se ajustaron los valores obtenidos de dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste utilizando un software estadístico comercial (Minitab, USA).

Los resultados obtenidos se analizaron de acuerdo a un análisis de regresión para estimar la respuesta en función de una ecuación polinomial de segundo orden,

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{ii} X_i^2 \text{ (Ecuación 2),}$$

Donde Y denota la respuesta a predecir,  $\beta_0$  es el término promedio de todas las respuestas,  $\beta_i$  es el coeficiente lineal,  $\beta_{ij}$  es el coeficiente cuadrático,  $\beta_{ii}$  es el coeficiente de interacción y  $X_i X_j$  denota la variable independiente bajo estudio. La confiabilidad del modelo se evaluó mediante análisis de varianza (ANOVA) a través del coeficiente determinante ( $R^2$ ) y  $R^2$  ajustada. Tres gráficas de superficie de respuesta se produjeron para mostrar la relación de las respuestas y los niveles experimentales de cada variable. El nivel óptimo de las variables para maximizar la dureza, minimizar la velocidad de desgaste de los recubrimientos y minimizar el coeficiente de fricción se realizó mediante la herramienta de optimizador de respuesta del software.

**Tabla 7.** Matriz del diseño central compuesta para dos factores.

<b>Prueba</b>	<b>Contenido de VC</b>	<b>Contenido de partículas nanoestructuradas</b>
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	1
4	-1	0
5	1	0
6	0	1
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0

**Tabla 8.** Parámetros utilizados en la matriz de experimentos central compuesta.

<b>Recubrimiento</b>	<b>Contenido de VC (%)</b>	<b>Contenido de partículas nanoestructuradas (%)</b>
COM	0	0
M2	0	50
M6	5	50
M1	0	25
M4	5	25
M5	2	50
M3	2	25
M3	2	25
M3	2	25
M3	2	25
M3	2	25
M3	2	25

### 3.4 Rociado Térmico HVOF

Las mezclas de polvo se depositaron en sustratos de acero inoxidable AISI 304. La composición química del acero AISI 304 se presenta en la Tabla 9. La elección del sustrato consiste en la buena resistencia al desgaste y a la corrosión que este presenta, además de los costos y disponibilidad del mismo. Los sustratos se sometieron a un granallado utilizando una cabina de Sandblast, la cual se presenta en la Figura 20, con la finalidad de mejorar el anclaje de las partículas con el sustrato y así tener una mejor adherencia del recubrimiento. La Tabla 10 muestra los parámetros empleados durante el



granallado. Después del granallado los sustratos se limpiaron con acetona y se secaron con aire comprimido.

Las mezclas de polvo fueron secadas en un horno el cual se presenta en la Figura 21, durante 30 minutos a 100°C antes de ser colocadas en el alimentador de polvos (Figura 22) del equipo de rociado térmico. Antes de realizar el rociado térmico se debe encender el sistema de enfriamiento y la ventilación interna dentro de la cabina de rociado. Además se deben ajustar los flujos de aire, oxígeno y combustible, utilizando el equipo mostrado en la Figura 23, al momento de encender la pistola de HVOF para regular la relación de oxígeno/combustible, en este caso se requiere una relación reductora, por lo que las lecturas del flujómetro para el oxígeno y combustible fueron de 30, mientras que para el aire fue de 35, para así lograr la relación deseada de oxígeno/combustible.

**Tabla 9.** Composición química del acero inoxidable AISI 304 por fluorescencia de rayos X.

Sustrato	Composición (% peso)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Si
AISI 304	Balance	18.06	7.96	1.63	0.36	0.60

Los recubrimientos se fabricaron empleando una pistola híbrida de HVOF Sulzer Metco DJH2700, que se presenta en la Figura 24. Se empleó un robot Kuka KRC2, el cual se ilustra en la Figura 25, para controlar la homogeneidad del recubrimiento mediante una velocidad transversal de 1.5 ms<sup>-1</sup>. Se emplearon 6 ciclos para depositar partículas utilizando un flujo de las mezclas de polvo de 38 g/min. Se empleó nitrógeno como gas de acarreo del polvo con una presión de 150 psi, propano como gas combustible y oxígeno con presión de 100 psi y 150 psi respectivamente. La Figura 26 muestra el proceso de rociado térmico mediante HVOF sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304.

**Tabla 10.** Parámetros utilizados durante el granallado.

Parámetro	Valor
Ciclos	4
Presión de aire (psi)	6
Ángulo de granallado (°)	45
Distancia de granallado (cm)	20



**Figura 20.** Cabina de sandblast utilizada para realizar el granallado de los sustratos.



**Figura 21.** Horno utilizado para precalentar polvos de alimentación.



**Figura 22.** Alimentador de polvos utilizado en el proceso de rociado térmico.



**Figura 23.** Regulador de flujo Diamond Jet Sulzer Metco.



**Figura 24.** Pistola híbrida de HVOF Sulzer Metco DJH2700.

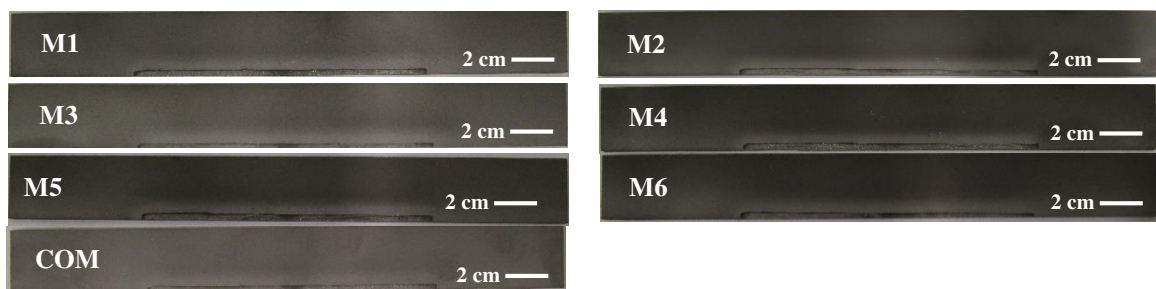


**Figura 25.** Robot Kuka KRC2.



**Figura 26.** Proceso de rociado térmico mediante HVOF sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304.

Se depositaron 11 recubrimientos de acuerdo a la matriz experimental presente en la Tabla 8, los cuales se observan en la Figura 27. Los recubrimientos fabricados presentaron homogeneidad al ser depositados en el sustrato. Se utilizaron placas de 229 mm de largo, 25.4 mm de ancho y 4 mm de grosor.



**Figura 27.** Recubrimientos depositados mediante rociado térmico HVOF de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.

### 3.5 Caracterización de recubrimientos

Para la caracterización de los recubrimientos se utilizaron diversos equipos con el fin de evaluar la microestructura, porosidad, dureza, desgaste entre otras propiedades mecánicas. A continuación se describen las técnicas implementadas.

#### 3.5.1 Análisis transversal mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se llevó a cabo un análisis transversal por microscopía electrónica de barrido, para el cual se prepararon muestras por la técnica de metalografía ASTM E1920 - 03 [47], para observar su superficie. Para la preparación metalográfica se desbastó cada muestra en

sección transversal con los diferentes abrasivos de carburo de silicio, para después pulir las muestras con pasta diamante y por último con alúmina en suspensión para dar acabado espejo la microestructura de acuerdo a la Tabla 11.

Se realizó un análisis haciendo uso de la técnica de Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), para obtener un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las zonas analizadas. En estas imágenes se realizaron mediciones del espesor de cada una de las capas presentes en los recubrimientos. Se tomaron micrografías a 2500 X y 5000 X aumentos para el análisis transversal, el equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM 6510LV presentado en la Figura 18.

**Tabla 11.** Método de preparación metalográfica I de acuerdo a la ASTM E1920-03 [47].

Superficie	Lubricante	Tamaño y tipo de abrasivo	Tiempo (s)	Fuerza (N)	Velocidad de superficie (RPM)
Papel	Agua	P180 SiC	15-25	20-30	200-300
Papel	Agua	P220 SiC	15-25	20-25	200-300
Papel	Agua	P500 SiC	15-25	20-25	200-300
Papel	Agua	P1200 SiC	15-25	20-25	200-300
Papel	Agua	P2400 SiC	15-25	20-25	200-300
Paño suave	-	3-6 $\mu\text{m}$ diamante	120-300	20-30	100-150
Paño sintético	Agua	0.04-0.06 $\mu\text{m}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	60-120	10-20	100-150

### 3.5.1 Espesor

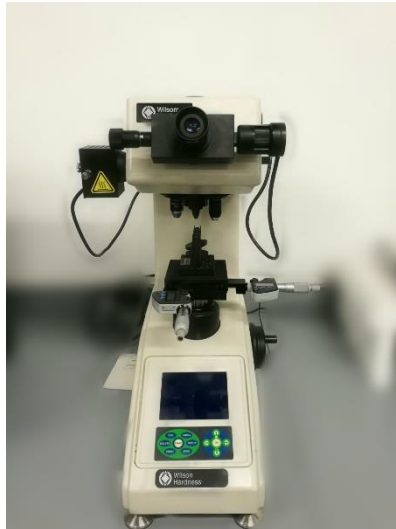
El espesor de los recubrimientos se evaluó mediante micrografías de electrones retrodispersados adquiridas a 300 X mediante MEB. El análisis se realizó con 15 mediciones sobre 5 micrografías sobre cada recubrimiento.

### 3.5.2 Contenido de porosidad

El contenido de porosidad de los recubrimientos se evaluaron utilizando un software de análisis de imagen (ImageJ), sobre micrografías de electrones retrodispersados adquiridas a 2000 X mediante MEB. El análisis se realizó evaluando 5 regiones distintas sobre cada recubrimiento.

### 3.5.3 Microdureza

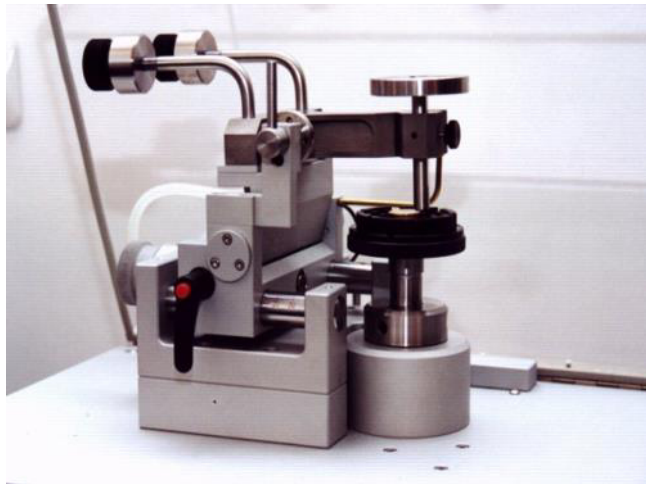
La microdureza se evaluó mediante pruebas de microdureza Vickers HV en la sección transversal del recubrimiento. Se implementó un microdurómetro Vickers Wilson 402mvd, como se puede observar en la Figura 28, con una carga de 1.96 N (200gf) por 15 segundos. El análisis se realizó con 15 mediciones sobre cada recubrimiento para cuantificar la dureza. El indentador de diamante tiene forma de pirámide, con un ángulo entre caras de 136°. Una vez obtenida la huella del mismo sobre la superficie del material, se cuantifica la dureza midiendo el promedio de las diagonales de la huella “d” medidas en  $\mu\text{m}$  y tomando en cuenta la carga F aplicada en gramo fuerza, según la expresión  $HV=1854Fd^{-2}$  (Ecuación 3).



**Figura 28.** Microdurómetro Vickers Wilson 402 mvd.

### 3.5.4 Fricción

Las mediciones de fricción se llevaron a cabo en un tribómetro CSM Instruments Pin-on-Disk 18-280 (Figura 29) empleando una carga de 5 N de acuerdo a la norma ASTM G99-94A [48]. Las muestras se ensayaron a temperatura ambiente utilizando bolas metálicas de acero inoxidable 440C de 6 mm de diámetro. El tiempo de prueba fue de 1500 segundos y la velocidad lineal fue de  $0.157 \text{ ms}^{-1}$ . Las pruebas se realizaron por triplicado para evaluar la repetibilidad de esta.



**Figura 29.** Tribómetro CSM Instruments Pin-on-Disk 18-280.

### 3.5.1 Desgaste

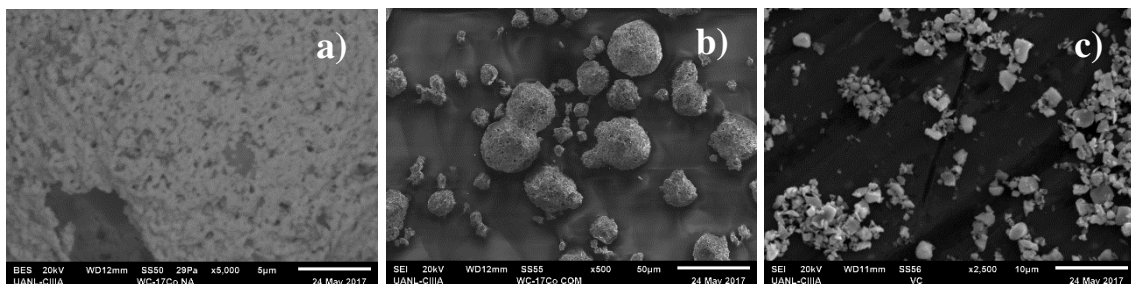
Las mediciones de desgaste se llevaron a cabo en un tribómetro CSM Instruments Pin-on-Disk 18-280, el cual se muestra en la Figura 29 empleando una carga de 5 N de acuerdo a la norma ASTM G99-94A [48]. La velocidad de desgaste se evaluó de acuerdo al modelo de Archard,  $V=kFL$  (Ecuación 4). Donde  $V$  es el volumen perdido durante el ensayo pin-on-disc medido en  $\text{mm}^3$ ,  $k$  es la velocidad de desgaste,  $F$  la carga aplicada en  $\text{N}$  y  $L$  la distancia medida en  $\text{m}$ . La velocidad de desgaste tiene unidades de  $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

#### 4.1 Caracterización de polvos y mezclas

En la presente sección se llevó a cabo la caracterización morfológica y composición de los polvos de alimentación y de las mezclas utilizadas en el rociado térmico por HVOF mediante microscopía electrónica de barrido y distribución de partículas.

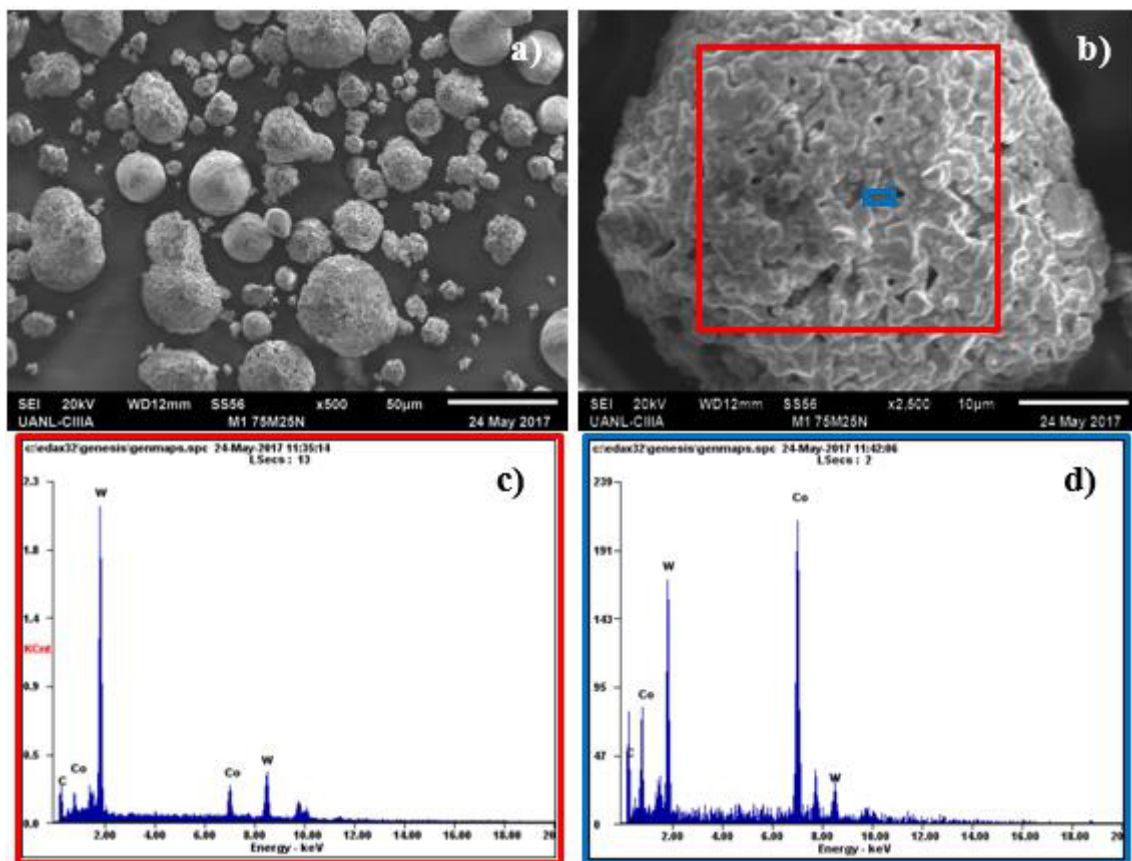
##### 4.1.1 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología y composición de los polvos de alimentación utilizados para realizar los recubrimientos se puede observar en las micrografías de electrones secundarios obtenidas mediante MEB en la Figura 30. Los polvos de WC-17Co nanoestructurado muestran partículas esféricas como se muestra en la Figura 30 a), donde se aprecian los cristales de carburo de tungsteno nanoestructurados de color blanco, mientras que el polvo de WC-17Co microestructurado presenta formas cuasiesféricas con aglomeraciones de partículas pequeñas como se muestra en la Figura 30 b). El polvo de VC presenta partículas de microestructura fina, tamaño de grano pequeño y no uniforme, con cambios de sección irregulares el cual se muestra en la Figura 30 c).



**Figura 30.** Morfología de los polvos de alimentación evaluada en micrografías de electrones secundarios. a) Polvo WC-17Co nanoestructurado, b) Polvo WC-17Co microestructurado, y c) Polvo VC.

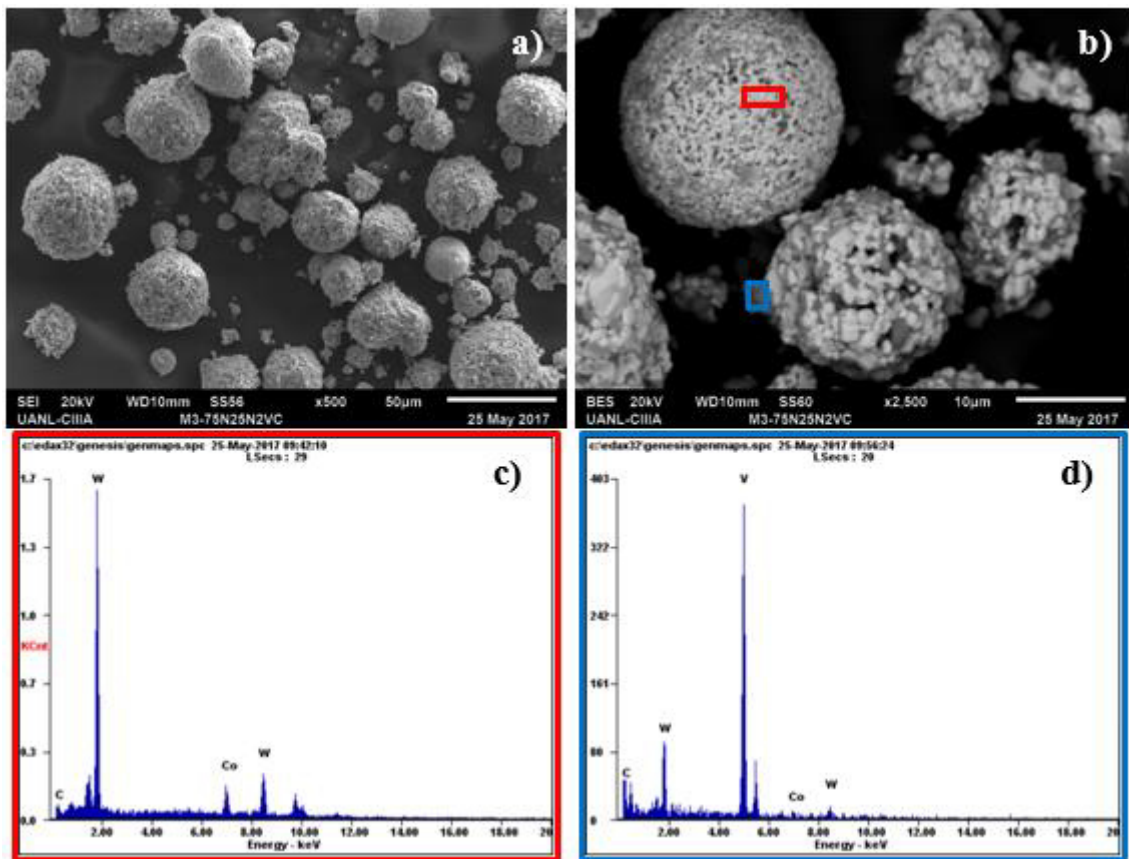
La Figura 31 muestra la morfología y composición de la mezcla M1 utilizada para realizar los recubrimientos. En la Figura 31 a) en la micrografía se muestra la distribución de partículas microestructuradas (forma irregular y partículas aglomeradas) y nanoestructuradas (forma esférica) de WC-17 Co de la mezcla M1 (75 % micro + 25 % nano), En la Figura 31 b) se muestran partículas de WC-17Co microestructurado, donde se aprecia la superficie irregular de las partículas. La Figura 31 c) muestra de rojo el análisis mediante EDS el cual permitió localizar la presencia de los elementos W, C y Co en las partículas. De azul en la Figura 31 d) se observa la presencia de Co. El mismo comportamiento se presenta en la mezcla M2 (50 % micro + 50 % nano), la cual solo contienen mezcla de partículas microestructuradas y nanoestructuradas.



**Figura 31.** Micrografías de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M1 (75 % micro + 25 % nano).

La morfología y composición de la mezcla M3 (75 % micro + 25 % nano + 2 % VC) y M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 % VC), utilizada para realizar los recubrimientos se puede observar en las micrografías obtenidas mediante MEB en la Figura 32 y Figura 33. En la Figura 32 a) y Figura 33 a) se muestra las micrografías donde se aprecia la distribución de partículas microestructuradas (forma irregular y partículas aglomeradas) y nanoestructuradas (forma esférica) de WC-17Co con satélites de VC presentes.

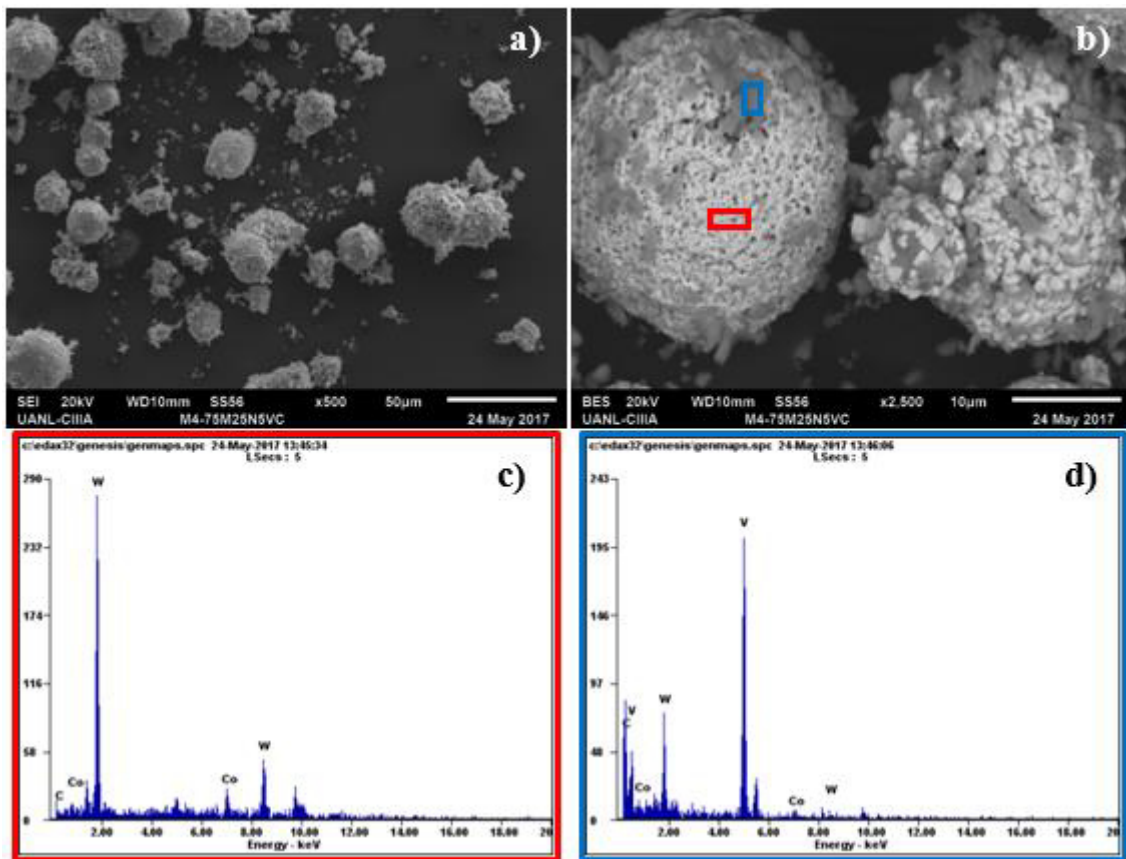




**Figura 32.** Micrográficas de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M3 (75 % micro + 25 % nano + 2 VC).

En la Figura 32 b) y Figura 33 b) se muestran partículas de WC-17Co. La partícula esférica proviene del polvo nanoestructurado y la partícula irregular del polvo microestructurado. Alrededor de las partículas se muestra la presencia VC, el cual se adhirió en los huecos de las partículas. El análisis mediante EDS permitió localizar la presencia de W, C, Co y V. La Figura 32 c) y Figura 33 c) de rojo muestra la presencia de W, C y Co en las partículas y de azul en la Figura 32 d) y Figura 33 d) se observa la presencia de V el cual se adhirió en los huecos de las partículas.

Un comportamiento similar es presentado en las mezclas M5 (50 % micro + 50 % nano + 2 % VC) y M6 (50 % micro + 50 % nano + 5 % VC), solo variando la concentración de partículas de VC adheridas en las partículas de WC.

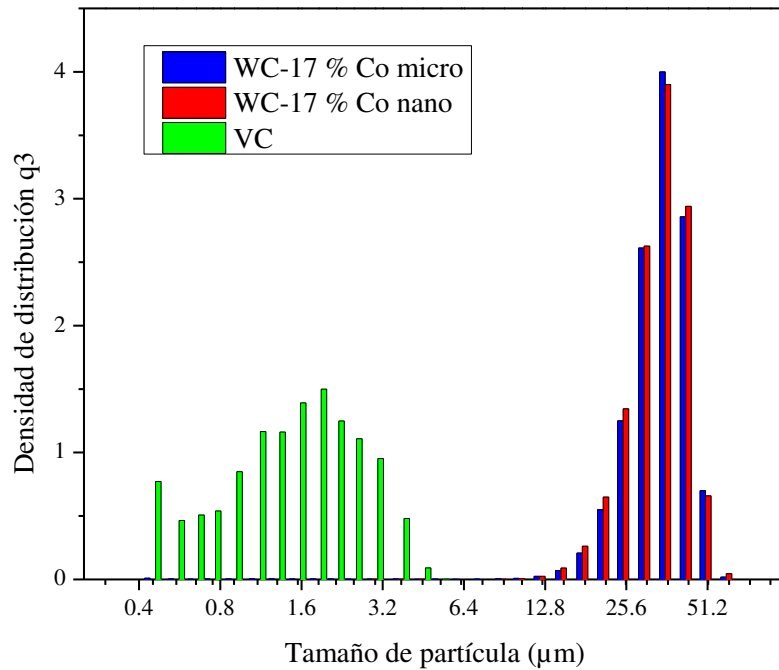


**Figura 33.** Micrografías de electrones secundarios y análisis EDS de la mezcla M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC).

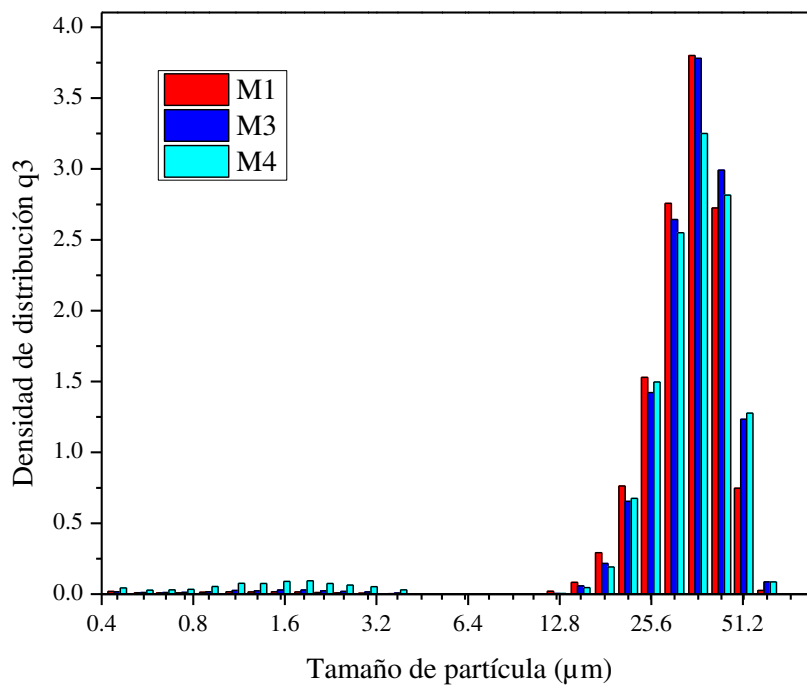
#### 4.1.2 Distribución de partículas

Como se puede observar en la Figura 34 los polvos presentaron una densidad de distribución normal, donde la distribución de partícula de los polvos de alimentación concuerda con los tamaños de partículas establecidos en las fichas técnicas. Las medias de tamaño de partícula se observan en la Tabla 12. Los polvos WC-17Co micro y nano presentaron una densidad de distribución de tamaño de partículas similar, mientras que el polvo de VC presentó una distribución distinta como era de esperar, por su menor tamaño de partícula.

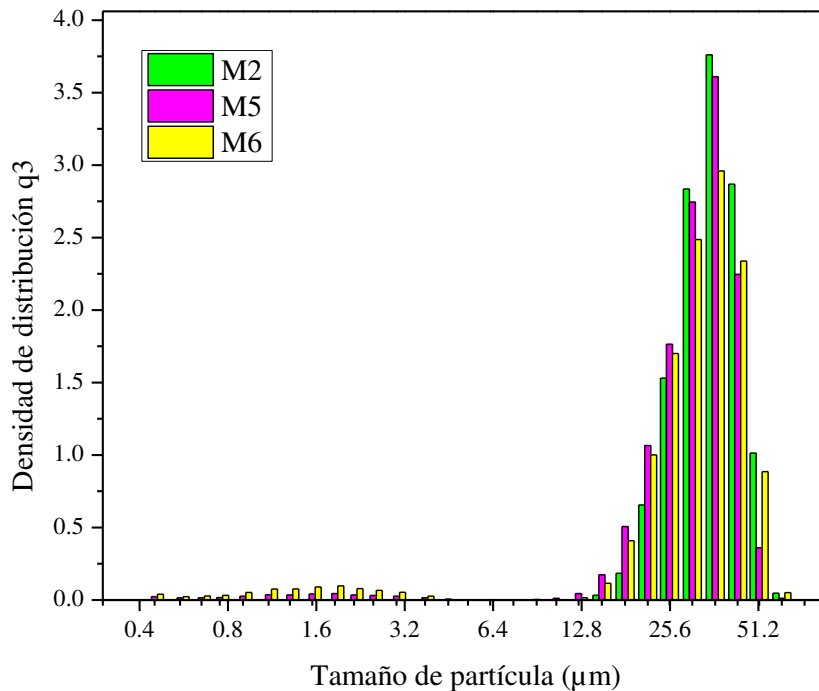
La distribución partículas de las mezclas utilizadas se observan en la Figura 35 y Figura 36. Todas las mezclas presentaron una densidad de distribución normal, donde se observa que en la mezcla M3, M4, M5 y M6 se presentan partículas de entre 0.5 a 2  $\mu\text{m}$ , esto debido a la presencia de VC en las mezclas. La media de las partículas de las mezclas se observa en la Tabla 12.



**Figura 34.** Densidad de distribución de partículas de polvos de WC-17Co micro, nano y VC.



**Figura 35.** Densidad de distribución de partículas mezclas M1 (75 % micro + 25 % nano), M3 (75 % micro + 25 % nano + 2% VC) y M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 % VC).



**Figura 36.** Densidad de distribución de partículas mezclas M2 (50 % micro + 50 % nano), M5 (50 % micro + 50 % nano + 2% VC) y M6 (50 % micro + 50 % nano + 5 % VC).

**Tabla 12.** Media de tamaño de partícula de polvos de alimentación medido mediante difracción de láser.

Polvo/mezcla	Tamaño de partícula
WC-17Co micro	32.60 +/- 0.52 µm
WC-17Co nano	32.40 +/- 2.22 µm
VC	1.42 +/- 0.01 µm
M1 (75 % micro + 25 % nano)	31.85 +/- 0.33 µm
M2 (50 % micro + 50 % nano)	32.45 +/- 0.46 µm
M3 (75 % micro + 25 % nano + 2% VC)	32.78 +/- 0.76 µm
M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 % VC)	32.09 +/- 0.35 µm
M5 (50 % micro + 50 % nano + 2% VC)	30.10 +/- 0.88 µm
M6 (50 % micro + 50 % nano + 5 % VC)	30.28 +/- 0.76 µm

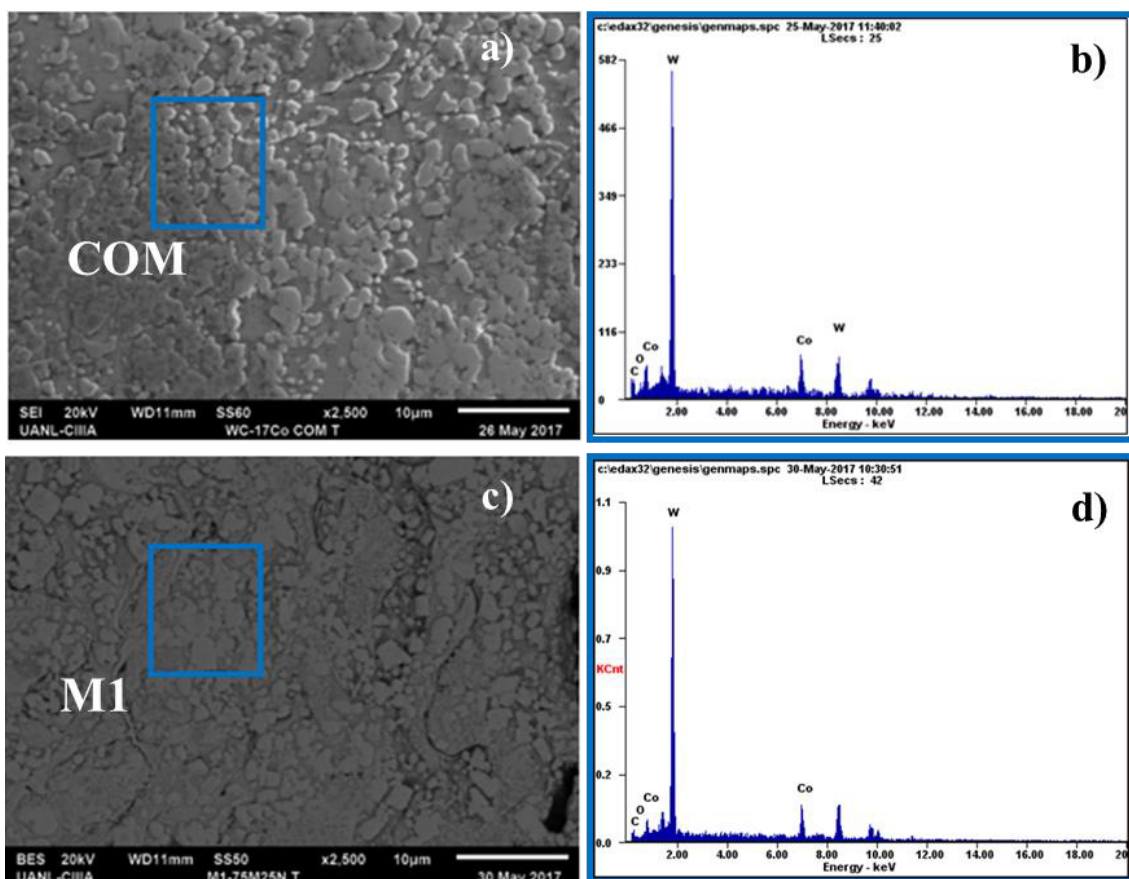
## 4.2 Caracterización de recubrimientos

En la presente sección se llevó a cabo la caracterización morfológica y mecánica de los recubrimientos depositados por HVOF mediante MEB, ensayos de dureza, análisis de imagen, tribología y un análisis estadístico de acuerdo a la matriz de experimentos propuesta, donde se presentan los parámetros para fabricar recubrimientos con mayor dureza, menor porosidad, menor coeficiente de fricción y menor velocidad de desgaste.

#### 4.2.1 Análisis transversal mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

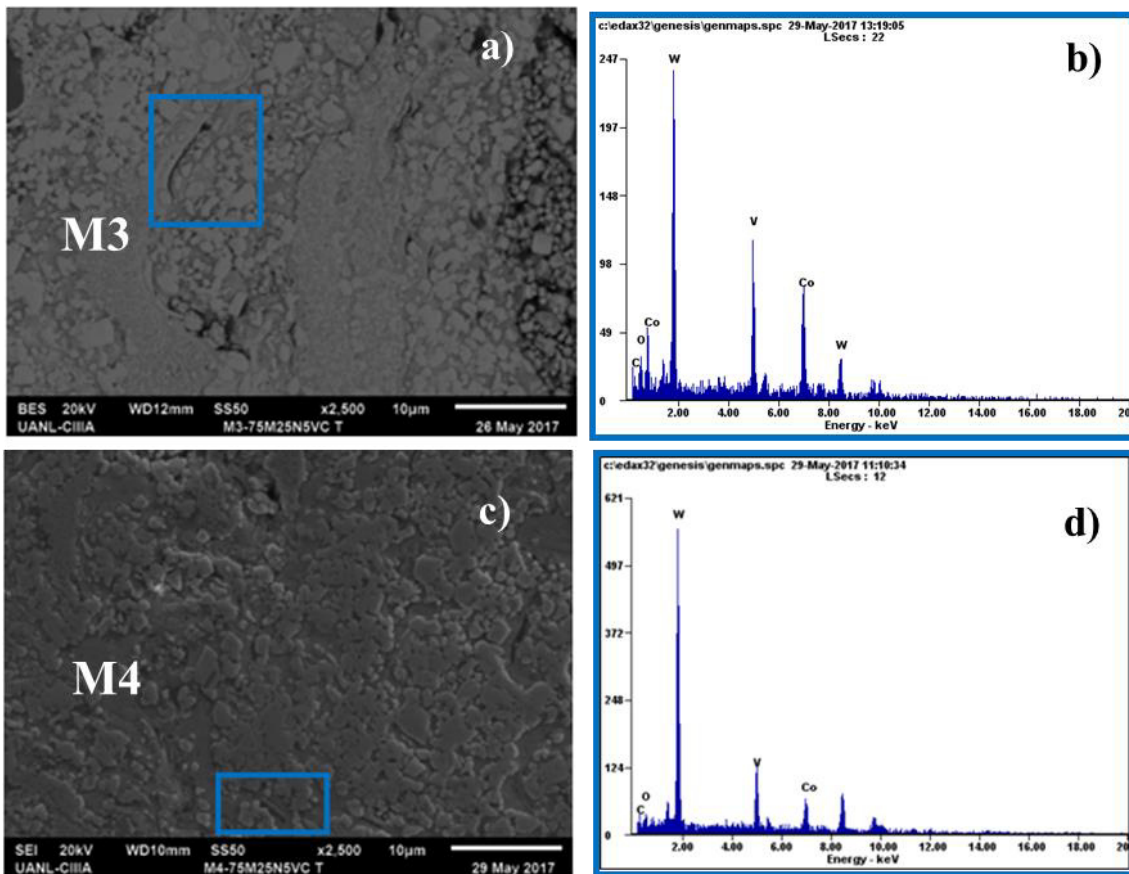
En este apartado se muestran las micrográficas de la sección transversal de los recubrimientos analizados con el propósito de comparar las características presentes en los 11 recubrimientos fabricados.

En la Figura 37 se presentan las micrográficas de la sección transversal de los recubrimientos COM y M1 depositados por rociado térmico HVOF a 2500 X. Todos los recubrimientos mostraron ser homogéneos y ausencia de grietas. Para los recubrimientos M1, y COM mostrados en la Figura 37 a) y c) el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X presentó los elementos W, Co, C y O en la zona del recubrimiento (Figura 37 b) y d)). En los recubrimientos M1 y COM sin adiciones de VC se puede apreciar la matriz metálica de Co alrededor de las partículas de WC que actúan como refuerzo en el recubrimiento.



**Figura 37.** Micrográficas mediante MEB y análisis EDS de los recubrimientos COM (100 % micro) a), b). M1 (75 % micro + 25 % nano) c), d).

Se puede observar que las adiciones de VC en el recubrimiento se presentan en las regiones más oscuras como se muestra en los recubrimientos M3 y M4 en la Figura 39 a) y b) respectivamente. Se encontró la presencia de los elementos V, W, Co, C y O (Figura 38 b) y c) de acuerdo a lo establecido en el diseño experimental propuesto. En los recubrimientos M3 y M4 se muestra un ligero aumento en la porosidad del recubrimiento, sin embargo no es significativa dado la magnitud de esta. Un comportamiento similar al recubrimiento M1 es presentado por M2. Para los recubrimientos M5 y M6, los cuales muestran presencia de VC en el recubrimiento se presenta el mismo comportamiento que los recubrimientos M3 y M4.



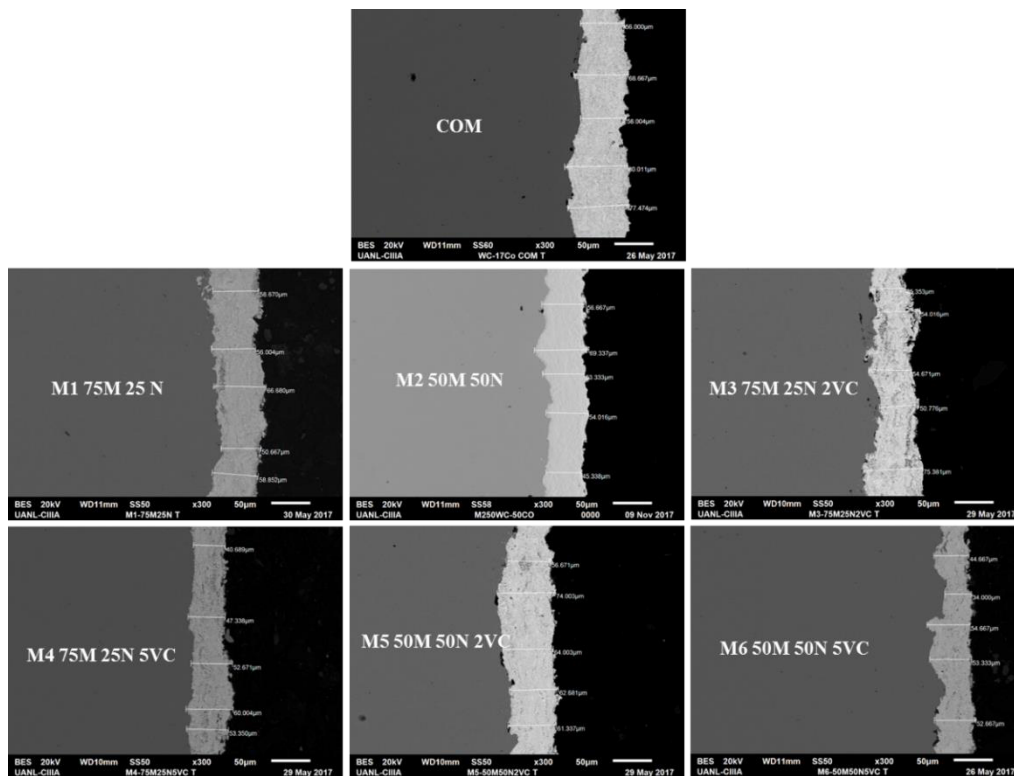
**Figura 38.** Micrografías mediante MEB y análisis EDS de los recubrimientos M3 (75 % micro + 25 % nano + 2 VC) a), b). M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC) c), d).

#### 4.2.2 Espesor

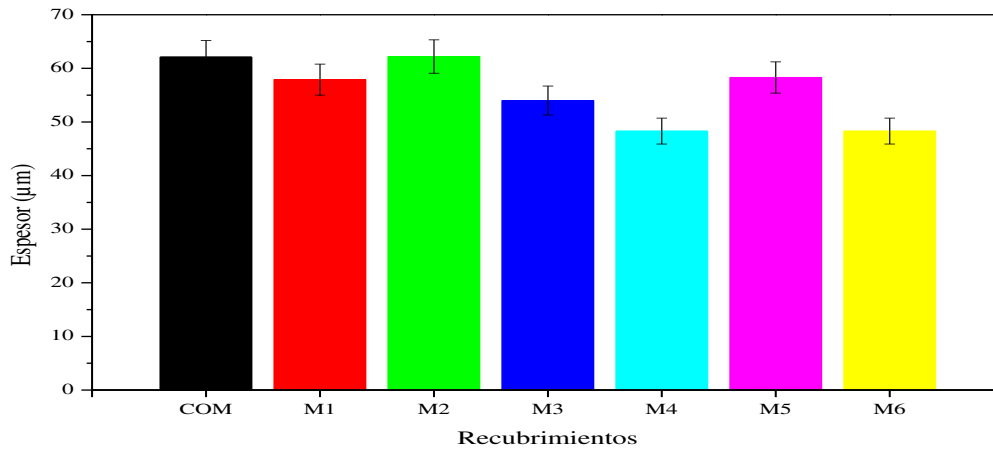
Por la técnica de microscopía electrónica de barrido, se determinó el espesor de los recubrimientos. En la Figura 39 se muestra las mediciones del espesor de los recubrimientos de las distintas mezclas. La Figura 40 presenta la gráfica de los espesores

obtenida de los datos de MEB de acuerdo a los recubrimientos propuestos en la matriz experimental, donde se tienen múltiples variaciones en los espesores medidos, debido al tamaño de partícula y las adiciones de VC implementadas. El tamaño de partícula de VC fue el factor que influyó en el espesor de los recubrimientos, dado que la fluidez durante el rociado térmico HVOF disminuye con las adiciones de partículas más pequeñas, presentando espesores menores[49].

El recubrimiento con mayor espesor fue COM, el cual no tiene contenido de VC ni partículas nanoestructuradas. El recubrimiento con menor espesor fueron M4 y M6, el cual se obtuvo con contenido de 5 % de VC. Los espesores de todos los recubrimientos se encuentran dentro de los límites permitidos en la industria FEO (fabricantes de equipamiento original), para procesar componentes o reconstrucción de piezas gastadas [50].



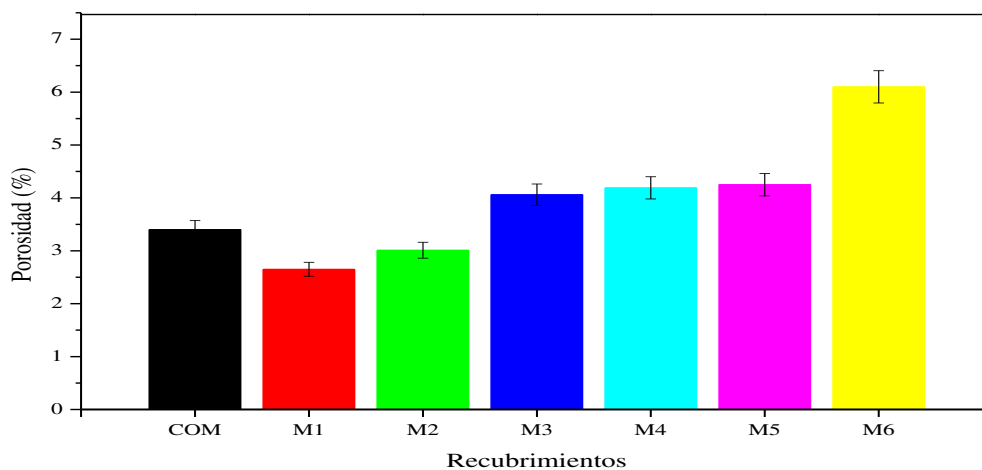
**Figura 39.** Medición de espesores de los recubrimientos mediante MEB en sección transversal.



**Figura 40.** Espesores de recubrimientos obtenidos por MEB en sección transversal de acuerdo a la matriz experimental Central compuesta. (Valor promedio de 10 mediciones).

#### 4.2.3 Contenido de porosidad

La Figura 41 muestra la porosidad presente en los recubrimientos. La porosidad de los recubrimientos se ve directamente relacionada con la dureza, dado que los recubrimientos con menor porosidad resultaron en los recubrimientos con mayor dureza, y así mismo los recubrimientos con mayor porosidad resultaron en los recubrimientos con menor dureza. Los valores de porosidad obtenidos son consistentes con los reportados por Nahvi et al. [51] en recubrimientos de WC (1.8 %) y por Luyckx et al. [52] en recubrimientos de WC-Co-VC presentando valores de  $6.3 \pm 1.8$  %.

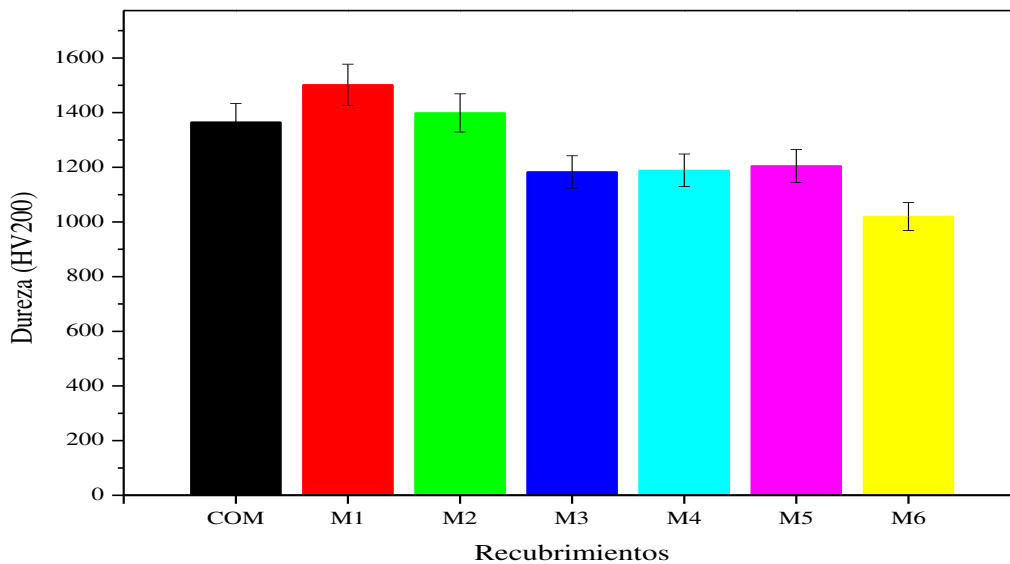


**Figura 41.** Porosidad presente en recubrimientos medidos mediante análisis de imagen sobre imágenes MEB a 300 X de acuerdo a la matriz experimental Central compuesta. (Valor promedio de 10 mediciones).



#### 4.2.4 Microdureza

La Figura 42 muestra la microdureza de los recubrimientos, donde COM (1365 HV), M1 (1502 HV) y M2 (1399 HV) mostraron la mayor dureza. Estas propiedades mecánicas superiores pueden atribuirse a la estructura bimodal del carburo de tungsteno WC que proporciona una cantidad equilibrada de partículas micrométricas y nanométricas de WC. Las adiciones de VC no incrementaron la dureza de los recubrimientos, sin embargo se obtuvieron recubrimientos duros lo cual permite evaluar la presencia de VC en otras propiedades mecánicas. Las durezas observadas son consistentes con las reportadas por diversos autores sobre recubrimientos de WC aplicados por HVOF siendo de entre 1032-1249 HV para recubrimientos de WC-17 % Co [53], [54], y de entre 1047-1565 HV para recubrimientos base WC-Co-Cr [53]-[56]. La disminución de la dureza en recubrimientos de WC-Co-VC concuerda con lo encontrado por Machio et al. [26], lo cual se atribuye a la mayor porosidad presente en el recubrimiento, como se aprecia en la Figura 41 y Figura 42, donde a mayor porosidad se presenta una menor dureza.



**Figura 42.** Dureza presente en recubrimientos sobre sección transversal de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.

#### 4.2.5 Fricción

Se evaluaron las características tribológicas de los recubrimientos utilizando diversas composiciones de polvo micro y nano, donde se varía la concentración de VC. La Figura 43 muestra el promedio del coeficiente de fricción y distancia de desplazamiento.

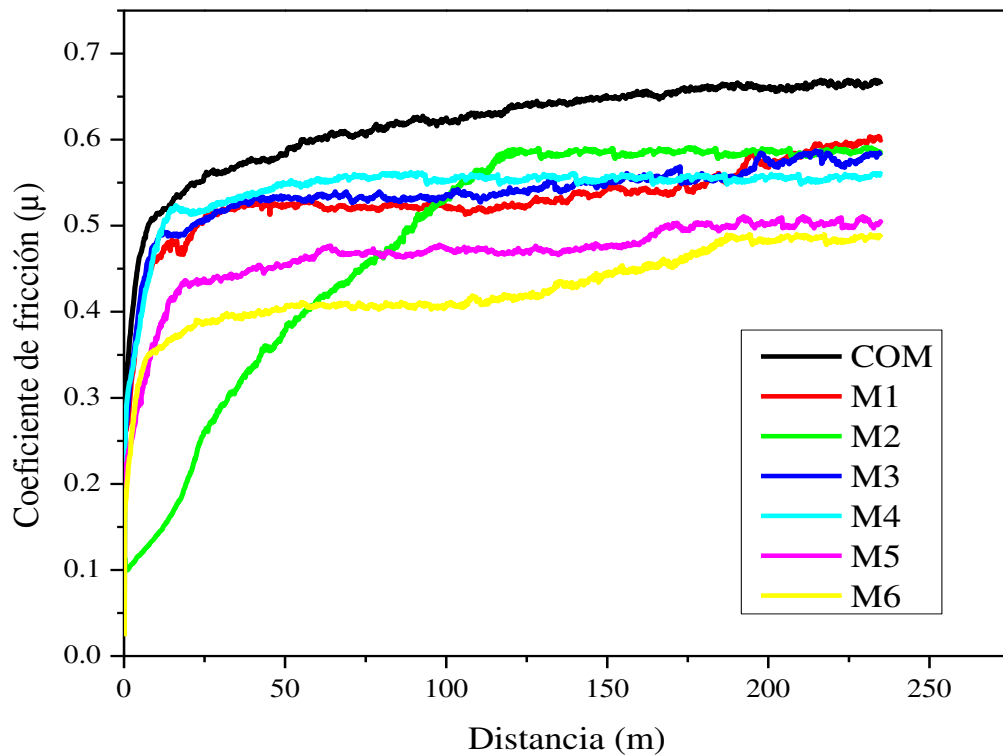
Cuando se alcanzó el estado estacionario en el coeficiente de fricción, el recubrimiento COM mostró el mayor coeficiente de fricción ( $\mu \approx 0.664$ ) el cual no cuenta con adiciones de VC ni partículas nanoestructuradas de WC-17Co. Mientras que los recubrimientos con adiciones de VC mostraron menores niveles de desgaste siendo M6 el que presentó menor coeficiente de fricción ( $\mu \approx 0.489$ ) el cual se fabricó con adiciones del 5% de VC y con 50% de partículas nanoestructuradas. El mismo comportamiento es descrito por Korangliani et al. [55] con valores del coeficiente de fricción de entre 0.37-0.40 siendo consistentes sobre recubrimientos de WC-Co aplicados por HVOF. Diversos autores [57]-[59] estudiaron el coeficientes de fricción en recubrimientos de WC-10Co-4Cr obteniendo valores entre 0.44 y 0.45, los cuales son actualmente utilizados como remplazo para el cromado electrolítico en distintos componentes de aeronaves, como el vástago del tren de aterrizaje y ejes de turbina, por la alta dureza y bajo coeficiente de fricción que presenta, además que tiene menor impacto ambiental que el cromado electrolítico, por lo que los recubrimientos con adiciones de 5% VC cuenta con las características necesarias para ser una alternativa al cromado electrolítico.

El comportamiento presente en el que se relaciona el aumento de porosidad con la disminución del coeficiente de fricción ha sido evaluado con algunos autores [60] en recubrimientos aplicados por HVOF.

La resistencia a la fricción de los recubrimientos de WC-Co puede explicarse por la cantidad limitada de desechos eliminados durante las pruebas de desgaste por deslizamiento, dado que los recubrimientos de WC-Co con adiciones de partículas nanométricas contienen una fracción de volumen baja de cobalto. Por lo tanto, este trabajo muestra que una combinación de partículas microestructuradas, nanoestructuradas y adiciones de VC es beneficiosa para mejorar la resistencia al desgaste de los recubrimientos.

La resistencia a la fricción depende en gran medida de la suavidad de la superficie de recubrimiento [61], [62], la cual mejora si el tamaño de los granos disminuye. Desde este punto de vista, el refinamiento de la microestructura del recubrimiento mediante el rociado térmico HVOF tiene gran influencia en sus propiedades de desgaste.

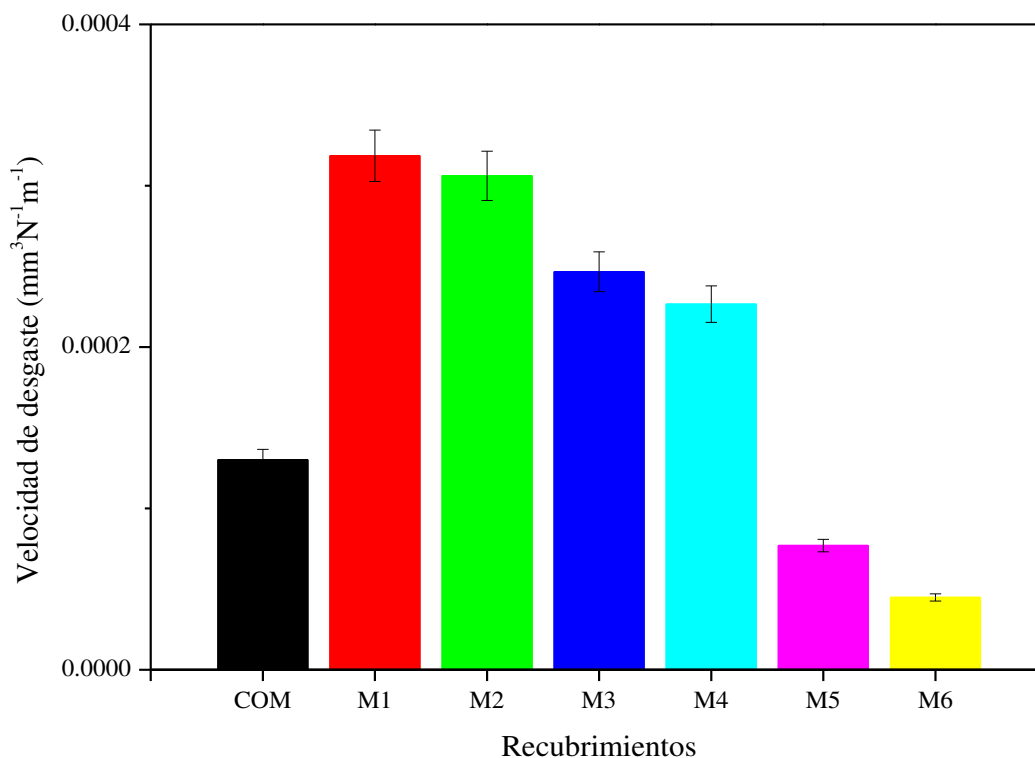
Estos resultados indican indirectamente que la resistencia al desgaste es un mecanismo complicado y depende no sólo de la dureza, sino también del estado de la superficie de recubrimiento y de su microestructura interna. Específicamente se encontró que el refinamiento de la microestructura a dimensiones nanométricas y las adiciones de VC influye favorablemente en la resistencia a la fricción.



**Figura 43.** Coeficiente de fricción presente en recubrimientos medidos de acuerdo a la sección 3.5.3 acorde a la matriz experimental Central compuesta.

#### 4.2.6 Desgaste

La Figura 44 muestra la velocidad de desgaste de los recubrimientos depositados mediante rociado térmico después de aplicar la prueba pin-on-disc. Los recubrimientos presentaron un rango de velocidades de desgaste de entre  $4.479 \text{ E-}5$  y  $3.1858 \text{ E-}4 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , los cuales se encuentran dentro del rango de los reportados por diversos autores de entre  $1.0\text{E-}5 - 1.0 \text{ E-}6 \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$  [58], [59] para sistemas base WC. Como se muestra en la Figura 44, el recubrimiento M6 mostró la menor velocidad de desgaste, la cual se logró con 5 % de VC y 50 % de partículas nanoestructuradas, mientras que el recubrimiento M1 presentó la mayor velocidad de desgaste, la cual se logró sin adiciones de VC y 25 % de partículas nanoestructuradas. Se presenta una tendencia donde las adiciones de VC disminuyen la velocidad de desgaste, teniendo menor velocidad de desgaste M4 comparado con M3 y M1, los cuales contienen el mismo contenido de partículas microestructuradas y nanoestructuradas pero con menor contenido de VC para M3 y ausencia de VC para M1, y de la misma forma para M6, teniendo menor velocidad de desgaste comparado con M5 y M2.



**Figura 44.** Velocidad de desgaste presente en recubrimientos sobre la superficie del material de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.

Mediante microscopía electrónica de barrido se analizó la morfología superficial de los recubrimientos depositados por rociado térmico HVOF después de realizar la prueba pin-on-disc, para evaluar los fenómenos ocurridos después del experimento.

En la Figura 45 se muestran una micrografía del recubrimiento COM depositado mediante HVOF después de haberse realizado las pruebas de desgaste, donde el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X presentó para el recubrimiento COM de azul W, Co, C y O en la zona del recubrimiento como se muestra en la Figura 45 b) y de rojo presencia de Fe, Cr, W, O, Co, como se muestra en la Figura 45 c).

En la Figura 46 se muestra la micrografía del recubrimiento M1 posterior a las pruebas de desgaste, donde el análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X mostró de azul los elementos W, Co, C y O en la zona del recubrimiento como se muestra en la Figura 46 b) y de rojo presencia de Fe, Cr, W, O, Co, como se muestra en la Figura 46 c). El mismo comportamiento se presenta para el recubrimiento M2.

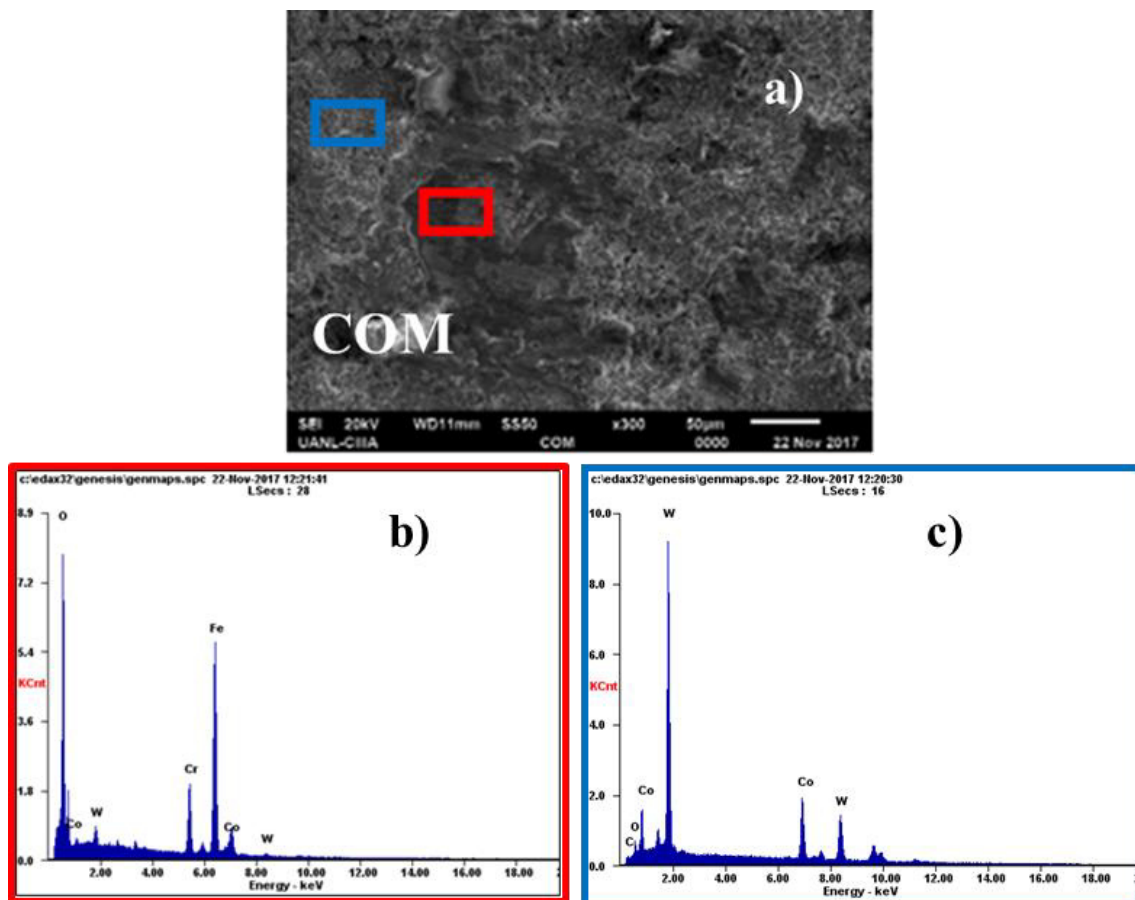
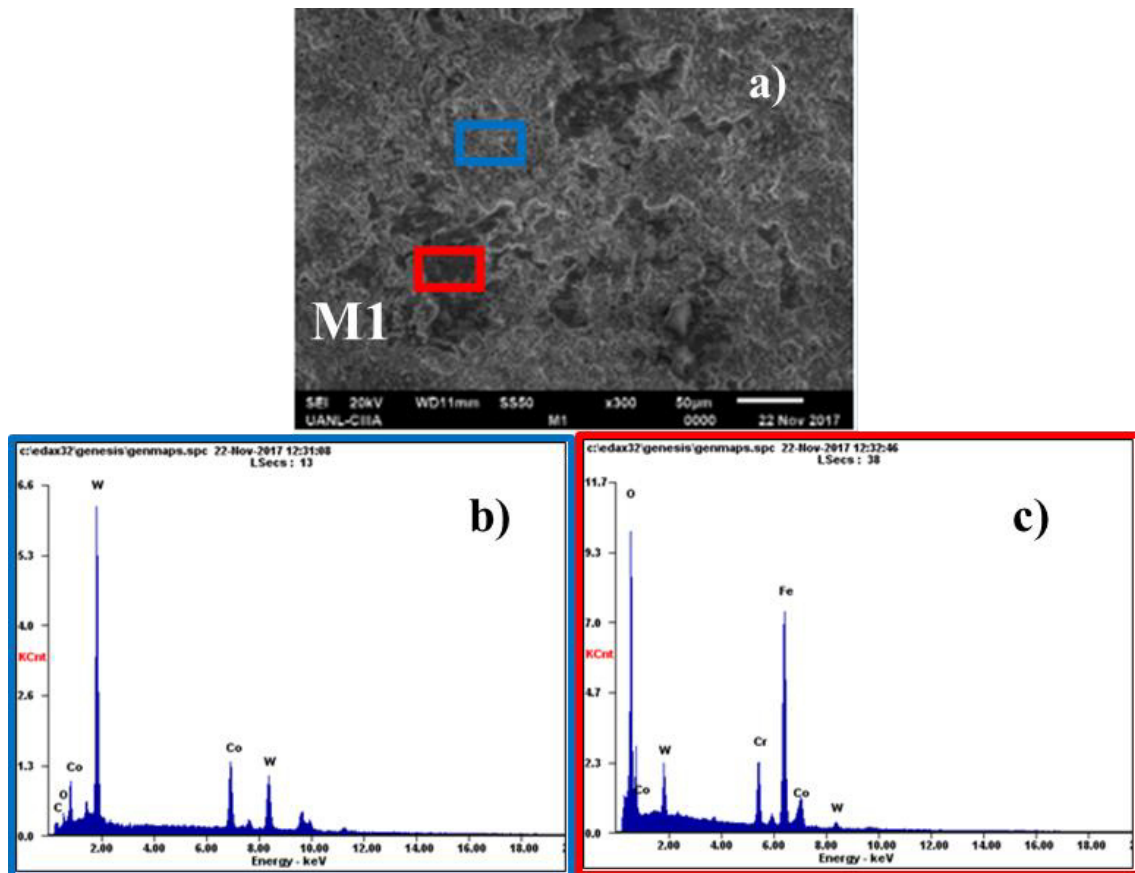


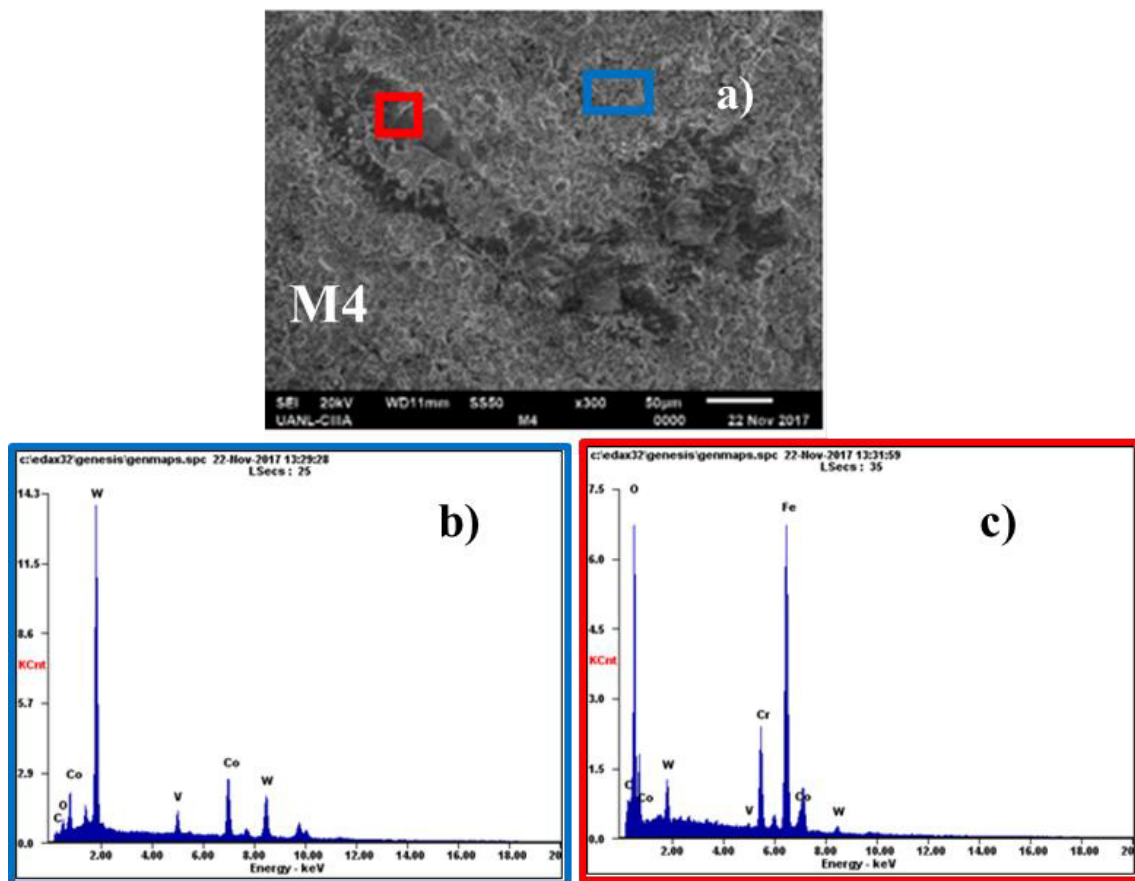
Figura 45. Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento COM (100 % micro).

El recubrimiento M4 es mostrado en la Figura 47 a), el cual presenta adiciones de VC. La presencia de este elemento se muestra en el recubrimiento en un recuadro azul, como se observa en la Figura 47 b). Mientras que en la zona dentro del recuadro rojo, se observa la misma tendencia que en los otros recubrimientos, mostrando en la Figura 47 c) la presencia de Fe, Cr, W, O, Co. El mismo comportamiento se presenta en los recubrimientos M3, M5 y M6, los cuales solo varían en el contenido de partículas microestructuradas, nanoestructuradas y de carburo de Vanadio.

Los elementos Fe y Cr presentes en la región roja son residuos del pin utilizado, los cuales se incrustaron en el recubrimiento, esto debido a la alta dureza de los recubrimientos depositados por HVOF. Como se muestra en la Figura 47 c) en el recubrimiento M4, la zona desgastada no contiene vanadio, lo que puede indicar que durante el desgaste las partículas de carburo de vanadio se pudieron desprender antes que las de carburo de tungsteno, lo cual de acuerdo al comportamiento presentado en el coeficiente de fricción, afectó positivamente disminuyendo el coeficiente de fricción.



**Figura 46.** Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento M1 (75 % micro + 25 % nano)



**Figura 47.** Micrografías mediante MEB y análisis EDS del recubrimiento M4 (75 % micro + 25 % nano + 5 VC) g).

#### 4.3 Análisis estadístico de la matriz de experimentos central compuesto del proceso de HVOF

La Tabla 13 muestra la recopilación de la matriz de experimentos central compuesta con las variables de respuesta a evaluar.

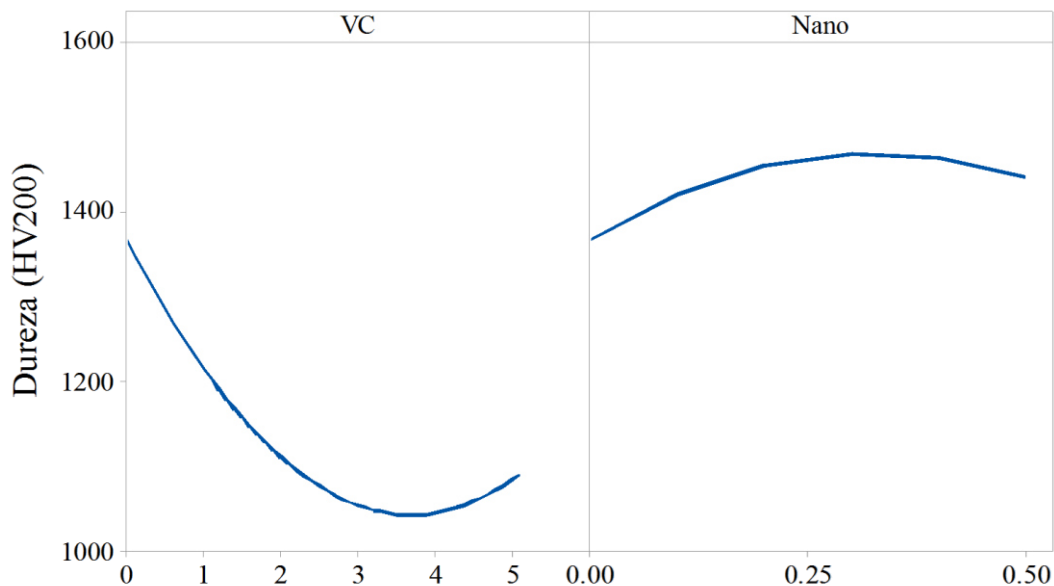
La Figura 48, Figura 49 y Figura 50 muestran los principales efectos de cada parámetro probado en las variables de respuesta. Estos valores se calculan promediando los resultados de las variables de respuesta que se mueven del valor alto al valor bajo de cada variable, independientemente del nivel de la otra variable [62]. Al centrarse en la dureza, la concentración de partículas nanoestructuradas es el parámetro que tiene la mayor influencia en esta respuesta (Figura 48). Por el contrario en cuanto coeficiente de fricción y velocidad de desgaste, el contenido VC y la concentración de partículas

nanoestructuradas fue determinante para esta condición como se muestra en la Figura 49 y Figura 50.

El objetivo principal de este trabajo es correlacionar los contenidos de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas, con las variables de respuesta para determinar la combinación de factores para realizar recubrimientos óptimos.

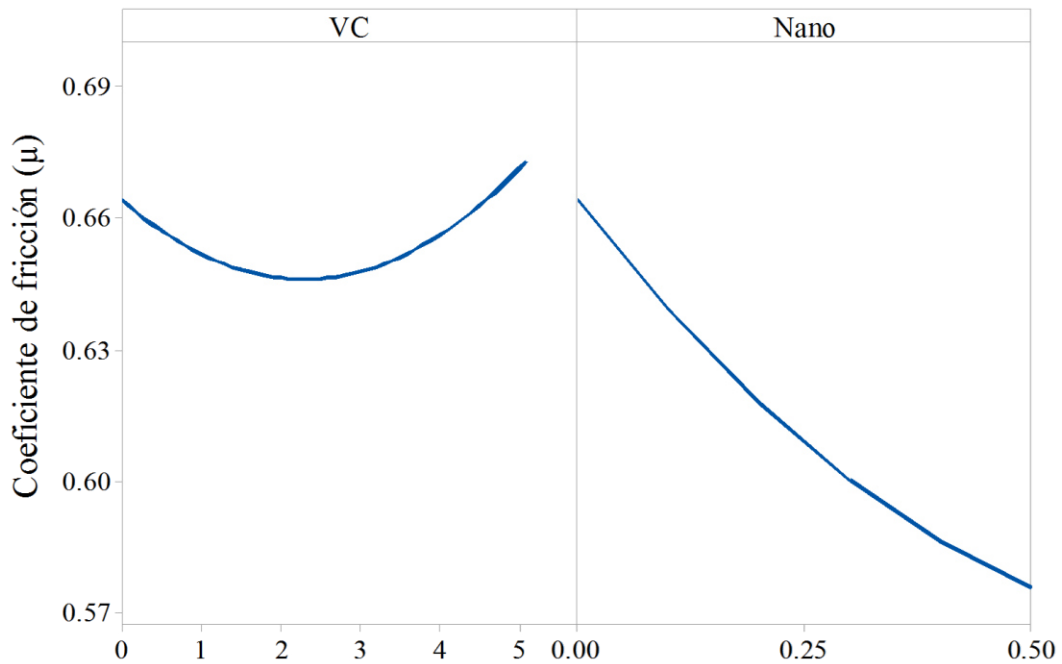
**Tabla 13.** Resultados de la matriz de experimentos central compuesta.

Recubrimiento	Contenido de VC (%)	Contenido de partículas nanoestructuradas (%)	Dureza (HV <sub>200</sub> )	Coefficiente de fricción (μ)	Velocidad de desgaste (k) E-3
COM	0	0	1365.66	0.66443	0.130132
M2	0	50	1399.00	0.58493	0.306138
M6	5	50	1020.15	0.48817	0.044793
M1	0	25	1502.60	0.60015	0.318580
M4	5	25	1151.64	0.55960	0.226596
M5	2	50	1205.80	0.50352	0.077019
M3	2	25	1183.16	0.58915	0.185014
M3	2	25	1264.00	0.58671	0.215849
M3	2	25	1206.00	0.57494	0.200432
M3	2	25	1067.00	0.55707	0.231267
M3	2	25	1140.00	0.56098	0.246685

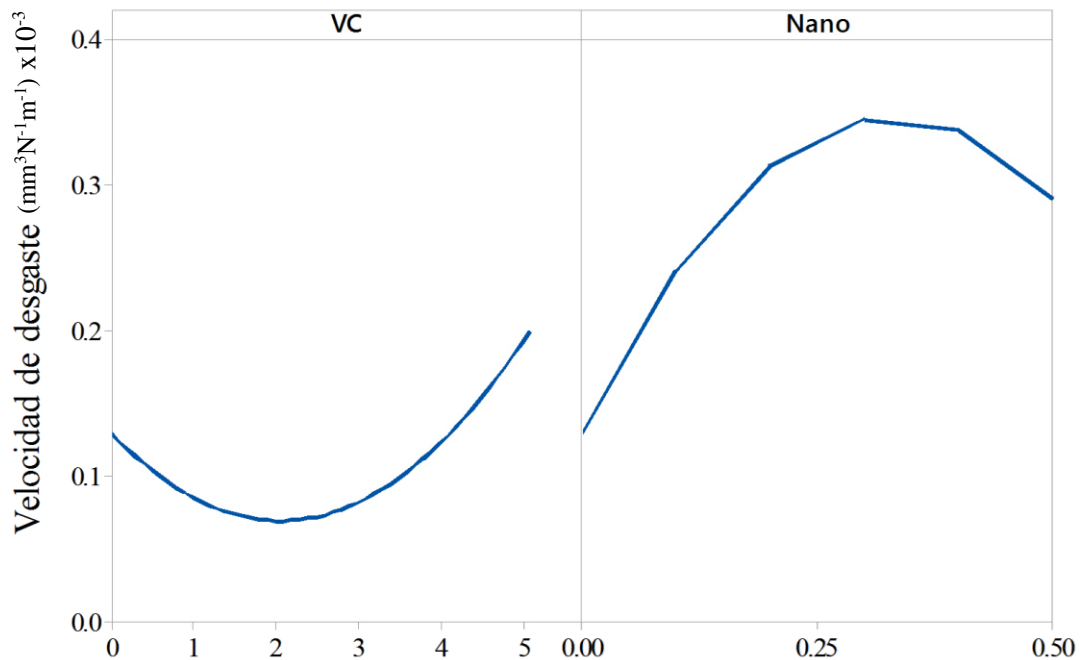


**Figura 48.** Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la dureza de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.





**Figura 49.** Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.



**Figura 50.** Efecto del contenido de VC y la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la velocidad de desgaste ( $k$ ) de los recubrimientos, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.

Las ecuaciones obtenidas de acuerdo a la regresión en función de la concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) y contenido de VC se indican a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Dureza (HV200)} &= 1365.7 - 175.4 \text{ VC} + 631 \text{ Nano} + 23.74 \text{ VC}^2 && \text{(Ecuación 5)} \\ &- 970 \text{ Nano}^2 - 44 \text{ VC} * \text{Nano} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Desgaste (k)} &= (0.1301 - 0.0583 \text{ VC} + 1.313 \text{ Nano} + 0.01413 \text{ VC}^2 && \text{(Ecuación 6)} \\ &- 1.984 \text{ Nano}^2 \\ &- 0.1271 \text{ VC} * \text{Nano}) \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fricción (\mu)} &= 0.6644 - 0.0158 \text{ VC} - 0.268 \text{ Nano} + 0.00344 \text{ VC}^2 && \text{(Ecuación 7)} \\ &+ 0.183 \text{ Nano}^2 \\ &- 0.0403 \text{ VC} * \text{Nano} \end{aligned}$$

El análisis de varianzas ANOVA para la dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste se muestran de la Tabla 14 a la Tabla 16. Se obtuvo un buen ajuste y valores de p por debajo de 0,05, lo que implica que las relaciones empíricas son satisfactorias [63]. Las estadísticas de los modelos cuadráticos muestran altos valores de coeficiente determinante ( $R^2$ ) y  $R^2$  ajustada (cerca de 1), como se muestra en la

Tabla 17. La fiabilidad del ajuste, para cada variable de respuesta, se muestra de la Figura 51 a la Figura 53.

**Tabla 14.** Resultados de análisis de varianza para dureza.

Fuente	Suma de cuadrados	Media cuadrada	Valor F	Valor p
Modelo	178935	35787.0	5.66	0.040 Significativo
VC	38348	38348.0	6.06	0.057
Nano	4528	4528.3	0.72	0.436
VC <sup>2</sup>	41530	41529.9	6.56	0.051
Nano <sup>2</sup>	3225	3225.4	0.51	0.507
VC * Nano	754	753.6	0.12	0.744
Error	31641	6328.3		
Falta de ajuste	9848	9847.9	1.81	0.250 No significativo
Error puro	21794	5448.4		

**Tabla 15.** Resultados de análisis de varianza coeficiente de fricción ( $\mu$ ).

Fuente	Suma de cuadrados	Media cuadrada	Valor F	Valor p
Modelo	0.020871	0.004174	15.80	0.004 Significativo
VC	0.000311	0.000311	1.18	0.327
Nano	0.000817	0.000817	3.09	0.139
VC <sup>2</sup>	0.000870	0.000870	3.30	0.129
Nano <sup>2</sup>	0.000115	0.000115	0.44	0.538
VC * Nano	0.000647	0.000647	2.45	0.178
Error	0.001321	0.000264		
Falta de ajuste	0.000473	0.000473	2.23	0.210 No significativo
Error puro	0.000848	0.000212		

Como los valores predichos por el modelo y los valores medidos para todas las variables de respuesta caen aproximadamente en línea recta, esto indica que los errores siguen una distribución normal y confirma la validez del modelo de regresión [63].

La Figura 54, Figura 55 y Figura 56 muestran las gráficas de superficie del modelo de ajuste cuadrático de cada variable de respuesta (dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste) en función del contenido de VC y de la concentración de partículas nanoestructuradas.

Como paso final se predijo una estimación de los ajustes óptimos así como el punto de respuesta óptimo la cual se muestra en la Figura 57.

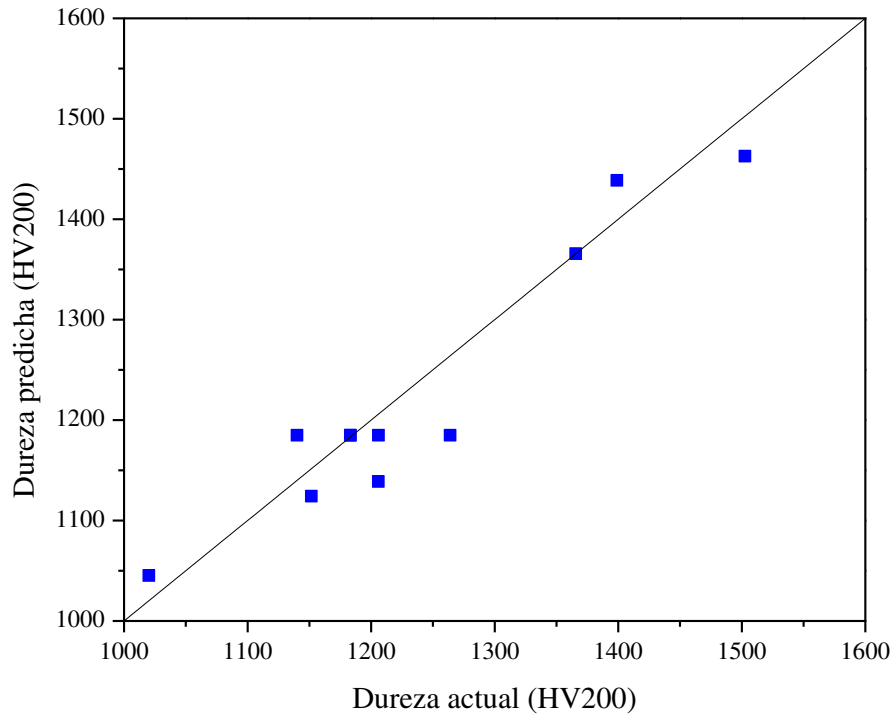
Se generó una combinación de parámetros de procesamiento que satisface los criterios seleccionados para cada variable de respuesta para determinar el punto predicho. El criterio para definir la combinación óptima de respuestas fue minimizar velocidad de desgaste, el coeficiente de fricción y maximizar la dureza. La combinación contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas obtenida después de la optimización numérica son 1.36 % de VC y 50 % de partículas nanoestructuradas.

**Tabla 16.** Resultados de análisis de varianza para velocidad de desgaste (k).

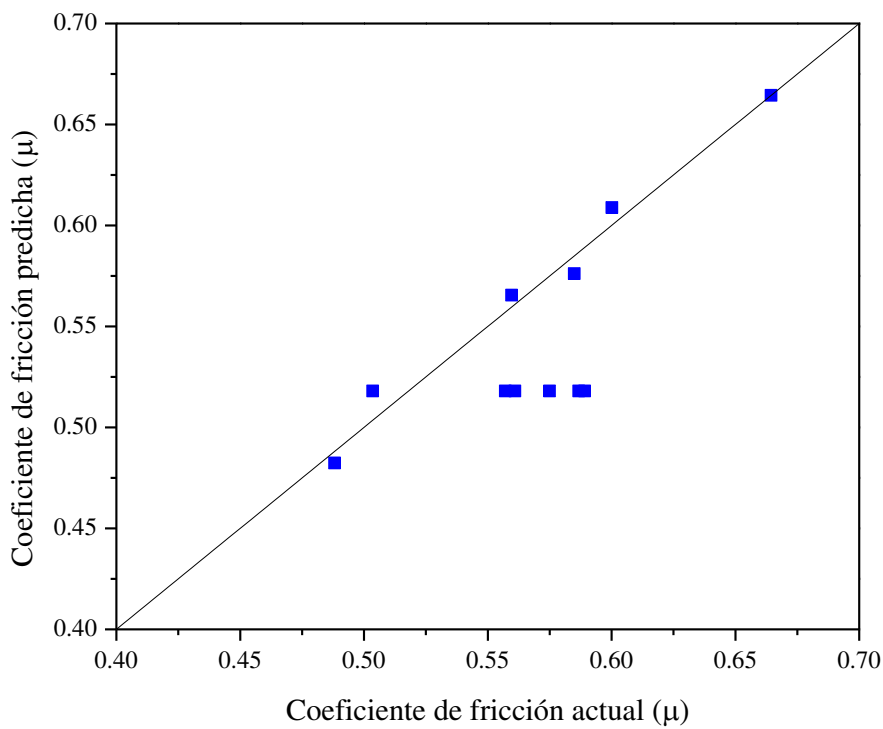
Fuente	Suma de cuadrados	Media cuadrada	Valor F	Valor p
Modelo	0.069822	0.013964	17.85	0.003 Significativo
VC	0.004242	0.004242	5.42	0.067
Nano	0.019596	0.019596	25.04	0.004
VC <sup>2</sup>	0.014714	0.014714	18.80	0.007
Nano <sup>2</sup>	0.013508	0.013508	17.26	0.009
VC * Nano	0.006426	0.006426	8.21	0.035
Error	0.003912	0.000782		
Falta de ajuste	0.001535	0.001535	2.58	0.183 No significativo
Error puro	0.002377	0.000594		

**Tabla 17.** Resultados estadísticos de la dureza, coeficiente de fricción y velocidad de desgaste

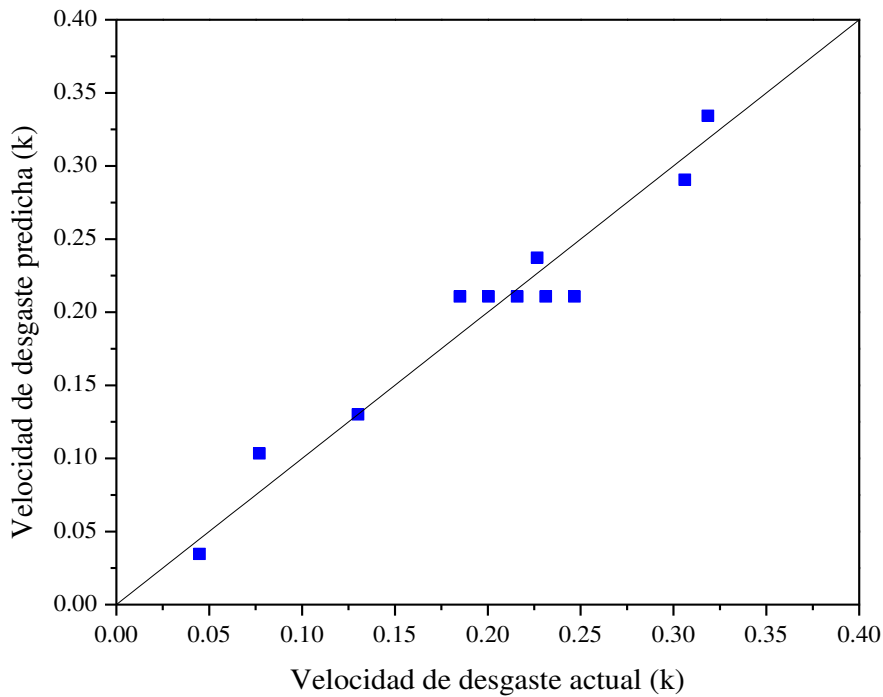
Respuesta	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustada
Dureza	0.849	0.6995
Coeficiente de fricción	0.9405	0.8810
Velocidad de desgaste	0.9469	0.8939



**Figura 51.** Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales para la dureza.

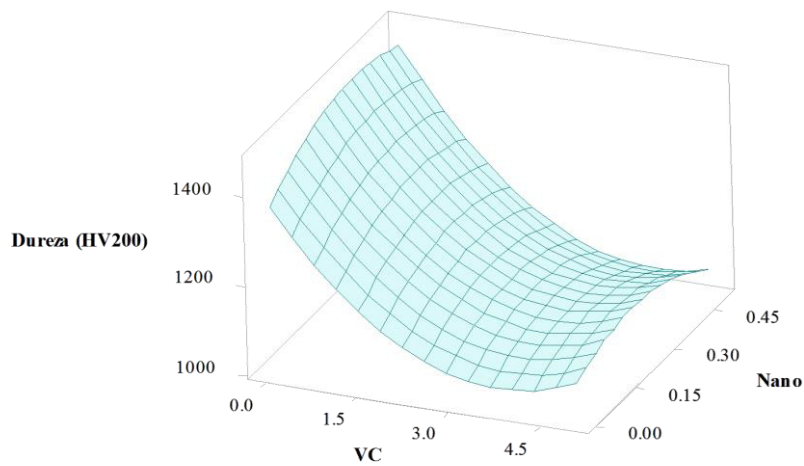


**Figura 52.** Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales para el coeficiente de fricción.

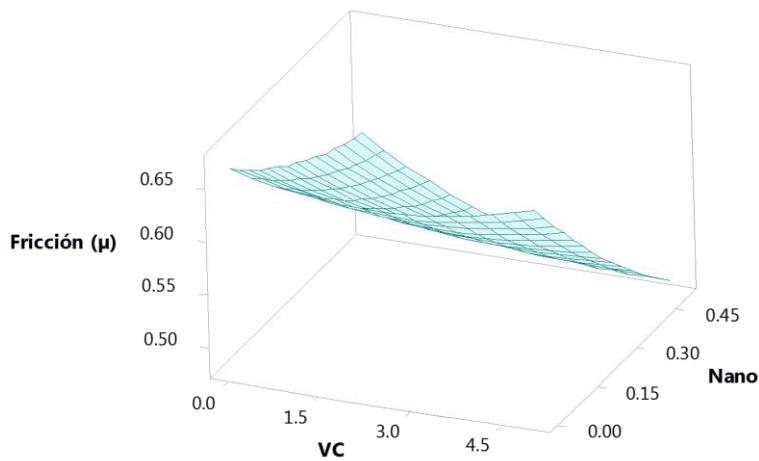


**Figura 53.** Correlación entre los valores predichos por el modelo y los valores actuales en la velocidad de desgaste.

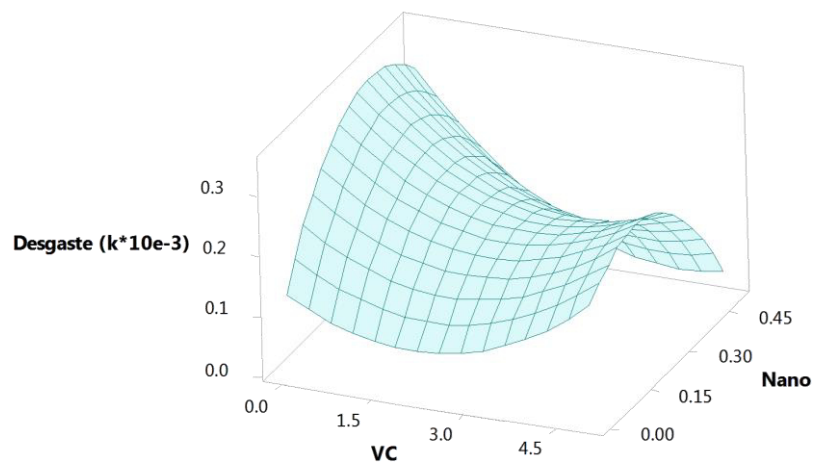
La combinación de los valores obtenidos para las condiciones óptimas del recubrimiento (1.36 % de VC y 50 % de partículas nanoestructuradas) casi coincide con la condición del recubrimiento M2 de la matriz experimental central compuesta. Si se comparan las variables de respuesta, la dureza (1213 HV200), el coeficiente de fricción (0.53) y velocidad de desgaste ( $1.50718732 \text{ E-4 mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) del punto óptimo con los valores obtenidos para la condición del recubrimiento M2 (dureza de 1399 HV200, coeficiente de fricción de 0.58 y velocidad de desgaste de  $3.06138 \text{ E-4 mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), estos se acercan a los valores predichos por lo que el modelo propuesto muestra buena fiabilidad de los resultados.



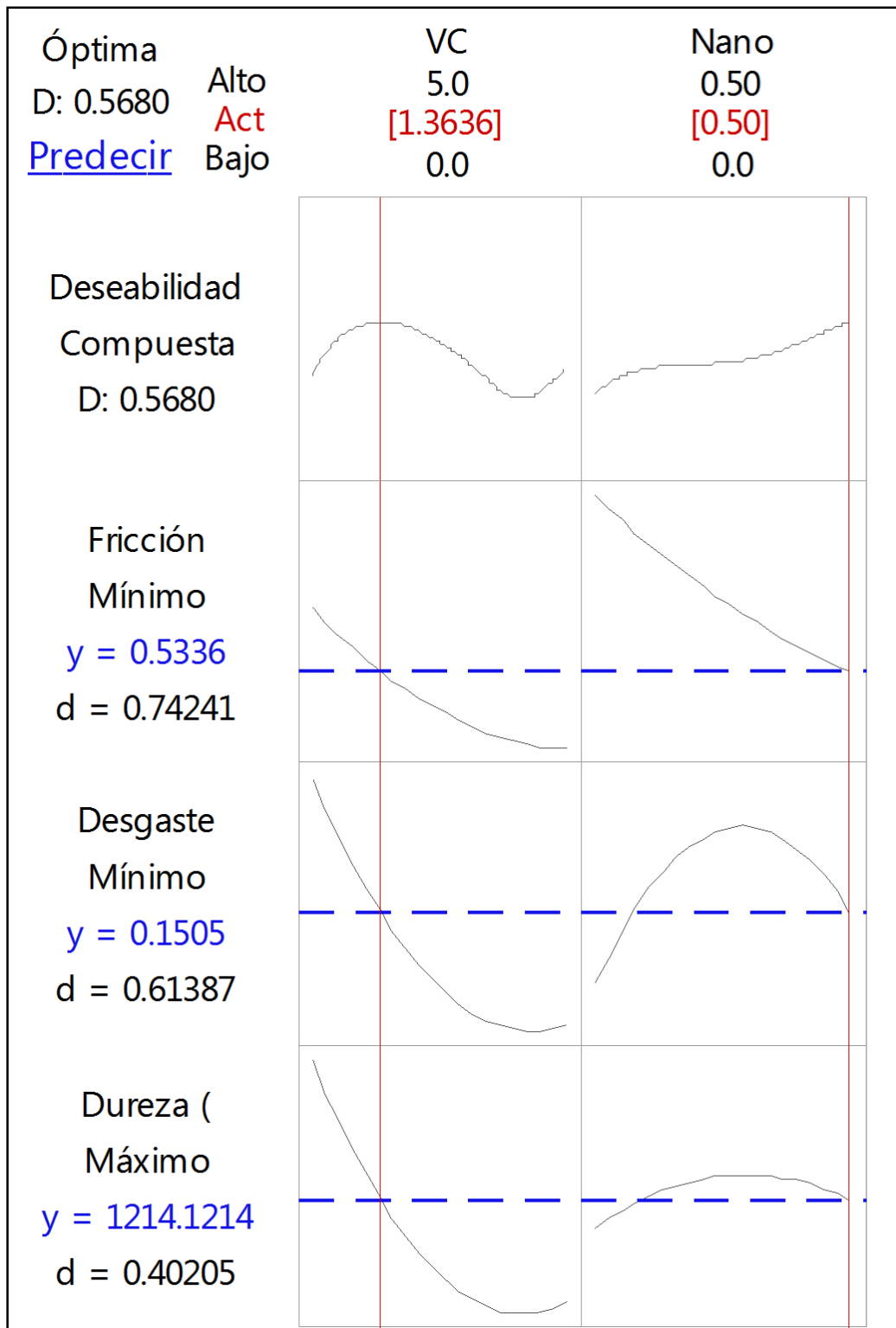
**Figura 54.** Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la dureza, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.



**Figura 55.** Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en el coeficiente de fricción, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.



**Figura 56.** Gráfica de superficie del efecto del contenido de VC y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano) en la velocidad de desgaste, de acuerdo a la matriz experimental central compuesta.



**Figura 57.** Optimización del proceso de rociado térmico de acuerdo a la matriz experimental central compuesta, contenido de VC (VC) y concentración de partículas nanoestructuradas (Nano).

Se realizaron recubrimientos mediante rociado térmico HVOF, de acuerdo a un diseño de experimentos central compuesto para evaluar el efecto del contenido de VC y de la concentración de partículas nanoestructuradas y microestructuradas en estos.

La caracterización por MEB arrojó que los recubrimientos son homogéneos, con ausencia de grietas y con las partículas de carburo de tungsteno embebidas en la matriz de cobalto.

Al disminuir el tamaño de partícula en los polvos de alimentación, se presentó menor fluidez durante el rociado, por lo que los espesores obtenidos fueron menores [49]. Es por eso que conforme se añade VC, el cual tiene partículas de menor tamaño, el espesor se ve disminuido.

La mezcla de cristales micro y nano, resultaron en recubrimientos de mayor dureza, mientras que las adiciones de VC no presentaron mayor dureza, sin embargo tampoco afectó negativamente. Se observó una directa relación entre la dureza y porosidad de los recubrimientos, sin embargo, las adiciones de VC afectaron en la fluidez del rociado térmico, influyendo negativamente en la porosidad de los recubrimientos. El aumento de la dureza se puede atribuir a la estructura bimodal del carburo de tungsteno, la cual brinda una cantidad balanceada de partículas microestructuradas y nanoestructuradas de carburo de tungsteno.

Las adiciones de carburo de vanadio en los recubrimientos depositados por HVOF permitieron reducir el coeficiente de fricción hasta 0.48, por lo que se mostró que el refinamiento de la microestructura a dimensiones nanométricas y las adiciones de VC influye favorablemente en la resistencia a la fricción [10], [52], posicionando los



recubrimientos de WC-Co-VC como alternativas a los recubrimientos de WC-Co-Cr utilizados actualmente como reemplazo del cromo hexavalente en los trenes de aterrizaje.

En cuanto a la resistencia al desgaste, se presenta una tendencia donde las adiciones de carburo de vanadio disminuyen la velocidad de desgaste, teniendo menor velocidad de desgaste M4 comparado con M3 y M1, los cuales contienen el mismo contenido de partículas microestructuradas y nanoestructuradas pero con menor contenido de carburo de vanadio para M3 y ausencia de carburo de vanadio para M1, y de la misma forma para M6, teniendo menor velocidad de desgaste comparado con M5 y M2.

Los resultados del análisis de varianza sugieren una correlación entre el contenido de carburo de vanadio con la porosidad y dureza de los recubrimientos basados en la interacción entre la partícula y la llama (su potencia y química).

El análisis estadístico de la matriz experimental permitió establecer la concentración de 1.36 % de VC y 50 % de partículas nanoestructuradas para obtener recubrimientos con las propiedades mecánicas deseadas.

## **5.1 Recomendaciones**

Es conveniente realizar una optimización de la distancia de rociado térmico para el sistema WC-Co-VC, para producir recubrimientos con menor porosidad, menor coeficiente de fricción y mayor dureza.

Otro punto a considerar es la relación oxígeno combustible, la cual se puede bajar para disminuir la porosidad de los recubrimientos, ya que se ha demostrado que la relación oxígeno combustible reductora es favorable para recubrimientos base WC.

Se sugiere un estudio adicional para refinar la predicción del modelo de optimización empleado y así poder obtener aproximaciones más cercanas a los valores reales.

- [1] A. S. Makhlof and D. Scharnweber, *Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials*, p. 277, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, (2015).
- [2] A. Almotairi, A. Warkentin, Z. Farhat, *Engineering Failure Analysis*, **66**, p. 130-140, (2016).
- [3] H. Wigger, M. Steingeldt, A. Bianchin, *Journal of Cleaner Production*, **148**, p. 212-222, (2017).
- [4] T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, *Materials Processing Technology*, **152**, p. 43-55, (2004).
- [5] K. Kumari, K. Anand, M. Bellacci, M. Giannozzi, *Wear*, **268**, p. 1309-1319, (2010).
- [6] S. Al-Mutairi, M. S. J. Hashmi, B. S. Yilbas, J. Stokes, *Surface and Coatings Technology*, **264**, p. 175-186, (2015).
- [7] C.W. Lee, J.H. Han, J. Yoon, M.C. Shin, S.I. Kwun, *Surface Coating and Technology*, **204**, p. 2223-2229, (2010).
- [8] J.M. Guilemany, S. Dosta, J.R. Miguel, *Surface Coating and Technology*, **201**, p. 1180-1190, (2006).
- [9] M. Li, Y. Yang, H. Chen, *Advanced Materials Research*, **97**, 1344-1347, (2010).
- [10] A. Mateen, G. C. Saha, T. I. Khan, F. A. Khalid, *Surface and Coatings Technology*, **206**, p. 1077-1084, (2011).
- [11] G. C. Saha, T. I. Khan, Zhang, *Corrosion Science*, **53**, p. 2109-2114, (2011).
- [12] J. Yuan, C. Ma, S. Yang, Z. Yu, H. Li, *Surface Coating and Technology*, **285**, p. 17-23, (2016).
- [13] L. M. Berger, *Powder Metallurgy*, **50**, 205-214, (2007).
- [14] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, 1st Ed., ASM international, (2004).
- [15] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, (2008).

- [16] W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H.J. Grabke, and G. Matthaüs, *Surface and Coatings Technology*, **94**, p. 21-26, (1997).
- [17] B.Q. Wang and W.L. Seong, *Wear*, **239(1)**, p. 83-90, (2000).
- [18] S. Pahlavanyali, A. Sabour, and M. Hirbod, *Materials and Corrosion*, **54(9)**, p. 687-693, (2003).
- [19] H. Wang, X. Song, X. Wang, X. Liu, X. Wang, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **53**, p. 92-97, (2015).
- [20] A. C. Karaoglanli, M. Oge, K. M. Doleker, M. Hotamis, *Surface and Coatings Technology*, **318**, p. 299-308, (2017).
- [21] M. Couto, S. Dosta, J. M. Guilemany, *Surface and Coatings Technology*, **268**, p. 180-189, (2015).
- [22] N. Ma, L. Guo, Z. Cheng, H. Wu, F. Ye, K. Zhang, *Applied Surface Science*, **320**, p. 364-371, (2014).
- [23] S. Hong, Y. Wu, B. Wang, Y. Zheng, W. Gao, G. Li, *Materials & Design*, **55**, p. 286-291, (2014).
- [24] Q. Wang, Z. Chen, L. Li, G. Yang, *Surface and Coatings Technology*, **206**, p. 2233-2241, (2012)
- [25] D.D Randt, S. Luyckx, D. Marcoulides, I.T. Northrop, D.J. Whitefield, *International Journal of Materials and Product Technology*, **15**, p. 270-274, (2000).
- [26] C. N. Machio, G. Akdogan, M. J. Witcomb, S. Luyckx, *Wear*, **258**, p. 434-442, (2005).
- [27] O. P. Oladijo, N. Sacks, L. A. Cornish, A. M. Venter, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **35**, p. 288-294, (2012).
- [28] J. Saaedi, T.W. Coyle, H. Arabi, S. Mirdamadi, and J. Mostaghimi, *Journal of thermal spray technology*, **19(3)**, p. 521-530, (2010).
- [29] D. Zois, T. Wentz, R. Dey, S. Sampath, and C.M. Weyant, *Journal of thermal spray technology*, **22(2-3)**, p. 299-315, (2013).
- [30] E. Lugscheider, C. Herbst, and L. Zhao, *Surface Coating and Technology*, **108**, p. 16-23, (1998).
- [31] R. Kingswell, K.T. Scott, and L.L. Wassell, *Journal of thermal spray technology*, **2(2)**, p. 179-185, (1993).
- [32] 21. C.S. Ramachandran, V. Balasubramanian, and P.V. Ananthapadmanabhan, *Journal of thermal spray technology*, **20(3)**, p. 590-607, (2011).
- [33] 22. W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann, G. Kopp, and C. Weihs, *Journal of thermal spray technology*, **19(1-2)**, p. 392-408, (2010).
- [34] H. G. Pulido, R. De la Vara Salazar, P. G. González, C. T. Martínez, M. D. C. T. Pérez, *Análisis y diseño de experimentos*, 2 Ed. McGraw-Hill, (2004).
- [35] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, *Manufacturing engineering and technology*, 2nd Ed., Upper Saddle River, NJ, USA: Pearson, (2014).
- [36] J. R. Davis, Davis & Associates, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, (2005).

- [37] N. Espallargas, *Future development of thermal spray coatings: Types, designs, manufacture and applications*. Elsevier, (2015).
- [38] P. Fauchais, J. Heberlein, M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. Springer, NY, USA, 1600 p. (2014).
- [39] M. Aliofkhaezai, *Anti-abrasive Nanocoatings: Current and Future Applications*, Elsevier, (2014).
- [40] Linde AG. *The noble art of coating. Gases and know-how for Thermal Spraying*. Pullach im isartal, Munich: Linde Gas division, (2010).
- [41] R. Schwetzke, W. Krömmer, *Techniques for the Evaluation and Optimization of Coating Properties*, 4th HVOF Colloquium, 22-33, Unterschleißheim, Germany, (1997).
- [42] C. G. Ferrer, *Tecnología de materiales*, Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 1ra. ed., p. 523-233, (2005).
- [43] W. Rusch, Comparison of Operating Characteristics for Gas and Liquid Fuel HVOF Torches, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions, ASM International, May 14–16, 2007 (Beijing, China), ASM International, 2007, p 572–576.
- [44] J. M. Guilemany, J. M. de Paco, J. Nutting, J. R. Miguel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30**, p. 1913-1921, (1999).
- [45] J. He, Y. Liu, E. Lavernia, Y. Qiao, T. E. Fischer, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33(1)**, p. 145–157, (2002).
- [46] J. Stokes, *The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process*, School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin City University, Ireland, (2003).
- [47] ASTM E3 - 11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 West Conshohocken USA.
- [48] ASTM G99-94a. Standard test method for wear testing with a Pin-on-Disk apparatus (1995-00).
- [49] A. J. V. Vaamonde, J. J. de Damborenea, J. J. D González, J. J. D. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos (Vol. 31). Editorial CSIC-CSIC Press. (2001).
- [50] B. D. Sartwell, K. O. Legg, J. Schell, J. Sauer, P. Natishan, D. Dull, J. Falkowski, P. Bretz, J. Deverauz, C. Edwards, D. Parker. Naval Research Laboratory Report. 2004; NRL/MR/ 6170-04-8762.
- [51] S. M. Nahvi, M. Jafari, *Surface and Coatings Technology*, **286**, p. 95-102, (2016).
- [52] S. Luyckx, C. N. Machio, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **25(1)**, p. 11-15, (2007).
- [53] A. C. Karaoglanli, M. Oge, K. M. Doleker, M. Hotamis, *Surface and Coatings Technology*, **318**, p. 299-308, (2017).
- [54] H. J. C. Voorwald, R. C. Souza, W. L. Pigatin, M. O. H. Cioffi, *Surface and Coatings Technology*, **190(2)**, p. 155-164, (2005).
- [55] C. Zhang, M. Fujii, *Sciences and Applications*, **7 (09)**, p. 527-541, (2016).

- [56] K. Murugan, A. Ragupathy, V. Balasubramanian, K. Sridhar, *Surface and Coatings Technology*, **247**, p. 90-102, (2014).
- [57] S. Hong, Y. Wu, B. Wang, T. Zheng, W. Gao, G. Li, *Materials & Design*, **55**, p. 286-291, (2014).
- [58] G. Bolelli, L.-M. Berger, M. Bonetti, L. Lusvarghi, *Wear*, **309 (1-2)**, p. 96-111, (2014).
- [59] D. Kekes, P. Psyllaki, M. Vardavoulias. *Tribology in Industry*, **36(4)**, p. 361-374, (2014).
- [60] S. Iee, H. Choi, S. Yoon, C. Lee. *ITSC 2004: International Thermal Spray Conference 2004: Advances in Technology and Application*. pp. 1056-1061, (2004).
- [61] H. Jianhong, J. M. Schoenung, *Materials Science and Engineering: A*, **336**, p. 274–319, (2002).
- [62] K. Holmberg, A. Matthews, editors. *Coating tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. 1st ed. B. V. Nederland: Tribology and Interface Engineering Series, Elsevier; 2009.
- [63] H. Gutiérrez-Pulido, R. de la Vara-Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, 2da ed., Mc Graw Hill, México, (2008).