

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“OPTIMIZACIÓN DE LA CALIDAD DE UN RECUBRIMIENTO BASE MOLIBDENO-NÍQUEL DEPOSITADO POR LA TÉCNICA DE ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA”

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs.: Conde M., Victoria A.
Dávila M., Andrea E.
para optar al Título de
Ingeniero Mecánico

Caracas, 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“OPTIMIZACIÓN DE LA CALIDAD DE UN RECUBRIMIENTO BASE MOLIBDENO-NÍQUEL DEPOSITADO POR LA TÉCNICA DE ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA”

TUTOR ACADÉMICO: Prof. María Rodríguez de Prato

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Andrea Scagni

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs.: Conde M., Victoria A.
Dávila M., Andrea E.
para optar al Título de
Ingeniero Mecánico

Caracas, 2007

Caracas, Noviembre de 2007

ACTA

Los abajo firmantes miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Mecánica, para evaluar el trabajo especial de grado presentado por los bachilleres Conde M., Victoria A. y Dávila M., Andrea E. titulado:

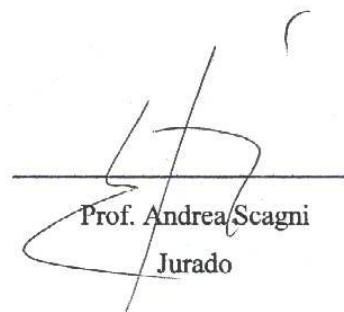
**“OPTIMIZACIÓN DE LA CALIDAD DE UN RECUBRIMIENTO
BASE MOLIBDENO-NÍQUEL DEPOSITADO POR LA TÉCNICA DE
ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Mecánico.



Prof. Crisanto Villalobos

Jurado



Prof. Andrea Scagni

Jurado



Prof. María Rodríguez de Prato

Tutora



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE PRODUCCION



Caracas, 20 de noviembre de 2.007

Ciudadana
Profa. Norma Guzmán
Jefe de División de Control de Estudios
Presente.

Quienes suscriben profesores del Jurado Examinador, designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Mecánica, nos dirigimos a usted, con la finalidad de informarle la decisión de otorgar a los alumnos:

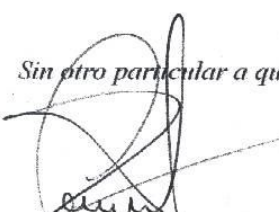
CONDE VICTORIA y DAVILA ANDREA
C.I. 17.588.969 C.I. 16.558.370

"MENCION HONORIFICA"

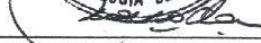
Por la excelencia demostrada en la realización del Trabajo Especial de Grado Titulado:

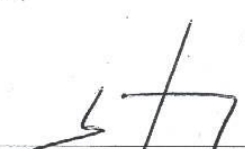
**"OPTIMIZACION DE LA CALIDAD DE UN RECUBRIMIENTO BASE
MOLIBDENO-NIQUEL DEPOSITADO POR LA TECNICA DE ROCIADO
TERMICO POR PLASMA"**

Sin otro particular a que hacer referencia, quedamos de usted,


Prof. Crisanto Villalobos
Jurado




Prof. Maria Rodríguez de Prato
Tutor


Prof. Andrei Scagni
Jurado

"Hacia el 50º Aniversario del 21 de noviembre de 1957, Día del Estudiante"

DEDICATORIA

A Dios, por hacerlo todo posible y por permitirme llegar tan lejos como he querido.

A mi mamá y a mi papá, porque siempre han creído en mí y me han apoyado a lo largo de mi vida, haciendo que todo sea más fácil, y porque nada me ha faltado gracias a ellos. Estoy sumamente agradecida de tenerlos como padres.

A todas las personas que he conocido a lo largo de este trayecto y que me han ayudado a ser la persona que soy hoy.

Mis niños, los adoro!!!

Victoria Conde

A mi Hermano, porque sin él no soy.

A mi Mamá y mi Papá, por guiarme, apoyarme y creer en mí incondicionalmente.
Que bendición la mía el tenerlos como padres.

A Vic, Luis, Perni, Raúl, Leo y Sebas, ya que sin ellos nada de esto tendría sentido.
Gracias por convertir esta experiencia en la mejor de mi vida y por permitirme ser parte de la suya.

Los Amo...

Andrea Dávila

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por habernos permitido alcanzar esta meta y porque gracias a él todo es posible.

A nuestra Alma Mater, la Universidad Central de Venezuela, por habernos acogido durante todos estos años de estudio, llenándonos de experiencias inolvidables que nos convirtieron en mejores personas y nos permitirán ser excelentes profesionales.

A nuestros padres Mildred, Gabriel, Gladys y Alberto, por orientarnos y brindarnos su apoyo y cariño en todo momento y en todos los aspectos de nuestras vidas.

A nuestra tutora y amiga Angie Prato, por haber creído en nosotras y ser nuestra guía y apoyo para sacar adelante este trabajo.

Al Prof. Andrea Scagni, que con su experiencia y carisma nos ayudó en la realización de este proyecto.

A Crisanto, porque más que un profesor es un amigo, que de manera incondicional siempre nos apoyó, guió y aconsejó durante todos estos años. Siempre estarás en nuestros corazones...

Al Prof. La Riva, por su colaboración desinteresada y por atender siempre nuestras inquietudes.

Al personal de Plasmatec Ingenieros, por su colaboración y espíritu de trabajo: Jonasis, Anzony, Alfren, Gualberto, Sr. Alejandro, Johan, Carmen, Yorli, Jenny y a todos los que hicieron que nuestro trabajo en la empresa fuera una tarea más sencilla.

Al Sr. García, Sr. Esteban, Gustavo y demás personal del IUT, por la disposición y colaboración brindada en la etapa de realización de las pruebas metalográficas de esta investigación.

A Carlos, Cazón, Raúl y Luis Guerra por echarnos una mano en la realización de los ensayos.

A Catire, por cuidarnos y estar siempre pendiente de nosotras.

A mi amiga y hermaniiiita Valerie, quien con sus loqueras siempre ha tenido un consejo para darme cada vez que lo he necesitado.

A mi amiga incondicional y compañera de tesis, Andrea.

Gracias por acompañarme siempre, por haber compartido conmigo la realización de este y muchos otros trabajos a lo largo de la carrera, y por no haber terminado odiándonos jeje. Te quiero ñiña.

A la Condesa!!! Mi compañera de tesis y mi amiga del alma, que ha compartido conmigo desde que me acuerdo e incondicionalmente ha permanecido a mi lado.

Sin ti nada de esto hubiera sido posible. Gracias!

A mi abuela Prisca y a mis tías favoritas, Raquel y Emilia, por estar siempre pendientes de mí.

A nuestros amigos incondicionales: Luis, el mandón del grupo, que a pesar de su carácter fuerte, siempre fue el más fácil, estuvo pendiente de nosotras y que sin pensarlo nos brindó siempre su ayuda; te ganaste nuestro corazón. A Perni, que con sus ocurrencias siempre nos hizo reír y, aunque nos costó, al final nos permitió entrar en su corazoncito; gracias por permanecer siempre a nuestro lado. A Sebas, el chiquitico, que con su incesante fastidio supo ganarse nuestro cariño, convirtiéndose en una persona muy especial. A Raúl, el alma alegre del grupo, que con sus canciones y disparates hizo de nuestra vida universitaria una experiencia más divertida. Y a Leo, quien siempre nos cuidó y que de una forma muy particular se ganó nuestra amistad y nuestro amor. Las palabras no alcanzan para expresar lo que significan para nosotras...

A Ricardo, Fabi, Chicchette, Volcán, Oscar, Israel, Taliván, Francisco, Pedro, Ludgi, Oso, Waldo, Olga, Cazón, Alirio, Tigrito, Guerra y Tony, quienes de una u otra forma nos demostraron cada día su aprecio e hicieron de nuestra estadía en la universidad una experiencia única.

Conde M., Victoria A., Dávila M., Andrea E.

“OPTIMIZACIÓN DE LA CALIDAD DE UN RECUBRIMIENTO BASE MOLIBDENO-NÍQUEL DEPOSITADO POR LA TÉCNICA DE ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA”

Tutor Académico: Prof. María Rodríguez de Prato. Tesis. Caracas, U. C. V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Año 2007, 121 pp.

Palabras Claves: Rociado Térmico Por Plasma, Recubrimiento Base Mo-Ni, Desgaste Abrasivo, Diseño Experimental Factorial, Optimización.

El objetivo del presente trabajo especial de grado fue determinar las condiciones óptimas de aplicación de un recubrimiento base molibdeno-níquel depositado mediante el proceso de rociado térmico por plasma, basándose en la caracterización de los depósitos obtenidos y utilizando un diseño experimental factorial 3^3 para alcanzar el objetivo planteado. Los recubrimientos fueron aplicados mediante una pistola de plasma modelo Praxair SG-200, variando tres de los parámetros operacionales del proceso como lo son el voltaje, el amperaje y la tasa de alimentación de los polvos. Para caracterizar los recubrimientos y determinar su resistencia al desgaste, se realizaron ensayos de abrasión para las distintas combinaciones de parámetros según la norma ASTM G-65E. También se realizaron ensayos de microindetación estática para evaluar la dureza promedio de los recubrimientos según la norma ASTM E-384. Seguidamente se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido para la mejor y peor condición arrojadas por los ensayos de abrasión, además de la recomendada por el proveedor, evaluando la microestructura, composición química, porosidad y mecanismos de desgaste presentes en la superficie del material ensayado. Se condujo un análisis de varianza para evaluar la significancia de los parámetros del proceso y los parámetros óptimos de deposición se determinaron a través del método de superficie de respuesta.

Se determinó que la tasa de alimentación de los polvos es un parámetro clave en la resistencia a la abrasión de los depósitos estudiados, logrando establecer que los parámetros óptimos de aplicación de los recubrimientos base molibdeno-níquel vienen dados por: 794 - 800 A, 57,5 - 70 gr/min, 36 - 37,5 V. Igualmente se determinó que los tres parámetros evaluados son significativos para obtener mayores durezas, así como también la interacción de los mismos, y la combinación Voltaje-Amperaje. La optimización de los parámetros en base a la dureza de los recubrimientos dio como resultado el siguiente rango de valores: 730 - 785 A, 40 - 60 gr/min, 39,8 - 40 V. Se encontró adicionalmente que no existe correlación entre la dureza y la respuesta ante el desgaste abrasivo en los recubrimientos evaluados.

Índice General

ÍNDICE GENERAL

<i>Índice de Figuras.</i>	xii
<i>Índice de Tablas.</i>	xvii
INTRODUCCIÓN.	2
CAPÍTULO I. Planteamiento del Problema.	6
1.1 Justificación de la Investigación.	6
1.2 Objetivos de la Investigación.	8
1.2.1 <i>Objetivo General.</i>	8
1.2.2 <i>Objetivos Específicos.</i>	8
1.3 Alcances.	9
1.4 Estudios Preliminares o Antecedentes.	9
CAPÍTULO II. Marco Teórico.	15
2.1 Rociado Térmico.	15
2.2 Tipos de Rociado Térmico.	15
2.3 Rociado Térmico por Plasma.	20
2.4 Parámetros de Deposición para el Proceso de Rociado Térmico por Plasma.	22
2.4.1 <i>Selección del Gas de Plasma.</i>	23
2.4.2 <i>Flujo del Gas de Plasma.</i>	24
2.4.3 <i>Voltaje.</i>	24
2.4.4 <i>Amperaje.</i>	24
2.4.5 <i>Distancia de Rociado.</i>	25

2.4.6	<i>Características del Material de Alimentación.</i>	25
2.4.7	<i>Velocidad de Alimentación de los Polvos.</i>	26
2.4.8	<i>Presión del Gas de Transporte.</i>	27
2.5	Material del Recubrimiento.	27
2.6	Desgaste.	30
2.7	Mecanismos de Desgaste.	30
2.7.1	<i>Desgaste Adhesivo.</i>	31
2.7.2	<i>Desgaste Corrosivo.</i>	32
2.7.3	<i>Desgaste Erosivo.</i>	32
2.7.4	<i>Desgaste por Fatiga Superficial.</i>	33
2.6.5	<i>Desgaste Abrasivo.</i>	34
2.8	Diseño Experimental.	38
2.8.1	<i>Planificación de un Experimento.</i>	41
2.8.2	<i>Principios Básicos en el Diseño de Experimentos.</i>	43
2.9	Diseño Experimental Factorial.	44
2.10	Análisis de Varianza.	45
2.11	Metodología de Superficie de Respuesta.	48
CAPÍTULO III. Metodología Experimental.		53
3.1	Diseño de Experimentos.	53
3.2	Establecimiento de los Valores de los Parámetros a Optimizar.	54
3.3	Material de las Probetas.	57
3.4	Dimensionamiento y Fabricación de las Probetas.	57

3.5 Preparación Superficial de las Probetas.	58
3.5.1 Limpieza.	59
3.5.2 Proceso de Granallado.	60
3.6 Deposición del Recubrimiento.	61
3.7 Ensayo de Abrasión.	63
3.8 Ensayo de Microindentación Estática.	68
3.9 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	69
CAPÍTULO IV. Resultados y Análisis.	72
4.1 Ensayo de Abrasión.	72
4.1.1 ANOVA.	76
4.1.2 Método de Superficie de Respuesta.	81
4.2 Ensayo de Microindentación Estática.	85
4.2.1 ANOVA.	89
4.2.2 Método de Superficie de Respuesta.	92
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido.	96
4.3.1 Microestructura y Composición Química Elemental (EDS).	96
4.3.2 Porosidad.	103
4.3.1 Superficie de Desgaste.	105
CONCLUSIONES.	111
RECOMENDACIONES.	115
Referencias Bibliográficas.	117

Índice de Figuras

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	<i>Representación del proceso de rociado térmico.</i>	15
Figura 2.2	<i>Sección transversal de una superficie recubierta por rociado térmico.</i>	16
Figura 2.3	<i>Esquema del sistema de rociado por plasma.</i>	21
Figura 2.4	<i>Polvo Mo + Aleación Ni-Cr.</i>	28
Figura 2.5	<i>Clasificación del desgaste abrasivo.</i>	36
Figura 2.6	<i>Influencia de los carburos en la resistencia a la abrasión.</i>	37
Figura 2.7	<i>Influencia de la dureza en la resistencia a la abrasión.</i>	37
Figura 2.8	<i>Influencia del contenido de carbono en la resistencia a la abrasión.</i>	38
Figura 2.9	<i>Superficie de respuesta tridimensional en la que se observa el valor de respuesta (y) en función de x_1 y x_2.</i>	50
Figura 2.10	<i>Gráfica de contornos de una superficie de respuesta.</i>	50
Figura 3.1	<i>Dimensiones de las probetas (medidas en mm).</i>	58
Figura 3.2	<i>Probetas para ensayos de abrasión.</i>	58
Figura 3.3	<i>Precalentamiento de las probetas con llama oxiacetilénica.</i>	59
Figura 3.4	<i>Proceso de arenado con alúmina Al_2O_3.</i>	60
Figura 3.5	<i>a) Alúmina y b) Muestra arenada.</i>	61
Figura 3.6	<i>Dimensiones de la pistola de plasma SG-200.</i>	61

Figura 3.7	<i>Pistola de plasma SG-200.</i>	62
Figura 3.8	<i>Proceso de proyección térmica por plasma.</i>	62
Figura 3.9	<i>Balanza analítica Scientech.</i>	63
Figura 3.10	<i>Máquina para ensayos de abrasión.</i>	64
Figura 3.11	<i>Tamizadora RO-TAP.</i>	65
Figura 3.12	<i>Parte interna de la máquina para ensayos de abrasión.</i>	66
Figura 3.13	<i>Geometría del identador y huella arrojada por el mismo.</i>	68
Figura 3.14	<i>Equipo de plato giratorio.</i>	69
Figura 3.15	<i>Equipo de microscopia electrónica de barrido.</i>	70
Figura 4.1	<i>Pérdida volumétrica en función de los tratamientos aplicados.</i>	72
Figura 4.2	<i>Gráfica de efectos principales para abrasión.</i>	79
Figura 4.3	<i>Pérdida volumétrica vs. Tasa de alimentación para (a) 36V, (b) 38V y (c) 40V.</i>	80
Figura 4.6	<i>Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Amperaje.</i>	82
Figura 4.5	<i>Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Amperaje.</i>	82
Figura 4.6	<i>Superficie de respuesta para la interacción Amperaje*Tasa de alimentación.</i>	83
Figura 4.7	<i>Gráfico de contornos para la interacción Amperaje*Tasa de alimentación.</i>	83
Figura 4.8	<i>Dureza Vickers en función de los tratamientos aplicados.</i>	87
Figura 4.9	<i>Gráfica de efectos principales para dureza.</i>	91

Figura 4.10	<i>Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Amperaje.</i>	93
Figura 4.11	<i>Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Amperaje.</i>	93
Figura 4.12	<i>Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Tasa de alimentación.</i>	94
Figura 4.13	<i>Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Tasa de alimentación.</i>	94
Figura 4.14	<i>Micrografías de las condiciones (a) N° 2, (b) N° 5 y (c) N° 16 en modo de electrones retrodispesados con magnificación de 200x.</i>	97
Figura 4.15	<i>Fotomicrografías de la sección transversal de: (a) peor condición, (b) mejor condición y (c) la del proveedor de los polvos.</i>	98
Figura 4.16	<i>Micrografía de la condición N° 2 con magnificación de 1000x (a) en modo de electrones primarios y (b) en modo de electrones secundarios.</i>	99
Figura 4.17	<i>Fotomicrografía de la condición N° 2 la cual muestra un análisis por EDS realizado a dos fases observadas en el recubrimiento.</i>	100
Figura 4.18	<i>Fotomicrografía de la condición N° 5 con análisis por EDS realizado a las fases observadas en este recubrimiento.</i>	101
Figura 4.19	<i>Fotomicrografía de la condición N° 16 con análisis por EDS realizado a las fases observadas en este recubrimiento.</i>	102
Figura 4.20	<i>Fotomicrografía de una fase de molibdeno oxidada (condición N° 16), en modo de electrones retrodispersados, con magnificación de 5000x.</i>	103
Figura 4.21	<i>Fotomicrografías con magnificación de 200x de la condición N° 2 en modo de (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados; condición N° 5 en modo de (c) electrones</i>	104

secundarios y (d) electrones retrodispersados; condición N° 16 en modo de (e) electrones secundarios y (f) electrones retrodispersados.

- Figura 4.22** *Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 2 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.* 106
- Figura 4.23** *Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 2 en modo de electrones secundarios: (a) a una magnificación de 1000x, y (b) detalle con magnificación de 5000x.* 106
- Figura 4.24** *Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento N° 16 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.* 107
- Figura 4.25** *Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 16 en modo de electrones secundarios: (a) magnificación de 1000x y (b) detalle con magnificación de 5000x.* 108
- Figura 4.26** *Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 5 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.* 109

Índice de Tablas

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	<i>Polvos base molibdeno para aplicaciones en rociado térmico.</i>	29
Tabla 2.2	<i>Posibles fuentes de variación de un experimento.</i>	42
Tabla 2.3	<i>Representación de los resultados de un ANOVA.</i>	47
Tabla 3.1	<i>Distribución para el diseño factorial 3^3.</i>	53
Tabla 3.2	<i>Parámetros de deposición recomendados.</i>	55
Tabla 3.3	<i>Tratamientos para el diseño factorial 3^3.</i>	56
Tabla 3.4	<i>Composición química y propiedades mecánicas del acero ASTM-A36.</i>	57
Tabla 3.5	<i>Parámetros fijos del proceso de deposición.</i>	63
Tabla 4.1	<i>Pérdida volumétrica en ensayos de abrasión para los 27 tratamientos.</i>	72
Tabla 4.2	<i>Resultados de la tabla ANOVA para abrasión.</i>	76
Tabla 4.3	<i>Valores óptimos de los parámetros evaluados.</i>	84
Tabla 4.4	<i>Dureza Vickers para los 27 tratamientos.</i>	86
Tabla 4.5	<i>Promedio de dureza Vickers para cada voltaje.</i>	88
Tabla 4.6	<i>Promedio de dureza Vickers para cada amperaje.</i>	89
Tabla 4.7	<i>Promedio de dureza Vickers para cada tasa de alimentación de los polvos.</i>	89
Tabla 4.8	<i>Resultados de la tabla ANOVA para dureza.</i>	90

Tabla 4.9	<i>Valores óptimos de los parámetros evaluados.</i>	95
Tabla 4.10	<i>Porcentaje de porosidad de las muestras evaluadas.</i>	105

Introducción

INTRODUCCIÓN

En las sociedades industrializadas se ha generado la creciente necesidad de controlar o reducir fenómenos como la fricción y el desgaste por numerosas razones tales como extender la vida útil de elementos de máquina, aumentar su eficiencia y ahorrar energía, entre otras (Stolarski y Tobe, 2001).

En el transcurso del tiempo, estos objetivos se han ido alcanzando paulatinamente a través de cambios en el diseño de partes y componentes, mediante la selección de mejores materiales o utilizando lubricantes de última generación cuyos componentes resultan más avanzados; no obstante, el porcentaje de pérdidas económicas que se genera por deterioro superficial continúa siendo bastante elevado. Ahora bien, desde hace un tiempo, ingenieros, científicos y diseñadores han reconocido que la superficie es una de las partes más importantes en muchos componentes ingenieriles ya que es en la superficie de partes y componentes donde la mayoría de las fallas se originan. Es por ello que se ha incrementado el uso de otro enfoque y de otras técnicas en cuanto al control de la fricción y el desgaste se refiere, como por ejemplo, utilizar tratamientos y recubrimientos superficiales y desarrollar técnicas novedosas para la modificación de superficies, las cuales proporcionan características y propiedades triboquímicas que eran previamente inalcanzables, además de proporcionar una solución única, versátil y competitiva en cuanto a costos para mitigar pérdidas tribológicas.

Actualmente, el proceso de rociado térmico ha tenido un amplio reconocimiento a nivel industrial, debido a los grandes avances en las técnicas de elaboración de recubrimientos, a los nuevos materiales desarrollados y a las aplicaciones propuestas. En la terminología más simple posible, un recubrimiento rociado térmicamente comprende el calentamiento de un material que luego es propulsado como partículas individuales o gotas hacia una superficie. Mientras el material es calentado, este

cambia a un estado plástico o fundido y es comprimido y acelerado hacia la superficie. Cuando las partículas chocan contra la superficie, forman finas placas que se adhieren a las irregularidades de esa superficie y entre ellas mismas, formando así el recubrimiento.

Los procesos de termo-rociado pueden ser clasificados tanto en procesos de combustión como en procesos eléctricos dependiendo del método utilizado para calentar el material de alimentación. Dentro de los procesos eléctricos se encuentra el rociado térmico por plasma, el cual utiliza un arco eléctrico DC para generar un flujo de plasma gaseoso ionizado a muy altas temperaturas, que actúa como la fuente de calor para el rociado.

En este sentido, los recubrimientos que pueden ser depositados a través de un proceso de rociado térmico por plasma van desde metales, cerámicos, plásticos o polímeros, hasta cualquier combinación que se necesite para obtener un amplio rango de características físicas. Entre los numerosos materiales metálicos que pueden ser rociados por plasma destaca el molibdeno. Los recubrimientos base molibdeno son usados extensamente en diferentes aplicaciones industriales para combatir la degradación de componentes y estructuras debido al desgaste mecánico y así poder mejorar el funcionamiento de componentes de ingeniería tales como pistones, anillos de pistones, ejes y cigüeñales (Babu et al, 1996), ya que aumentan la resistencia al desgaste de los mismos. Adicionalmente, en muchas ocasiones el molibdeno se combina con otros elementos como el níquel y el cromo para mejorar la cohesión y adhesión del recubrimiento. Sin embargo, el comportamiento y la durabilidad de los recubrimientos dependen fundamentalmente de las condiciones de rociado, en especial las variables que afectan sus propiedades finales y por consiguiente su desempeño en una aplicación específica.

El presente trabajo de investigación pretende analizar la influencia de las condiciones de aplicación de un recubrimiento base molibdeno-níquel depositado térmicamente

por plasma, caracterizando los depósitos obtenidos, para así evaluar sus propiedades y obtener los valores óptimos de aplicación del mismo.

La significancia de los resultados será verificada por medio de un método estadístico conocido como Análisis de Varianza (ANOVA) y los parámetros óptimos se determinarán mediante el Método de Superficie de Respuesta. Además, se realizarán ensayos de microscopía electrónica de barrido para respaldar los análisis de dichos resultados.

CAPÍTULO I

Planteamiento del Problema

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Justificación de la Investigación

Los componentes mecánicos y máquinas-herramientas enfrentan hoy en día requerimientos de desempeño bastante elevados. En muchas aplicaciones es necesario realizar modificaciones a las propiedades superficiales de los materiales entre las cuales destacan los recubrimientos, cuya utilización abre la posibilidad para el diseño de componentes en los que las propiedades específicas estén localizadas donde son más necesarias. Estos recubrimientos pueden ser depositados por diferentes métodos, y se aplican generalmente a superficies de elementos de máquinas para mejorar propiedades tales como la resistencia al desgaste, la dureza, la resistencia a la corrosión y a la oxidación, entre otras; incrementando de esta manera su vida en servicio. Los recubrimientos también se utilizan en la recuperación de piezas que presenten algún grado de deterioro.

Ahora bien, las aplicaciones de piezas recubiertas superficialmente son numerosas en industrias tales como la petroquímica, automotriz, la aeronáutica, la del papel, la industria química y la electrónica. En este sentido, los nuevos recubrimientos y tratamientos superficiales están siendo desarrollados y están causando un impacto significativo, a lo cual se adiciona el hecho que ciertos componentes mecánicos no podrían operar hoy en día sin la aplicación de técnicas de recubrimiento avanzadas.

Es importante destacar que dentro de los procesos de deposición de recubrimientos, una de las técnicas más utilizadas es el rociado térmico por plasma, por cuanto ha permitido mayores temperaturas para fundir las partículas, posibilitando así el uso de revestimientos que emplean materiales cerámicos y óxidos que poseen puntos de fusión más elevados.

Por mucho tiempo, los recubrimientos depositados por el proceso de rociado térmico por plasma no habían sido realizados en el país. Una de las empresas pioneras en la aplicación de estos procesos es Plasmatec Ingenieros C.A., la cual se especializa en la reconstrucción y/o mejoramiento superficial de piezas nuevas y usadas. Debido a las numerosas aplicaciones que pueden ser recuperadas o fabricadas con este proceso, la empresa Plasmatec adquirió los distintos componentes que conforman el equipo de rociado térmico por plasma. Sin embargo, la calidad de los recubrimientos no se correspondía con lo esperado de acuerdo a las especificaciones de rociado dadas por los fabricantes, por lo tanto se generó la necesidad de optimizar el proceso a objeto de que puedan ser aplicados en nuestro país, generando así un importante ahorro de divisas.

Actualmente, esta empresa está interesada en aplicar recubrimientos base molibdeno-níquel mediante el proceso de rociado térmico por plasma, ya que estos poseen una alta resistencia al desgaste y tienen aplicaciones en cilindros de compresores, pistones, anillos de pistones, ejes y cigüeñales. De ahí deriva la importancia de realizar un estudio del proceso de rociado térmico de este tipo de recubrimientos y así obtener las condiciones óptimas para su deposición.

Cuando se habla de la optimización de un proceso se busca obtener los mejores resultados del mismo. El presente proyecto de investigación pretende aplicar métodos estadísticos para la optimización del proceso de rociado térmico por plasma mediante el estudio de tres de los parámetros implicados en el proceso con potencial de controlar el desgaste de los recubrimientos rociados, y así determinar su influencia en las propiedades que se desean obtener en el recubrimiento a realizar.

1.2 Objetivos de la Investigación

1.2.1 Objetivo General

Determinar los parámetros óptimos de aplicación de un recubrimiento base molibdeno-níquel depositado mediante el proceso de rociado térmico por plasma, basándose en la caracterización de los depósitos obtenidos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar las variables a ser optimizadas.
- Evaluar la resistencia al desgaste por abrasión del material ensayado.
- Determinar la dureza del recubrimiento base molibdeno-níquel para la modalidad de pistola fija de plasma.
- Determinar los valores óptimos para la realización del proceso de rociado térmico por plasma en función de la resistencia a la abrasión y la dureza obtenidas en los recubrimientos.
- Evaluar la microestructura y estimar la porosidad de los recubrimientos obtenidos que presenten los mejores y peores resultados en el ensayo de abrasión.
- Determinar los mecanismos de desgaste presentes en la superficie del material ensayado para las mejores y peores condiciones del ensayo de abrasión.

1.3 Alcances

- Utilizar un diseño experimental factorial 3^3 para depositar los recubrimientos, en el cual, 3 serán los parámetros a optimizar y 3 serán los diferentes niveles de variación de los parámetros.
- Evaluar la resistencia al desgaste por abrasión del recubrimiento a través del volumen desgastado.
- Realizar ensayos de microindentación estática Vickers para evaluar la dureza del recubrimiento en general.
- Caracterizar, a través de microscopía electrónica de barrido, los mecanismos de falla por desgaste, la microestructura y porosidad de los recubrimientos que hayan obtenido los mejores y peores resultados en el ensayo de desgaste.
- Determinar los parámetros óptimos de deposición del proceso utilizando un análisis de varianza (ANOVA) y un software estadístico (Minitab).

1.4 Estudios Preliminares o Antecedentes

Dentro de la bibliografía consultada existen diversas investigaciones en las cuales se han empleado técnicas y realizado estudios similares a los que se pretenden aplicar en el presente trabajo especial de grado.

Diferentes autores han estudiado el efecto de los parámetros del proceso de rociado en las propiedades, microestructura y en el desempeño de recubrimientos en aplicaciones industriales.

En cuanto al rol de las variables del proceso en las propiedades de recubrimientos de molibdeno rociados por plasma, Sampath y colaboradores (2003), desarrollaron una representación esquemática conocida como ‘mapas de proceso’ para determinar la relación entre los parámetros de rociado, las características de las partículas en vuelo y la microestructura y propiedades de los depósitos de una forma sistemática. El trabajo experimental fue realizado para investigar la importancia de ciertos parámetros de operación como el amperaje, flujo de gas primario, flujo de gas secundario y el flujo del gas de transporte, desarrollando modelos empíricos para relacionar los parámetros de entrada con las características de las partículas en vuelo. Estos investigadores encontraron que la significancia de la temperatura y velocidad de las partículas en vuelo está fuertemente correlacionada y que el amperaje aplicado tuvo una dominante influencia en las características de las partículas. También notaron que hay una fuerte interacción mecánico-térmica entre las gotas del material de aporte y el sustrato, lo que edifica la adhesión sustrato-recubrimiento. Dentro de los rangos del ensayo, el módulo elástico, la dureza y la conductividad térmica incrementan con la velocidad de las partículas, mientras que el contenido de oxígeno y la porosidad decrecen. Los recubrimientos depositados con altas temperaturas del sustrato y con alta energía de partículas sufrieron un daño considerablemente menor en los ensayos de desgaste. En el rango de parámetros investigados, la temperatura del sustrato tiene mayores efectos en las propiedades del recubrimiento en comparación con la energía de las partículas.

Uno de los parámetros del proceso de rociado que influye directamente en las propiedades finales de un recubrimiento es la distancia de rociado. Los recubrimientos de molibdeno rociados térmicamente son unos de los más resistentes a la abrasión y por lo tanto son usados ampliamente en muchas aplicaciones industriales. Es por esto que Solarski y Tobe (2001) realizaron un estudio del efecto de la distancia de rociado en la resistencia al desgaste de recubrimientos de molibdeno rociados térmicamente por plasma, resaltando la influencia de la configuración de los ensayos en la respuesta de los depósitos. Se reportó que la

resistencia al desgaste de los recubrimientos depende de manera significativa de la distancia de rociado. Además encontraron que la dureza parece ser un factor influyente en el desempeño de los recubrimientos frente al desgaste y que las condiciones de los ensayos y la configuración de los mismos pueden alterar dramáticamente el comportamiento de recubrimientos nominalmente idénticos.

Por otra parte, los recubrimientos de molibdeno tienden a desprenderse de la superficie a la cual están adheridos como resultado de la presencia de poros o grietas en la interfase sustrato-recubrimiento. Debido a esto, Babu et. al. (1996), estudiaron la adhesión y la cohesión de recubrimientos mediante la optimización simultánea de los parámetros del proceso de rociado por llama, para producir depósitos de alta calidad. El objetivo de esta investigación fue determinar los mejores valores de cada parámetro evaluado (rugosidad de la superficie del sustrato, espesor del recubrimiento, precalentamiento del sustrato y relación oxígeno/combustible), para que la resistencia mecánica del recubrimiento fuera máxima. Realizaron estudios microestructurales en los recubrimientos depositados con distintas condiciones de rociado, correlacionando los cambios en la microestructura con las variaciones en la resistencia de los depósitos, encontrando así que el modo de falla de los recubrimientos de molibdeno es cohesivo. Debido a esto, dedujeron que la fuerza adhesiva de los recubrimientos es mayor que su fuerza cohesiva, lo que puede ser atribuido a la naturaleza porosa del recubrimiento, además de los esfuerzos residuales producidos en el mismo, aspectos que a su vez dependen de los parámetros de proceso que afectan la microestructura de los mismos.

Adicionalmente, Vaidya y colaboradores (2005) caracterizaron la corriente de rociado de un polvo comercial de molibdeno de morfología esférica proyectado por plasma para observar el estado de las partículas. Los splats y los recubrimientos luego fueron caracterizados por microdifracción (para los esfuerzos residuales de los splats), y nano y microindentación para las propiedades elásticas y elastoplásticas de los mismos. La historia completa del recorrido de los splats y la caracterización del

recubrimiento proveen una idea de la relación entre los parámetros del proceso, el estado de las partículas y la propiedades finales del recubrimiento, por lo que uno de los objetivos principales de este estudio fue examinar el efecto del estado de las partículas en el resultado de las propiedades del recubrimiento, examinando los pasos individuales del proceso completo de deposición de recubrimientos de molibdeno termo-rociados. Encontraron que algunas características críticas de los splats, como el aplastamiento y la fragmentación son afectadas considerablemente por el estado de las partículas antes del impacto. Altas velocidades y temperaturas resultan en splats fragmentados y en una mejor adhesión a la superficie debido a la fundición parcial en la región de contacto entre los splats y el sustrato. Además, los recubrimientos de molibdeno rociados térmicamente por plasma atraviesan un proceso de oxidación en su recorrido y después de la deposición. El fenómeno de oxidación depende de las condiciones de rociado y puede ocasionar un cambio en las propiedades del recubrimiento por lo que para las muestras estudiadas en esta investigación, un examen detallado del contenido de óxido y la localización de óxidos en los splats y en el recubrimiento en general puede proporcionar una perspectiva de los mecanismos que contribuyen al cambio en las propiedades de los depósitos.

En lo que respecta a los efectos de la mezcla o aleación de polvos en la resistencia al desgaste de recubrimientos base molibdeno, Hwang et. al. (2005) realizaron un estudio de tres tipos de polvos para rociar, uno de los cuales fue molibdeno puro y los otros fueron mezclas de polvos de bronce y una aleación aluminio-silicio con los polvos de molibdeno. Estos polvos fueron proyectados térmicamente por plasma en un sustrato de acero al bajo carbono para estudiar las mejoras que se pueden obtener en cuanto a la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción en ciertos elementos de máquina. Para lograr esto, siete recubrimientos fueron fabricados variando la cantidad de los polvos aleantes mezclada con el polvo de molibdeno y estableciendo los parámetros óptimos del proceso. La microestructura, dureza y propiedades y coeficiente de desgaste fueron evaluados para proporcionar una mejor comprensión de los mecanismos de desgaste en estos recubrimientos. El análisis microestructural

de los depósitos mostró que las fases formadas durante el rociado fueron homogéneamente distribuidas en la matriz de molibdeno. Igualmente, los ensayos de abrasión revelaron que la tasa de desgaste en todos los recubrimientos incrementa con el aumento de la carga y que los recubrimientos compuestos mostraron una mejor resistencia al desgaste que el recubrimiento de molibdeno puro, aunque su dureza fuese menor.

Por último pero no menos importante, existen investigaciones en las cuales se evidencia una metodología experimental apropiada para la optimización de recubrimientos depositados por rociado térmico, empleando para tal fin un diseño experimental factorial. Tal es el caso de Capote y Perdomo (2006) quienes determinaron los parámetros óptimos de aplicación de recubrimientos WC-Co rociado térmicamente por plasma utilizando un diseño experimental factorial 3^3 , donde los parámetros evaluados fueron voltaje, amperaje y velocidad de alimentación de los polvos. De igual forma, Colmenares (2004) obtuvo los parámetros óptimos de aplicación para la aleación Super High Steel (SHS) 717 de base hierro-cromo rociada térmicamente por HVOF y por arco eléctrico, utilizando para ello un diseño experimental factorial 3^2 en donde los parámetros operacionales variados fueron la relación oxígeno/combustible y la velocidad de alimentación del material para el rociado por HVOF, y el amperaje y la presión de aire para el rociado por arco eléctrico. En ambos trabajos se realizaron ensayos de abrasión y dureza a las distintas combinaciones de parámetros obtenidas, y la microestructura, composición de los recubrimientos y la superficie desgastada fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión en energía de rayos X para las mejores y peores condiciones arrojadas por el ensayo de abrasión. Por medio de un análisis de varianza (ANOVA) determinaron aquellos parámetros cuyos efectos resultaron estadísticamente significativos en cuanto a la calidad del recubrimiento y los parámetros óptimos fueron determinados mediante el método de superficie de respuesta. Asimismo, llegaron a la conclusión de que no existe una correlación entre la dureza del recubrimiento y su respuesta ante el desgaste abrasivo.

CAPÍTULO II

Marco Teórico

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Rociado Térmico

Debido a la gran cantidad de aplicaciones que surgen cada día en el entorno industrial, las tecnologías de recubrimiento de superficies han ido experimentando un crecimiento acelerado durante los últimos años. Dentro de estas tecnologías destacan los sistemas de rociado térmico, los cuales consisten básicamente en la proyección de una amplia gama de materiales de naturaleza cerámica, metálica o simplemente combinaciones de estos, e incluso algunos polímeros. El material de alimentación es calentado y propulsado como partículas individuales o gotas sobre la superficie a recubrir, a través de una pistola o rociador. Mientras el material es calentado, este cambia a un estado plástico o fundido y es comprimido y acelerado hacia la superficie, utilizando para esto un gas de transporte generalmente inerte. Cuando las partículas chocan contra el sustrato forman finas placas que se adhieren a las irregularidades de la superficie previamente preparada y entre ellas mismas, formando así el recubrimiento (Figura 2.1).

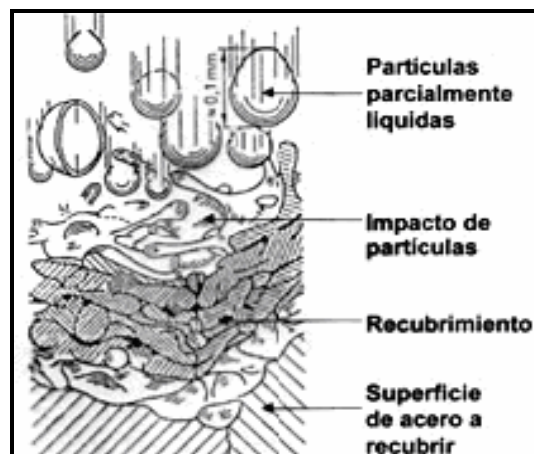


Figura 2.1 Representación del proceso de rociado térmico.

En cuanto al propio proceso de proyección, existen dos factores que son de suma importancia para el éxito del mismo. Por un lado, la energía cinética de las partículas y asociado a ello, la velocidad a la que viajan dichas partículas para luego hacer impacto, y por otro lado, la energía térmica proporcionada por el medio utilizado para la generación del calor proveniente de gases combustibles, arco eléctrico o plasma, que es cedido a las partículas a proyectar para que las mismas lleguen a un estado plástico. Cuando el material que está siendo proyectado golpea el sustrato, éste se aplasta formando discos conocidos como splats y constituye una capa fina que se adhiere a las irregularidades de la superficie, formando así, un recubrimiento fuertemente adherido al material base.

Por otra parte, en función del material rociado, del sistema de rociado térmico elegido y de los parámetros del proceso, se obtendrá una superficie con características específicas de porosidad, resistencia al desgaste, a la corrosión, rugosidad, dureza, entre otras.

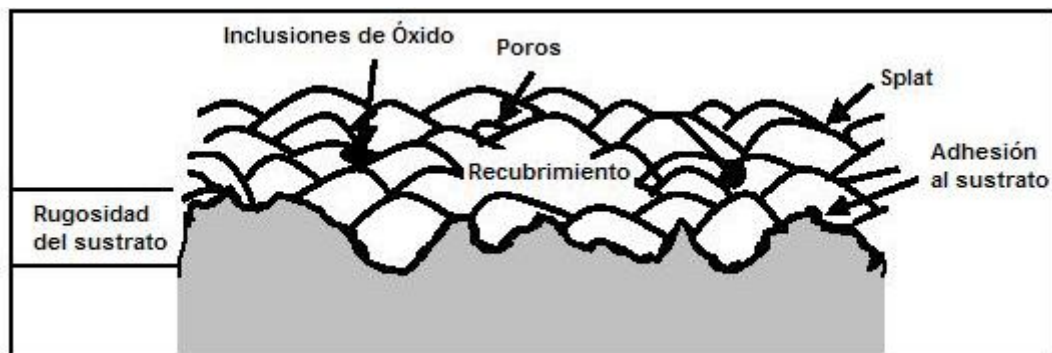


Figura 2.2 Sección transversal de una superficie recubierta por rociado térmico
(tomada de U.S. Army).

Un aspecto crítico en el revestimiento es la porosidad presente en el mismo, la cual puede variar desde un mínimo de 1% hasta un 20%. Dependiendo de las condiciones de rociado, también pueden aparecer partículas no fundidas que por alguna razón no llegaron a la temperatura de fusión y fueron incorporadas al recubrimiento. Estas

partículas generalmente interrumpen la continuidad del mismo y disminuyen su fuerza cohesiva. Además, cuando se rocían metales o aleaciones, parte de ellos puede oxidarse y aparecen entonces inclusiones de óxidos en el recubrimiento. Esto no siempre es malo, incluso un alto porcentaje de óxidos en un recubrimiento puede mejorar la dureza y resistencia del mismo. En la Figura 2.2 se presenta la sección transversal de una superficie rociada térmicamente, en la cual se ilustran las características antes mencionadas.

El campo de aplicación de rociado térmico se basa en una serie de requerimientos mínimos de diseño tales como:

- Resistencia al desgaste
- Resistencia a la oxidación
- Resistencia a la corrosión
- Reconstrucción o restauración de dimensiones
- Creación de barreras térmica
- Conductividad o resistividad eléctrica
- Resistencia a la cavitación
- Resistencia a altas temperaturas
- Resistencia a los metales fundidos
- Resistencia a la corrosión atmosférica y soluciones químicas

Las aplicaciones de piezas rociadas térmicamente son numerosas en industrias tales como la automotriz, la aeronáutica, la del papel, la industria química o la electrónica ya que mediante este proceso se puede lograr el redimensionamiento de una superficie a sus medidas originales o protegerla contra el medio ambiente según sea el caso, por lo que es posible recuperar piezas vitales de maquinaria industrial, averiadas o desgastadas por el uso, superando los estándares originales de la pieza nueva. Por lo tanto, el desarrollo de este tipo de procesos tiene un gran campo de aplicación, sobre

todo al tomar en cuenta que es posible ahorrar dinero con la aplicación de recubrimientos que aumenten la vida útil de máquinas, piezas o partes mecánicas.

2.2 Tipos de Rociado Térmico

Los procesos de rociado pueden ser clasificados en procesos de combustión y en procesos eléctricos. Los procesos de combustión incluyen el rociado por llama, rociado por detonación y HVOF, mientras que los procesos eléctricos incluyen el rociado por arco eléctrico y el rociado por plasma.

Dentro de los procesos de combustión, el rociado por llama es uno de los procesos más antiguos de rociado térmico que existe. El mismo genera bajas velocidades de proyección (subsónicas) y utiliza el calor generado por el proceso de combustión de una mezcla de gas combustible (usualmente acetileno o propano) y oxígeno, para la semi-fusión del material de recubrimiento que es suministrado continuamente en el extremo de la pistola de rociado, donde el mismo es fundido e impulsado al sustrato mediante una corriente de aire comprimido. Debido a las bajas velocidades de proyección de partículas comparado con otros procesos de termo-rociado, este tipo de recubrimientos generalmente es de menor calidad, tienen alta porosidad y bajas fuerzas cohesivas y adhesivas.

En el rociado por detonación, una mezcla de oxígeno, acetileno y polvos del material de alimentación, es detonada varias veces por segundo en la cámara de una pistola mediante un proceso de combustión continuo y, a través de una serie de explosiones intermitentes, las partículas se funden y se proyectan hacia la superficie o sustrato. El material es depositado a muy altas velocidades para producir recubrimientos muy densos y con altas durezas. Los recubrimientos obtenidos con este método son de excelente calidad pero con un costo muy alto.

Por último, el proceso de HVOF es uno de los métodos más nuevos de rociado térmico y está íntimamente relacionado al rociado por llama, pero la diferencia esencial entre ellos es que en el rociado por llama el proceso de combustión se realiza en el aire, mientras que en el HVOF la combustión se realiza en una pequeña cámara. En este proceso se minimiza la entrada térmica y se maximiza la energía cinética para producir recubrimientos que son realmente densos, con baja porosidad y alta fuerza de enlace. El proceso utiliza una mezcla de oxígeno/combustible que, dependiendo de los requerimientos del usuario, puede ser propano, propileno o hidrógeno. El material en forma de polvo es introducido en el cabezal de una pistola de rociado utilizando nitrógeno como gas conductor. El combustible mezclado con el oxígeno es eyectado de la boquilla y encendido. Estos gases combustionados forman un anillo por donde el material pasa, es fundido y proyectado a velocidades superiores a 5 veces la velocidad del sonido contra la superficie del sustrato. Estos recubrimientos producen muy bajos efectos de esfuerzos residuales permitiendo espesores bastante altos.

Ahora bien, dentro de los procesos eléctricos se encuentra el rociado de alambre por arco eléctrico. En este proceso se genera un arco eléctrico entre dos electrodos consumibles o alambres metálicos que funcionan como material de aporte. Los dos electrodos están eléctricamente cargados con polaridad inversa y son ingresados a la pistola de arco eléctrico a una velocidad coordinada. Cuando los alambres llegan al punto de contacto, las cargas opuestas crean una energía suficiente para derretir continuamente las puntas de los alambres, mientras una corriente de aire comprimido es utilizada para atomizar el material líquido y acelerarlo contra la superficie a recubrir. La combinación de las altas temperaturas del arco y la velocidad de las partículas le confieren a los recubrimientos rociados por arco eléctrico una excelente fuerza de adhesión y cohesión, y menores niveles de porosidad que los recubrimientos rociados por llama. Sin embargo, el uso de aire comprimido para la atomización y propulsión de las partículas puede traer como consecuencia un alto contenido de óxidos en el recubrimiento.

Para concluir con los procesos de rociado por arco eléctrico tenemos el rociado por plasma, el cual se describirá a continuación con mayor profundidad, ya que es el método a utilizar en el presente proyecto de investigación.

2.3 Rociado Térmico por Plasma

El sistema de rociado térmico por plasma es muy flexible debido a que desarrolla suficiente energía para fundir cualquier material. Gracias a las altas temperaturas y altas energías térmicas del plasma jet, se pueden rociar materiales con alto punto de fusión tales como cerámicas y metales refractarios.

Este proceso utiliza un arco eléctrico DC para generar un flujo de plasma gaseoso parcialmente ionizado a muy altas temperaturas que actúa como la fuente de calor para el rociado. El arco se forma entre dos electrodos no consumibles, el cátodo de tungsteno y el ánodo de cobre, separados por una pequeña distancia dentro de una cámara. Cuando la corriente continua es aplicada al cátodo, este forma un arco eléctrico con el ánodo mientras los gases pasan por la cámara. El arco eléctrico generado es tan potente que disocia e ioniza los gases, transformándolos en un estado de la materia conocido como "plasma". Mientras el plasma inestable se recombina de nuevo a su estado gaseoso, se libera una gran cantidad de energía térmica donde las temperaturas pueden llegar a los 5000 – 8000 °C (9000 - 14500 °F) (Burns y Bradley, 1967). En ese momento se inyecta el material de aporte en forma de polvo a la cámara de gas, el cual es fundido y disparado a grandes velocidades (aproximadamente 200-300 m/seg) y a altas temperaturas por un pequeño orificio para producir un jet de gas caliente. Inevitablemente, algunas partículas de aire son arrastradas por la corriente de rociado, por lo que puede ocurrir la oxidación del material de aporte. En la Figura 2.3 se observa el esquema general del sistema de rociado térmico por plasma.

Un aspecto importante a mencionar es que a pesar de las altas temperaturas de este proceso, el sustrato o el componente a reconstruir, elevará su temperatura solamente de 38 °C a 260 °C (100 °F a 500 °F). Además, el proceso de rociado por plasma genera recubrimientos de alta calidad mediante la combinación de altas temperaturas, un medio de rociado relativamente inerte y altas velocidades de partícula.

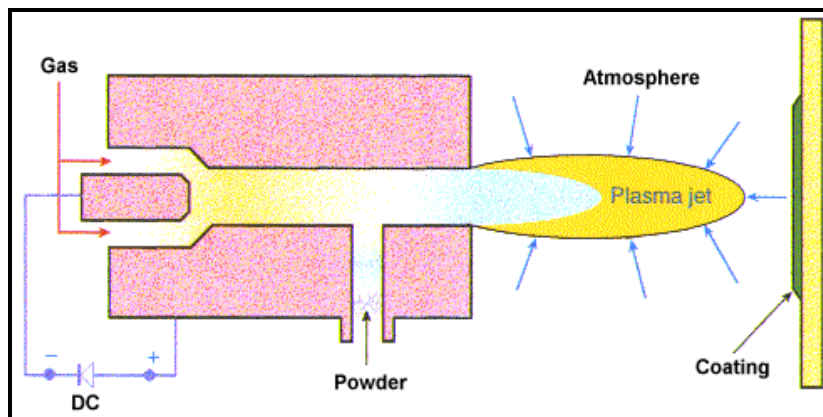


Figura 2.3 Esquema del sistema de rociado por plasma (tomada de AirProducts).

Las pistolas para el rociado térmico por plasma han sido diseñadas para usos bajo una gran variedad de condiciones y parámetros de operación. En los comienzos del desarrollo de este proceso, no se tenía suficiente información de la influencia de las variables involucradas, ni de cómo éstas afectaban la calidad y el desempeño de los recubrimientos. Esto debido a que el proceso en sí, implica la formación de un jet de plasma a altas velocidades y altas temperaturas, con reacciones físicas y químicas violentas, complejas y difíciles de estudiar.

Sin embargo, en los últimos años el proceso de rociado térmico por plasma se ha convertido en una tecnología bastante aceptada en la industria debido a que ya se tiene un amplio conocimiento de cuales variables afectan a un material en particular y de que modo lo hacen.

2.4 Parámetros de Deposición para el Proceso de Rociado Térmico por Plasma

Existen dos factores claves que afectan la calidad de un recubrimiento: la preparación de la superficie y los parámetros de rociado. El primero es importante para la adhesión del recubrimiento, mientras que el segundo afecta la microestructura de los depósitos, su resistencia, y pueden influir en el desempeño de los mismos. Estos parámetros son seleccionados en base a las limitaciones del equipo disponible y al proceso de manufactura del recubrimiento, pero la meta siempre es determinar la mejor configuración de cada parámetro para que la calidad del recubrimiento sea máxima (Babu et. al., 1996), y con el máximo aprovechamiento del potencial metalúrgico de cada material utilizado.

En cuanto a la preparación de la superficie, influyen factores como la rugosidad superficial y el precalentamiento del sustrato. Cuando la rugosidad del sustrato es baja, las muestras presentan numerosos huecos o espacios en la interfase recubrimiento-sustrato, lo que origina la ausencia de un anclaje mecánico entre las partículas del recubrimiento y la superficie del mismo, mientras que una alta rugosidad en la superficie del sustrato asegura una mejor adhesión. Por otra parte, el precalentamiento del sustrato, además de remover toda la humedad presente en la superficie, permite su expansión. Este precalentamiento genera un alivio de tensiones en la intercara y también, alarga la zona de contacto entre las gotas proyectadas y la superficie a recubrir. Consecuentemente, la adhesión del sustrato incrementa (Babu et. al., 1996).

Con respecto a los parámetros de rociado, existen diferentes variables que influyen en el proceso a la hora de querer producir un recubrimiento óptimo. Dentro de la etapa de deposición como tal tenemos: tipo de pistola, selección del gas primario y gas secundario, caudal de los gases, voltaje, amperaje. En cuanto a las variables involucradas en el proceso podemos mencionar: la distancia de rociado, enfriamiento de la pistola y del sustrato durante el rociado, la velocidad de las partículas en vuelo,

número de pases para generar el espesor requerido del recubrimiento. Y en el caso del material del recubrimiento encontramos: la forma y el tamaño de los polvos, método de fabricación y composición química de los mismos, velocidad de alimentación y flujo del gas de transporte.

Desde un punto de vista científico, la velocidad y temperatura de las partículas así como la temperatura del sustrato son los parámetros más importantes, los cuales determinan el proceso de formación y las propiedades de los depósitos. Los parámetros de las partícula afectan casi todos los subprocesos dentro del proceso completo de deposición, definiendo así la eficiencia y microestructura de los recubrimientos, mientras que la temperatura del sustrato tiene una influencia significativa en la morfología de los splats y en la microestructura y propiedades de los depósitos (Sampath et. al., 2003).

2.4.1 Selección del Gas de Plasma

Los gases dentro del proceso de plasma son de suma importancia ya que son los que aportan la energía térmica necesaria para el calentamiento de las partículas. En general, estos gases no deben reaccionar con el material a rociar, por ello se seleccionan gases inertes como el argón o el helio, los cuales representan una opción segura en cuanto a reacciones químicas se refiere. Cuando estos gases no proporcionan la energía térmica suficiente, se habla de considerar otros gases como por ejemplo el nitrógeno, el cual no reacciona adversamente con muchos materiales, y al ser un gas diatómico, aporta mucha más energía. Este aporte de energía se debe a que en primer lugar, las partículas ionizadas se recombinan formando átomos del gas, pero éstos a su vez deben recombinarse nuevamente para conformar la estructura molecular del gas original, permitiendo así que en esas dos etapas se libere una gran cantidad de energía y las partículas puedan ser calentadas más rápidamente. En muchos casos también se utiliza una mezcla de dos gases (uno es llamado gas primario y el otro gas secundario), para controlar el nivel de la energía y las

características de formación del arco en el sistema de rociado térmico por plasma. La utilización de un gas secundario imparte buenas propiedades de transferencia de calor a las partículas del material a rociar, pero aumenta el voltaje y por consiguiente, la energía requerida en el proceso.

2.4.2 Flujo del Gas de Plasma

Si se mantiene la misma potencia de entrada (lo que implica mantener el mismo amperaje y el mismo voltaje), mientras mayor es el caudal del gas, menor es la temperatura a la salida de la boquilla de la pistola y mayor es la velocidad generada. La razón de esto es que el número de átomos por unidad de volumen se incrementa mientras que la potencia total suministrada no; esto hace que la energía del arco formado no sea suficiente para ionizar o disociar todo el gas. Lo mismo sucede si se utiliza un gas secundario, pero la influencia del flujo de gas secundario en la velocidad, es mayor que en la temperatura generada (Qunbo, Lu y Fuchi, 2007).

2.4.3 Voltaje

La selección del gas para el proceso de rociado térmico por plasma determina el voltaje por unidad de longitud de arco, mientras que la velocidad del gas determina la longitud del arco. Por lo tanto el voltaje, que es el que proporciona la energía cinética a las partículas de deposición, es prácticamente determinado por el gas y la pistola de plasma. Sin embargo, a la hora de determinar un voltaje específico, hay que tomar en cuenta las caídas de voltaje que se producen a lo largo del sistema.

2.4.4 Amperaje

La temperatura del gas de plasma depende directamente de la cantidad de corriente suministrada y del caudal del gas. Por lo tanto, el amperaje juega un papel importante ya que es el que proporciona la energía térmica necesaria para el calentamiento de las partículas en vuelo. Esta energía debe ser suficiente como para fundir el material que

va a conformar el recubrimiento, pero no tan elevada como para generar la evaporación del mismo.

El control del amperaje y por lo tanto, de la cantidad de corriente suministrada en conjunto con el voltaje aplicado, permite determinar la potencia del sistema. La mayoría de los recubrimientos rociados pueden ser obtenidos con potencias entre 15 y 25 Kw, pero generalmente las potencias utilizadas para el rociado térmico por plasma atmosférico están entre los 25 y 40 Kw.

2.4.5 Distancia de Rociado

Esta es una de las variables mejor documentadas para el proceso de rociado térmico, ya que es fácil de controlar y la investigación de sus efectos sobre las propiedades de los recubrimiento es relativamente sencilla. En líneas generales se dice que, si la pistola está muy lejos del sustrato, la partícula se enfría en el trayecto favoreciendo su solidificación y desmejorando la calidad del recubrimiento y eficiencia del proceso, ya que la misma rebota o se adhiere muy ligeramente al sustrato. Stolarski y Tobe (1996), encontraron que para algunos depósitos, como por ejemplo los de molibdeno, la resistencia al desgaste por deslizamiento del recubrimiento es función de la distancia de rociado bajo ciertas condiciones de carga. Además, encontraron que el contenido de óxido en el recubrimiento aumenta con el incremento de la distancia de rociado, al igual que su dureza. Por el contrario, si la pistola está demasiado cerca, la violencia en el choque favorece la pérdida de material y el recubrimiento se torna irregular (Colmenares, 2004).

2.4.6. Características del Material de Alimentación

La manufactura y selección de los polvos de rociado es uno de los factores que más contribuye a la calidad y estructura del recubrimiento resultante. Aunque el material a rociar se selecciona en función de las propiedades necesarias para cierta aplicación en

particular, el mismo no constituye una variable que puede ser manipulada a la hora de realizar el rociado. Sin embargo, la composición química de los polvos debe garantizar que éstos no se degraden ni reaccionen químicamente con los gases de transporte.

No solo la composición química define la respuesta de un material al ser rociado térmicamente. También es necesario que posea características apropiadas de tamaño de grano, distribución, morfología etc. Por ejemplo, el tamaño de las partículas afecta significativamente las interacciones entre éstas, la fuente de calor, la atmósfera y el sustrato. También es deseable que la morfología de los polvos sea esférica, en lugar de irregular o con ángulos pronunciados e imperfecciones, tanto para garantizar una formación adecuada de los splats, como para evitar esfuerzos residuales innecesarios en el recubrimiento (Colmenares, 2004).

El tamaño de los polvos por lo general oscila entre los 5 y 80 micrómetros a fin de alcanzar condiciones de velocidad y temperatura aceptables para la generación de un recubrimiento de buena calidad. Según Krepski y Drossman (1991), un tamaño de partícula relativamente pequeño puede ocasionar esfuerzos residuales y espesores muy pequeños de recubrimiento. Estos mismos investigadores reportan que si el tamaño de la partícula es relativamente grande, podría dificultarse la absorción de calor, trayendo como consecuencia gotas semifundidas o no fundidas y posible porosidad dentro del recubrimiento, comprometiendo de esta manera la calidad de los depósitos.

2.4.7 Velocidad de Alimentación de los Polvos

La tasa de alimentación de los polvos es un parámetro importante que afecta tanto la estructura final y la densidad del recubrimiento, como la eficiencia del mismo. Si existe una alta tasa de alimentación, el polvo no es calentado apropiadamente y no solo la eficiencia del recubrimiento disminuye, sino que además contendrá partículas

atrapadas de material no fundido. Por el contrario, si la tasa de alimentación es muy baja, el costo del proceso es mucho mayor, disminuyendo así su productividad. Además, al ser menor la cantidad de material proyectado, éste absorbe más calor llegando inclusive a vaporizarse, afectando indudablemente la eficiencia de la deposición (Capote y González, 2006).

2.4.8 Presión del Gas de Transporte

La presión del gas de transporte, además de controlar el mecanismo de choque y formación de los splats, debe ser suficiente como para garantizar el paso del material por el eje central del jet de plasma. Esto permite que las partículas absorban la mayor cantidad de calor posible.

2.5 Material del Recubrimiento

El material para realizar un recubrimiento en particular puede elegirse con diferentes propósitos como aumentar la resistencia al desgaste, a la oxidación, a la corrosión, aumentar la conductividad eléctrica, para la restauración dimensional de superficies desgastadas, entre otros.

Los materiales rociados por plasma a ser considerados para una aplicación en particular deben ser seleccionados, si es posible, entre aquellos que han sido desarrollados específicamente para este proceso. Entre los materiales que pueden ser depositados a través de un proceso de rociado térmico por plasma se encuentran los metales, cerámicos, polímeros o cualquier combinación de estos que se necesite para obtener un amplio rango de propiedades físicas y/o mecánicas. Dentro de los numerosos materiales metálicos que pueden ser rociados se encuentra el molibdeno. El molibdeno es un material refractario con un punto de fusión de aproximadamente 2620 °C (4748 °F), además de ser un metal duro, no magnético y que posee buena conductividad térmica y eléctrica.

En la industria del rociado térmico, el molibdeno muchas veces es mezclado con elementos como cromo o níquel, que mejoran la adhesión y cohesión del recubrimiento (Rastegar y Craft, 1993), para luego ser depositado en componentes en movimiento donde el desgaste es un problema crítico de desempeño. En la Figura 2.4 se muestra una micrografía de polvos molibdeno con morfología esférica (apariencia rugosa) y polvos de una aleación Ni-Cr (esferas sólidas) producidas por aglomerado.

Una gran variedad de composiciones resultantes pueden ser generadas por la mezcla de molibdeno con otros polvos que, en la mayoría de los casos, contienen cantidades variables de níquel, cromo, boro y silicio.



Figura 2.4 Polvo Mo + Aleación Ni-Cr (tomado de IMOA).

Estos recubrimientos de molibdeno rociados térmicamente son usados extensamente en diferentes aplicaciones industriales para combatir la degradación de partes y estructuras debido al desgaste mecánico, y así poder mejorar el funcionamiento de componentes de ingeniería tales como pistones, anillos de pistones, ejes y cigüeñales (Babu et. al., 1996), ya que aumentan la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la degradación térmica. Además, el molibdeno encuentra aplicaciones en componentes industriales como sellos y rodamientos, como un recubrimiento superficial para prevenir la degradación de esas superficies que se encuentran en condiciones de contacto deslizante, ya que reduce el coeficiente de fricción. Sin embargo, su uso no es recomendable en aplicaciones que requieran resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Tabla 2.1 Polvos base molibdeno para aplicaciones en rociado térmico.

Material	Proceso de Producción	Proceso de Rociado	T _{Max} °C	HV
Mo	Esferoizado	Llama/Plasma	340	200 - 700
Mo	Aglomerado	Plasma	340	400 - 600
Mo	Sinterizado	Plasma/HVOF	340	900
Mo/ 3-4% O	Aglomerado, Sinterizado	HVOF	340	900
Mo/NiCrBSi 70/30	Mezclado	Plasma/HVOF	340	600 - 800
Mo/NiCrBSi 75/25	Mezclado	Plasma/HVOF	340	600 - 800
Mo/NiCrBSi 30/70	Mezclado	Plasma/HVOF	340	600 - 800

La tabla 2.1 resume cualitativamente los polvos base molibdeno más utilizados para aplicaciones en rociado térmico, los métodos típicos utilizados para su fabricación, el proceso de rociado recomendado para la deposición de los mismos, la temperatura máxima de uso y la dureza Vickers típica del recubrimiento.

El material a utilizar en el presente trabajo de investigación para lograr los recubrimientos es una aleación base molibdeno-níquel, cuya composición es 75%wtMo – 25%wt NiCrBSi, generado por la mezcla mecánica de ambos polvos. Los elementos aleantes (NiCrBSi) después del rociado térmico, se distribuyen uniformemente a lo largo de la matriz de molibdeno, obteniendo así una composición homogénea y evitando la acumulación de ciertas fases en una sola zona.

Como un ejemplo de la aplicación de estos recubrimientos, los polvos de molibdeno puro y algunas de las aleaciones de molibdeno mencionadas en la tabla anterior, han sido estudiados como material de recubrimiento para los sincrónicos (synchronizer rings), ya que mejoran la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción de los mismos.

2.6 Desgaste

El desgaste puede ser definido como la pérdida no deseada de material sólido por la interacción mecánica de superficies deslizantes (Brostow, 1979). Según la ASTM, desgaste “es el daño producido a una superficie sólida, que implica generalmente la pérdida progresiva o desplazamiento de material, debido al movimiento relativo entre esa superficie y una sustancia o sustancias de contacto”.

Todos los procesos de desgaste toman lugar cuando existe una superficie de contacto entre sólidos en movimiento, siendo el requerimiento que exista degradación y remoción del material en la zona de interacción. La escala de material removido puede ser atómica, como ha sido propuesta en el modelo para el desgaste de diamante de Seal (Hartley, 1980) o macroscópica, en las cuales cantidades relativamente grandes de material son removidas, tal como ocurre en maquinaria diseñada para operaciones de triturado y molido.

La magnitud del desgaste depende principalmente de las propiedades intrínsecas del material utilizado, de la naturaleza y condición de las superficies en fricción, y de las fuerzas químicas y físicas que actúan en la superficie del material utilizado. Debido a la compleja naturaleza del desgaste, no hay una relación cuantitativa que permita calcular la cantidad de desgaste para ensayos de laboratorio.

2.7 Mecanismos de Desgaste

Existen diferentes tipos de desgaste, los cuales generalmente actúan de forma combinada. Para su estudio nos referimos a la American Society of Metals (ASM, 1994), cuya clasificación los desglosa en cinco tipos principales: adhesivo, abrasivo, corrosivo, erosivo y por fatiga superficial. Otros autores (Brostow, 1979) clasifican los mecanismos de desgaste de manera diferente, siendo la diferencia principal entre esta clasificación y la elegida para este estudio, el hecho de que consideran el

desgaste oxidativo como un mecanismo aislado al desgaste corrosivo, además de no tomar en cuenta el desgaste erosivo como un mecanismo de desgaste principal; mientras que Shaw (Hartley, 1980) y Burwel (Jastrzebski, 1959) consideran cuatro tipos de desgaste principal: adhesivo, abrasivo, corrosivo y por fatiga superficial.

2.7.1 Desgaste Adhesivo

El desgaste adhesivo es el tipo de desgaste básico, siempre presente en diferentes grados cuando se presenta cualquier tipo de contacto entre superficies sólidas. El desgaste por adhesión es llamado rozamiento, frotamiento o rayado, a pesar de que algunos de estos términos son utilizados para definir otros fenómenos de desgaste. Es aquel que ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies sólidas ocasiona que los fragmentos removidos de una se adhieran sobre la otra (op. cit.). Esta adhesión se da a nivel de sus estructuras atómicas, cuando ambas superficies se encuentran en movimiento relativo y se encuentran expuestas a altas presiones en su zona de contacto. Subsecuentemente las fuerzas de deslizamiento fracturan las uniones separando el material de una superficie y transfiriéndola a otra; esto resulta en la formación de pequeñas cavidades en una de las superficies y pequeñas proyecciones en la otra, que a su vez pueden conducir a un daño adicional. También puede presentarse desprendimiento del material, lo que contribuye a la acción de otros mecanismos de desgaste.

Hay distintos factores que influyen para que este fenómeno ocurra, como son el acabado superficial, el material de las superficies y la temperatura. Un excelente acabado superficial de dos superficies de igual material, permite que éstas se adhieran con mucha facilidad, esto se debe a que tanto la similitud del material como la poca rugosidad, colaboran en ese enlace a nivel atómico. La temperatura influye de manera contraria al fenómeno de desgaste adhesivo debido a que, en la ocurrencia de este fenómeno, se aumenta la temperatura formando óxido, el cual reduce la velocidad de desgaste por adhesión ya que el óxido actúa como un lubricante. Sin embargo, si la

formación de este óxido ocurre a tasas muy elevadas, entonces se produce un fenómeno de desgaste mayor, como lo es la corrosión.

Este mecanismo de desgaste es común en equipos como cojinetes de deslizamiento, chumaceras, bocinas, bujes, engranajes, etc.

2.7.2 Desgaste Corrosivo

Es el resultado de la acción combinada de un ambiente corrosivo y fuerzas mecánicas actuando sobre una superficie. Es ocasionado por la reacción superficial de un metal con el medio que lo rodea, con consecuente formación de películas superficiales (óxidos). Regularmente estas películas son duras y crean una capa protectora sobre la superficie, que va creciendo y a su vez se fragiliza, lo que la hace propensa a ser removida dejando expuesto al material nuevamente para que el ciclo se vuelva a repetir. Este material desprendido en el caso de dos superficies en contacto se comporta como un tercer cuerpo, pudiendo crear otro tipo de desgaste, en particular el desgaste abrasivo.

Este tipo de desgaste colabora en la propagación o formación de otros tipos de desgaste que pudieran ser muy perjudiciales para la disminución de la vida útil de las maquinarias o elementos de máquinas. Es típico observar este tipo de desgastes en los cascos de los barcos, carrocerías de autos y en general, en superficies expuestas al medio ambiente.

2.7.3 Desgaste Erosivo

Es un tipo de desgaste que involucra pérdidas de material de una superficie en contacto con un fluido que contiene partículas. Las partículas son impulsadas por el fluido en el cual éstas se encuentran en suspensión, y van deformando plásticamente la superficie impactada, produciendo sobre la misma una superficie granular fina. El

movimiento relativo entre la superficie y el fluido es esencial para este proceso, y la fuerza de las partículas que causan el daño es aplicada por el fluido. La velocidad de propagación de este tipo de desgaste aumenta con la velocidad a la que viajan las partículas y con el ángulo de impacto de las mismas sobre la superficie.

Se puede considerar como un desgaste abrasivo con la diferencia de que en la abrasión, la fuerza ejercida por las partículas erosivas en el material es debida a su desaceleración, mientras que en la erosión, la fuerza que se aplica es externa y aproximadamente constante.

La erosión en la cual el movimiento relativo de las partículas es casi paralelo a la superficie erosionada es llamada erosión abrasiva, mientras que la erosión en la cual el movimiento relativo de las partículas es casi normal a la superficie erosionada es llamada erosión por choque.

Este fenómeno es típico de maquinaria para procesos industriales que involucren chorros de líquidos o gases con sólidos en suspensión, tales como compresores, turbinas, granalladoras, entre otros.

2.7.4 Desgaste por Fatiga Superficial

Observado principalmente en aplicaciones giratorias, tales como en engranajes o en rodamientos, donde las cargas cíclicas son producidas por las bolas o rodillos sobre las pistas. Este tipo de desgaste se produce por la aplicación continua de cargas, las cuales causan tensiones sobre las capas superficiales, creando fisuras sobre las mismas. Estas fisuras, que son pequeñas inicialmente, se propagan paralelas a la superficie, causando un escamado que ocasiona un repentino desprendimiento de material.

Las superficies de alta dureza y buen acabado superficial, libres de rayaduras, fisuras, y otras imperfecciones reducen considerablemente el desgaste por fatiga superficial.

2.7.5 Desgaste Abrasivo

Se llama abrasión al desgaste producido por partículas duras que son forzadas en movimiento contra una superficie, ocasionando deformación plástica y desprendimiento de material. Se considera que este tipo de desgaste puede tomar dos formas externas: una en la cual la deformación plástica es lo más importante, y la otra en la cual la fractura con deformaciones plásticas limitadas es lo que predomina.

En el desgaste abrasivo, la severidad de la superficie dañada es mucho menor que en el desgaste adhesivo y las superficies deslizantes pueden seguir trabajando hasta que sean completamente desgastadas (Jastrzebski, 1959). Este tipo de desgaste se puede visualizar en equipos de perforación de suelos, molinos de bolas, trituradoras, bombas y en algunos casos, en cuerpos en contacto deslizante.

Según la ASTM, el desgaste abrasivo es aquel “debido a partículas o protuberancias duras que son forzadas unas contra otras y que se mueven a lo largo de una superficie sólida”. Este desgaste se produce cuando partículas duras penetran una superficie y desplazan o remueven material en forma de astillas alargadas o tiras. Debido a ello, una superficie lisa o pulida se vuelve áspera, con marcas y ranuras bastante irregulares, pudiendo o no, haber productos o restos metálicos desprendidos o adheridos.

Cuando las partículas abrasivas se ponen en contacto con el material, éste es removido por mecanismos que dependen de la naturaleza del sistema. El principal de ellos es, en este caso, el corte o micromaquinado de la superficie, ocasionado por partículas duras que se comportan como pequeñas herramientas de corte. Se introduce, por otro lado, deformación plástica localizada y endurecimiento por

deformación, que a su vez trae como consecuencia efectos de fatiga (Dallo, Conde y Ortiz, 1993). Otro de estos mecanismos es el arado, que generalmente se presenta bajo cargas ligeras y que ocurre cuando se desplaza material en forma de surcos, trayendo como consecuencia la pérdida real de material. Según Sedriks y Mulhearn (Pinto y Rangel, 1999), para una partícula abrasiva (de forma angular) existe un ángulo crítico para el cual ocurre el proceso de transición entre el arado y el corte, que depende del material que está sometido a abrasión. Este ángulo varía de 45° para el cobre hasta 85° para el aluminio.

Para materiales dúctiles, los mecanismos de desgaste abrasivo más frecuentes son el arado, la formación de bordes y el cote, en cambio para materiales frágiles se observa un mecanismo adicional: la microfractura, la cual ocurre cuando las fuerzas aplicadas por el abrasivo exceden la tenacidad de fractura del material.

El desgaste abrasivo puede ser un desgaste entre dos agentes (Figura 2.6), que es aquel causado por el desplazamiento de material ocasionado por una superficie dura contra una suave, o desgaste entre tres agentes, que es el debido a la presencia de partículas duras introducidas como polvo o alguna otra impureza entre dos superficies deslizantes (Rabinowicz, 1992). Dada las fuerzas de compresión aplicadas en el desgaste entre tres agentes, las partículas abrasivas se fracturan, así como también aquellas partículas duras de segunda fase presentes en la matriz metálica. Aún cuando la carga aplicada pueda ser baja, el esfuerzo de compresión ejercido sobre el grano abrasivo lo lleva hasta el punto de resistencia de rotura por compresión, causando deformación de los constituyentes dúctiles, agrietamiento en aquellos que son frágiles y producción de fragmentos afilados del abrasivo roto. A su vez, en este tipo de desgaste presenta, además de material removido, gran cantidad de material deformado plásticamente. (Dallo et. al., 1993), y es común en maquinaria industrial desprovista de lubricación.

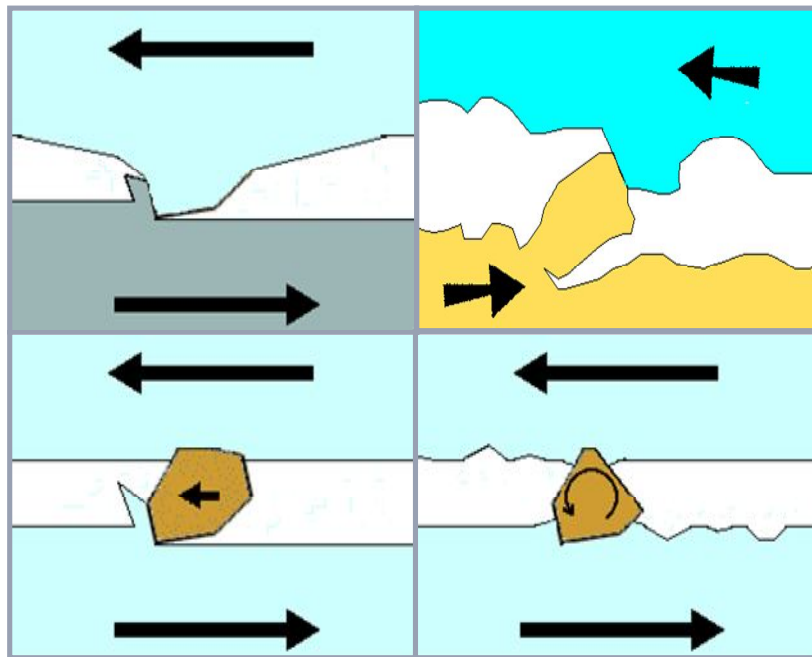


Figura 2.5 Clasificación del desgaste abrasivo.

Los factores más importantes que afectan el desgaste abrasivo son: tiempo, carga, temperatura, materiales, lubricante, medio ambiente, vibración, desgaste, ruido, fricción, acabado superficial, geometría y velocidad.

Las partículas abrasivas pueden ser tanto incrustaciones del material, como partículas sueltas. El desgaste causado por partículas duras es difícil de controlar debido a que siempre hay impurezas presentes en el aire, en diferentes cantidades y formas. Partículas abrasivas sueltas también pueden llegar a interponerse entre las superficies deslizantes causando de esta manera un desgaste considerable. La cantidad de desgaste depende del tamaño, forma y dureza de las partículas. Éstas hacen surcos en las superficies desgastadas, generalmente de tamaño irregular, causando la remoción del material de la superficie, y por ende, generando un desgaste gradual de la misma. Este mecanismo es el que genera más desgaste en la industria de la maquinaria. (Jastrzebski, 1959).

En general, con respecto a las partículas abrasivas, para disminuir la abrasión se requiere tamaños reducidos, formas redondeadas y disminución de las velocidades y cargas de impacto.

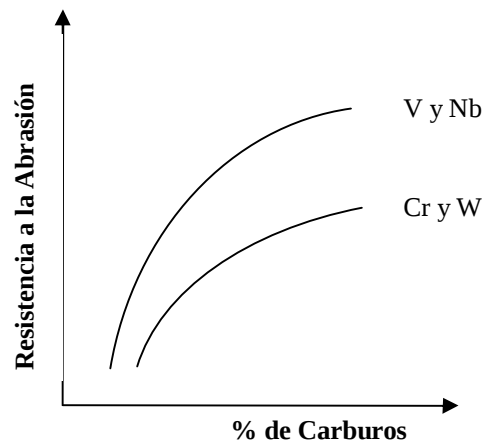


Figura 2.6 Influencia de los carburos en la resistencia a la abrasión.

En la Fig. 2.6, se puede apreciar que el contenido de carburos es un factor importante en la reducción de la abrasión en aceros, siendo los carburos de vanadio y niobio más efectivos que los de cromo y tungsteno (Dallo et. al., 1993).

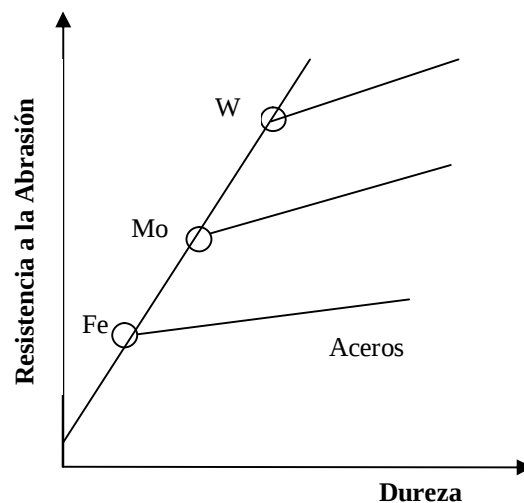


Figura 2.7 Influencia de la dureza en la resistencia a la abrasión.

Como se puede ver en la Figura 2.7, la resistencia a la abrasión para los metales aumenta con la dureza; sin embargo, para los aceros, esta resistencia resulta ser menor que para metales puros de la misma dureza (op. cit.).

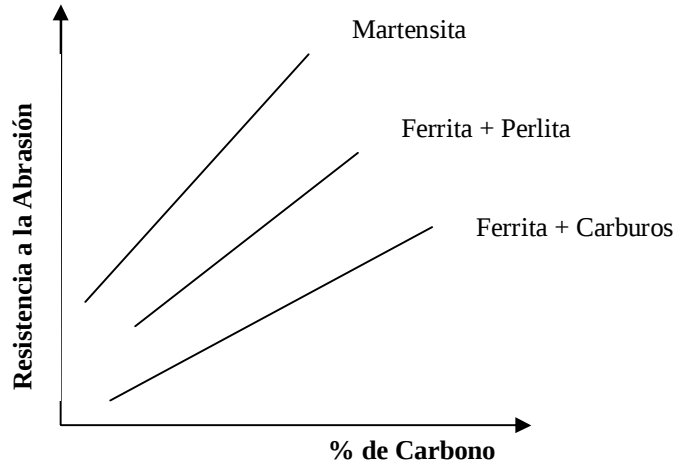


Figura 2.8 Influencia del contenido de carbono en la resistencia a la abrasión.

Por otra parte, en la Figura 2.8 se observa que a mayor contenido de carbono, mayor es la resistencia a la abrasión en los aceros. A su vez, este parámetro es dependiente de la microestructura, siendo la martensita la más resistente. En general, para metales ferrosos las mejores resistencias al desgaste se obtienen en matrices martensíticas, con carburos secundarios uniformemente distribuidos (op. cit.).

2.8 Diseño Experimental

Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida. (Montgomery, 1991).

El campo de la investigación experimental o diseño experimental se remonta a los años 1890 con los trabajos realizados por un investigador inglés llamado Ronald

Fisher en la Estación Agrícola Experimental de Rothamsted, Reino Unido. Los modelos de “Diseño de Experimentos” son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es averiguar si determinados factores influyen en la variable de interés y, de existir influencia de algún factor, cuantificarla. (Vilar, 2006).

La metodología del diseño de experimentos estudia cómo variar deliberadamente las condiciones habituales de un proceso empírico para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta y así obtener un conocimiento más profundo sobre el comportamiento del proceso basándose en la experimentación (op. cit.). Es conocido que si se repite un experimento en condiciones indistinguibles, los resultados presentan una variabilidad que puede ser grande o pequeña.

El objetivo del diseño de experimentos es estudiar si la utilización de un determinado tratamiento produce o no una mejora en el proceso. Para ello, el proceso de experimentación deberá realizarse empleando o no el tratamiento específico. Si la variabilidad experimental es grande, sólo se detectará la influencia del uso del tratamiento cuando éste produzca grandes cambios en relación con el error de observación.

Contribuciones en la metodología del diseño experimental fueron introducidos a principios de la década de 1980, por el profesor Genichi Taguchi. A pesar de que la filosofía que recomienda es razonable y debe incluirse en el proceso de mejoramiento de la calidad de toda organización, Taguchi ha propuesto algunos nuevos métodos de análisis estadístico de datos y de diseño de experimentos que son innecesariamente complicados, ineficientes y a veces, ineficaces (Montgomery, 1991). Para que la metodología de diseño de experimentos sea eficaz es fundamental que el experimento esté bien diseñado.

Un experimento se realiza por alguno de los siguientes motivos:

- Determinar las principales causas de variación de la respuesta.
- Encontrar las condiciones experimentales con las que se consigue un valor extremo en la variable de interés o respuesta.
- Comparar las respuestas en diferentes niveles de observación de variables controladas.
- Obtener un modelo estadístico-matemático que permita hacer predicciones de respuestas futuras.

Uno de los principales objetivos de los modelos estadísticos y, en particular, de los modelos de diseño de experimentos, es controlar la variabilidad de un proceso aleatorio que puede tener diferente origen. De hecho, los resultados de cualquier experimento están sometidos a tres tipos de variabilidad cuyas características son las siguientes:

— Variabilidad sistemática y planificada. (“deseable”)

Esta variabilidad viene originada por la posible dispersión de los resultados debida a diferencias sistemáticas entre las distintas condiciones experimentales impuestas en el diseño por expreso deseo del experimentador. Es deseable que exista esta variabilidad y que sea identificada y cuantificada por el modelo.

— Variabilidad típica de la naturaleza del problema y del experimento.

Es la variabilidad debida al ruido aleatorio. Este término incluye, entre otros, a la componente de variabilidad no planificada denominada error de medida. Es una variabilidad impredecible e inevitable. Es una variabilidad que va a estar siempre presente pero que es tolerable.

— Variabilidad sistemática y no planificada. (“amenaza con el desastre”)

Esta variabilidad produce una variación sistemática en los resultados y es debida a causas desconocidas y no planificadas. En otras palabras, los resultados están siendo sesgados sistemáticamente por causas desconocidas. La presencia de esta variabilidad

supone la principal causa de conclusiones erróneas y estudios incorrectos al ajustar un modelo estadístico.

2.8.1 Planificación de un Experimento

Un experimento es un estudio en el que al menos una variable es manipulada y las unidades son aleatoriamente asignadas a los distintos niveles o categorías de las variables manipuladas. (Pedhazur y Pedhazur, 1991)

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores, cuya influencia puede estar oculta por la variabilidad de los resultados muestrales. Es fundamental conocer los factores que influyen realmente y estimar esta influencia. Para conseguir esto es necesario experimentar, variar las condiciones que afectan a las unidades experimentales y observar la variable respuesta. Del análisis y estudio de la información recogida, se obtienen las conclusiones.

La forma tradicional que se utilizaba en la experimentación, para el estudio de estos problemas, se basaba en estudiar los factores uno a uno, esto es, variar los niveles de un factor, permaneciendo fijos los demás. Esta metodología presenta grandes inconvenientes tales como:

- Es necesario un gran número de pruebas.
- Las conclusiones obtenidas en el estudio de cada factor tienen un campo de validez muy restringido.
- No es posible estudiar la existencia de interacción entre los factores.
- Es inviable, en muchos casos, por problemas de tiempo o costo.

Las técnicas de diseño de experimentos que se basan en estudiar simultáneamente los efectos de todos los factores de interés, son más eficaces y proporcionan mejores resultados con un menor coste.

En la Tabla 2.2 se enuncian las posibles fuentes de variación de un experimento.

Tabla 2.2 Posibles fuentes de variación de un experimento.

Fuente	Tipo
Debida a las condiciones de interés (Factores tratamiento)	Planificada y sistemática
Debida al resto de condiciones controladas (Factores “nuisance”)	Planificada y sistemática
Debida a condiciones no controladas (error de medida, material experimental, ...)	No planificada, pero ¿sistemática?

Los modelos de diseño de experimentos, según sean los factores incluidos en el mismo, se pueden clasificar en: modelo de efectos fijos, modelo de efectos aleatorios y modelos mixtos. A continuación se precisan estas definiciones.

Un factor de efectos fijos es aquel en el que los niveles han sido seleccionados por el experimentador. Si en un modelo todos los factores son fijos se denomina modelo de efectos fijos.

Un factor de efectos aleatorios es aquel en el que los niveles han sido elegidos al azar de una población amplia. Se está interesado en examinar la variabilidad de la respuesta debida a la población de niveles del factor. Si en un modelo todos los factores son aleatorios se denomina modelo de efectos aleatorios.

Los modelos en que se combinan factores de efectos fijos con factores de efectos aleatorios se denominan modelos mixtos.

2.8.2 Principios Básicos en el Diseño de Experimentos

Al planificar un experimento hay tres principios básicos que se deben tener siempre en cuenta:

- El principio de aleatorización. Todos aquellos factores no controlados por el experimentador en el diseño experimental y que pueden influir en los resultados, serán asignados al azar a las unidades experimentales.
- El bloqueo. Dividir las unidades experimentales en grupos llamados bloques de modo que las observaciones realizadas en cada bloque se realicen bajo condiciones experimentales lo más parecidas posibles. A diferencia de lo que ocurre con los factores tratamiento, el experimentador no está interesado en investigar las posibles diferencias de la respuesta entre los niveles de los factores bloque.
- La factorización del diseño. Un diseño factorial es una estrategia experimental que consiste en cruzar los niveles de todos los factores tratamiento en todas las combinaciones posibles.

Los dos primeros principios (aleatorización y bloqueo), son estrategias eficientes para asignar los tratamientos a las unidades experimentales sin preocuparse de qué tratamientos considerar. Por el contrario, la factorización del diseño define una estrategia eficiente para elegir los tratamientos sin considerar en absoluto como asignarlos después a las unidades experimentales.

2.9 Diseño Experimental Factorial

En el estudio sobre la mejora de procesos industriales (control de calidad), es usual trabajar con problemas en los que hay muchos factores que pueden influir en la variable de interés. La utilización de experimentos completos en estos problemas tiene el gran inconveniente de necesitar un número elevado de observaciones y además puede ser una estrategia ineficaz porque, por lo general, muchos de los factores en estudio no son influyentes y mucha información recogida no es relevante. En este caso una estrategia mejor es utilizar una técnica secuencial donde se comienza por trabajar con unos pocos factores y según los resultados que se obtienen se eligen los factores a estudiar en la segunda etapa.

Por diseño factorial se entiende aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Este tipo de diseño se usa en estudios en los cuales la cantidad de factores a estudiar es igual o mayor a dos, es decir, en experimentos en los que intervienen diversos factores que, en conjunto o asociados, influyen en la respuesta del sistema.

Un estudio realizado bajo este diseño logra que sean evaluadas todas las combinaciones de factores posibles, para así apreciar los efectos de dichas combinaciones en la respuesta o salidas del sistema.

Los factores se pueden definir como variables independientes los cuales influyen en la salida del sistema, mientras que las variables que indican la respuesta del sistema o salidas del proceso, se denominan variables dependientes. En el diseño experimental factorial cada combinación de factores es conocido como tratamientos. Este método se puede representar de la forma x^y , donde la “y” representa los factores involucrados en el proceso y la “x” representa los niveles a los que son evaluados dichos factores, por lo que x^y es igual al número de tratamientos posibles. Hay diferentes casos

particulares de esta metodología, entre ellas tenemos a los diseños experimentales 2^2 , 2^3 , 3^2 , 3^3 que son los mas usados.

2.10 Análisis de Varianza

A veces, los analistas investigan la variabilidad de una población en lugar de su media o proporción. Esto es debido a que la uniformidad de la producción muchas veces es crítica en la práctica industrial. Para ello, casi siempre se introduce el tema del análisis de varianza como respuesta a la necesidad de utilizar una técnica de comparación de más de dos grupos, es decir, como un método para comparar más de dos tratamientos. Si disponemos de medidas cuantitativas continuas que se pueden suponer como procedentes de una distribución de probabilidad normal y queremos comparar dos grupos -dos tratamientos-, la prueba estadística que se utiliza es un contraste de medias basado en la *t* de Student; y cuando se dispone de más de dos grupos, la prueba a emplear es el análisis de varianza.

El análisis de la varianza o ANOVA (Analysis of Variance, según sus siglas en inglés), es un procedimiento estadístico que nos permite dividir la variabilidad observada en componentes independientes que pueden atribuirse a diferentes causas de interés. Sirve para comparar si los valores de un conjunto de datos numéricos son significativamente distintos a los valores de otro o más conjuntos de datos. El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar. Típicamente, el análisis de varianza se utiliza para asociar una probabilidad a la conclusión de que la media de un grupo de puntuaciones es distinta de la media de otro grupo de puntuaciones.

En el planteamiento más simple del análisis de varianza, tenemos una variable numérica cuantitativa (resultado) y queremos determinar en qué medida se puede atribuir la variabilidad de ésta a otra variable cualitativa nominal que vamos a denominar *factor*. Estamos hablando por tanto de análisis de la varianza para un solo

factor, que puede tener dos o más categorías o niveles. Este factor, del cual queremos analizar su posible efecto sobre la variable medida, puede tener niveles fijos, por ejemplo el nivel educativo alcanzado por los sujetos que intervienen (sin estudios, estudios primarios, secundarios, formación universitaria), y hablamos entonces de un *modelo de efectos fijos*; o bien puede tratarse de una muestra procedente de un conjunto de niveles más amplio, como puede ser por ejemplo, el caso de un estudio en el que se seleccionan varios hospitales y se analizan las posibles diferencias entre hospitales. Entonces lo denominamos *modelo de efectos aleatorios*.

Para visualizar de una mejor manera este método, supongamos k muestras aleatorias independientes, de tamaño n , extraídas de una única población normal. A partir de ellas existen dos maneras independientes de estimar la varianza de la población (S^2):

1) Una llamada varianza dentro de los grupos (ya que sólo contribuye a ella la varianza dentro de las muestras), varianza de error, o cuadrados medios del error, habitualmente representada por MSE (Mean Square Error) o MSW (Mean Square Within). Se calcula como la media de las k varianzas muestrales (cada varianza muestral es un estimador centrado de S^2 y la media de k estimadores centrados es también un estimador centrado y más eficiente que todos ellos). MSE es un cociente: al numerador se le llama suma de cuadrados del error y se representa por SSE y al denominador, grados de libertad por ser los términos independientes de la suma de cuadrados.

2) Otra llamada varianza entre grupos (sólo contribuye a ella la varianza entre las distintas muestras), varianza de los tratamientos, o cuadrados medios de los tratamientos, representada por MSA o MSB (Mean Square Between). Se calcula a partir de la varianza de las medias muestrales y es también un cociente: al numerador se le llama suma de cuadrados de los tratamientos (se le representa por SSA) y al denominador $(k-1)$ grados de libertad.

El MSA y el MSE estiman la varianza poblacional en la hipótesis de que las k muestras provengan de la misma población. La distribución muestral del cociente de dos estimaciones independientes de la varianza de una población normal es una F , por lo que se puede contrastar dicha hipótesis usando esa distribución. Si en base a este contraste se rechaza la hipótesis de que MSE y MSA estimen la misma varianza, se puede rechazar la hipótesis de que las k medias provengan de una misma población.

Los resultados del ANOVA se presentan en una tabla que resume los valores importantes de la prueba (ver Tabla 2.3). En dicha tabla se ven reflejados los cálculos necesarios para la prueba de igualdad de las medias poblacionales usando el análisis de varianza.

Tabla 2.3 Representación de los resultados de un ANOVA.

Fuente de variación	G.L.	SS	MS	F
Entre grupos Tratamientos	$k-1$	SSA	$SSA / (k-1)$	MSA / MSE
Dentro de grupos Error	$(n_{(h)}-1)k$	SSE	$SSE / k(n_{(k)}-1)$	
Total	$Kn_{(k)}-1$	SST		

La tabla ANOVA contiene columnas con las fuentes de variación, las sumas de cuadrados, los grados de libertad, las estimaciones de la varianza y el valor F para el procedimiento de análisis de varianza.

La hipótesis nula que se prueba en el análisis de varianza es que la mayoría de las poblaciones que se estudian (al menos tres) tienen el mismo valor de la media para la variable dependiente. Las hipótesis nula y alternativa en ANOVA son:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_c$$

H_1 : No todas las poblaciones tienen la misma media.

Además, en la prueba ANOVA se reúne evidencia muestral de cada población bajo estudio y se usan estos datos para calcular un estadístico también muestral. Después, se consulta la distribución muestral apropiada para determinar si el estadístico contradice la suposición de que la hipótesis nula es cierta. Si es así, se rechaza; de lo contrario no se rechaza.

Se supone que todas las poblaciones bajo estudio tienen la misma varianza, sin importar si sus medias son iguales, es decir, ya sea que las poblaciones tengan medias iguales o distintas, la variabilidad de los elementos alrededor de su respectiva media es la misma. Si esta suposición es válida, entonces se puede probar la hipótesis nula de las medias poblacionales iguales usando la distribución F .

El valor que nos sirve de referencia a la hora de aceptar o rechazar la hipótesis nula es el nivel de significación. Si el nivel de significación es mayor que 0,05, aceptaremos la hipótesis nula de independencia entre las variables (no existen efectos diferenciales entre los tratamientos). Si el nivel de significación es menor que 0,05 rechazaremos la hipótesis nula y aceptaremos la hipótesis alternativa, es decir, concluiremos que existe una relación de dependencia entre las variables, y en este caso podremos decir que los distintos niveles del factor sí influyen sobre los valores de la variable cuantitativa.

2.11 Metodología de Superficie de Respuesta

La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR o *RSM*, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influenciada por varias variables.

Esto se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del sistema. Las condiciones del proceso que tiene influencia en la variable de respuesta se llaman *factores*, los cuales pueden ser cuantitativos o cualitativos. La *respuesta* es una cantidad medible cuyo valor se ve afectado al cambiar los niveles de los factores. El interés principal es optimizar dicho valor.

Al decir que un valor de respuesta y depende de los niveles $x_1, x_2, \dots, x_k$ de k factores $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$, significa que existe una función matemática de $x_1, x_2, \dots, x_k$ cuyo valor para una combinación dada de los niveles de los factores corresponde a y , esto es:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde ε representa el ruido o error observado en la respuesta y . Si la respuesta esperada se denota por $E(y) = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$, entonces la superficie representada por

$$E(y) = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad \text{Ec. 2.2}$$

se denomina superficie de respuesta.

Es posible representar gráficamente la superficie de respuesta como se muestra en la Fig. 2.9, donde $E(y)$ se grafica contra los niveles de x_1 y x_2 . La respuesta se representa como una superficie sólida en un espacio tridimensional. Para visualizar mejor la forma de una superficie de respuesta, a menudo se grafican los contornos de dicha superficie como se muestra en la Fig. 2.10. En esta gráfica de contornos, las curvas de los valores iguales de respuesta se grafican en un plano donde los ejes coordenados (x_1, x_2) representan los niveles de los factores. Cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta, es decir un valor específico de y . Tal gráfica es útil para estudiar los niveles de x_1 y x_2 que dan por resultado cambios en la forma o altura de la superficie de respuesta.

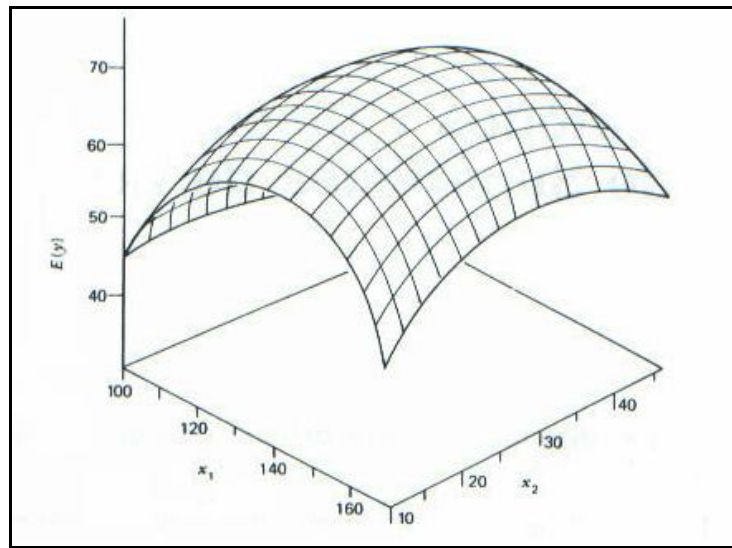


Figura 2.9 Superficie de respuesta tridimensional en la que se observa el valor de respuesta (y) en función de x_1 y x_2 .

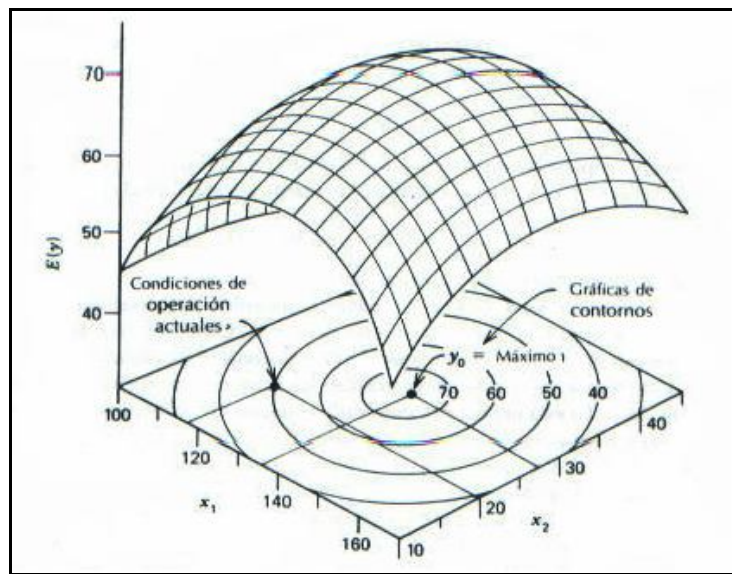


Figura 2.10 Gráfica de contornos de una superficie de respuesta.

En la mayoría de los problemas de MSR, la forma de relación entre la respuesta y las variables independientes se desconoce. Por ello, el primer paso en la MSR consiste en determinar una aproximación apropiada a la relación funcional real entre y y el conjunto de variables independientes. Por lo general se emplea un polinomio de orden bajo sobre alguna región de las variables independientes. Si la respuesta es descrita

adecuadamente por una función lineal de las variables independientes, la función de aproximación es el modelo de primer orden:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde los índices β_k son los coeficientes de la ecuación cuadrática. Debe usarse un polinomio de mayor grado, por ejemplo el modelo de segundo orden,

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Ec. 2.4}$$

cuando existe curvatura en el sistema. Casi todos los problemas de MSR utilizan uno o ambos polinomios de aproximación. Por supuesto, es improbable que un modelo polinomial sea una aproximación razonable de la relación funcional real sobre todo el dominio de las variables independientes. Sin embargo, funcionan muy bien en regiones relativamente pequeñas de las variaciones independientes.

La MSR es una técnica secuencial. Usualmente, cuando se considera un punto sobre la superficie de respuesta alejado del óptimo (ver condiciones de operación actuales en la Fig. 2.10), el polinomio de primer grado es apropiado porque existe poca curvatura en el sistema. Después de determinada la región del punto óptimo, puede emplearse una superficie de respuesta de segundo grado, y realizar un análisis para localizar el óptimo.

El objetivo eventual de la MSR consiste en determinar las condiciones de operación óptimas para un sistema, o determinar la región del espacio de los factores en la que se satisfacen las condiciones de operación.

CAPÍTULO III
Metodología Experimental

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diseño de Experimentos

Lograr la optimización de un proceso de rociado térmico por plasma utilizando una aleación molibdeno-níquel como material de alimentación, implica el estudio de los parámetros que participan en el proceso de deposición. Estos parámetros a ser evaluados fueron escogidos tomando en cuenta lo señalado en la literatura disponible la cual indica que los parámetros más importantes en el proceso de rociado térmico por plasma son: Voltaje, Amperaje, Tasa de Alimentación de los Polvos y Distancia de Rociado. Dado que la distancia de rociado ha sido suficientemente investigada para este proceso, se seccionaron los otros tres parámetros ya que ha sido reportado que los mismos influyen directamente en las propiedades del recubrimiento que se desea obtener.

Con la finalidad de realizar un estudio lo más significativo posible, se seleccionó un diseño experimental factorial 3^3 para depositar los recubrimientos, en el cual tres (3) fueron los parámetros a optimizar y tres (3) fueron los diferentes niveles de variación de esos parámetros (ver Tabla 3.1), lo que genera un total de veintisiete (27) tratamientos distintos en donde se consideran todas las posibles combinaciones de los parámetros a evaluar.

Tabla 3.1 Distribución para el diseño factorial 3^3 .

Parámetros Niveles	Tasa de Alimentación de los Polvos [g/min]	Voltaje [V]	Amperaje [A]
1	v^+	V^+	A^+
2	v	V	A
3	v^-	V^-	A^-

Para optimizar estos parámetros escogidos, la respuesta de los recubrimientos se evalúa con respecto a dos parámetros. El primero es la resistencia al desgaste abrasivo y el segundo es la dureza del recubrimiento. Además, se realizan estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para las mejores y peores condiciones arrojadas por los ensayos de dureza y abrasión, evaluando la microestructura, composición de los recubrimientos, porosidad y mecanismos de desgaste presentes en la superficie del material ensayado.

El número de probetas necesarias para realizar la investigación fue determinado según la combinación de parámetros establecida por el diseño experimental factorial 3^3 . Por cada tratamiento se requieren cuatro muestras, tres de las cuales son utilizadas para los ensayos de abrasión, mientras que la muestra restante es utilizada para los ensayos de dureza y estudios de microscopía electrónica de barrido. Esto da como resultado que, para un total de 27 tratamientos, son necesarias un total de 108 probetas a ser evaluadas.

3.2 Establecimiento de los Valores de los Parámetros a Optimizar

En la mayoría de los casos, los parámetros recomendados por el fabricante o proveedor de los polvos no siempre arrojan los mejores resultados. Esto se debe, entre otras cosas, a la diferencia entre los equipos, la calidad del combustible e incluso, a la falta de un estudio estadístico serio por parte del fabricante para asegurar que los parámetros que recomienda son óptimos (Colmenares, 2004).

Para determinar los niveles de variación de los parámetros escogidos para el rociado térmico se tomaron como referencia los valores dados por el proveedor de los polvos y los valores del fabricante de la pistola para recubrimientos similares (ver Tabla 3.2). También se consultó la bibliografía disponible con respecto a los parámetros de operación de los equipos de rociado térmico por plasma para la deposición de recubrimientos base molibdeno, y se consideraron las sugerencias del personal de

Plasmatec Ingenieros, cuya experiencia coadyuvó a la determinación final de los niveles de variación de los parámetros para la optimización.

Tabla 3.2 Parámetros de deposición recomendados.

	Proveedor de los Polvos	Fabricante de la Pistola		
	<i>Polvo Base Mo-Ni</i>	<i>Polvo Mo</i>	<i>Polvo NiCrBMoW</i>	<i>Polvo NiMoCrSi</i>
Tasa de Alimentación [g/min]	40	---	---	---
Voltaje [V]	36	35	35	36
Amperaje [A]	750	750	700	800

Ahora bien, considerando los amperajes utilizados para recubrimientos base molibdeno y recubrimientos similares, se tomaron los tres valores indicados en la tabla anterior (700, 750 y 800A) como los tres niveles de amperaje a estudiar.

En lo que respecta al voltaje, los dos valores escogidos fueron seleccionados por encima del valor recomendado por el proveedor de los polvos. Esto se debe a que el voltaje recomendado es el menor voltaje que puede ser suministrado por la unidad de plasma cuando se desea trabajar tanto con gas primario como con gas secundario, es decir, para trabajar con un voltaje de 36V se debe cerrar el flujo de gas secundario al mínimo, y si se deseara obtener un voltaje menor sería necesario cerrarlo por completo. Es por ello que se tomó la decisión de aumentar los voltajes en 2V y 4V por encima del valor recomendado (36V), quedando en 38V y 40V respectivamente los valores de voltaje a estudiar.

Por último, los valores elegidos para la tasa de alimentación estarán por encima del valor recomendado por el proveedor de los polvos, estableciéndose en 60 y 72 g/min., a sugerencia del personal especializado de Plasmatec Ingenieros C.A.

Los distintos tratamientos a ser aplicados con sus respectivos parámetros y niveles de variación escogidos para la optimización se pueden visualizar en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Tratamientos para el diseño factorial 3^3 .

Tratamiento N°	Tasa de Alimentación de los Polvos [g/min]	Voltaje [V]	Amperaje [A]
1	40	38	800
2	40	38	750
3	40	38	700
4	40	36	800
5	40	36	750
6	40	36	700
7	40	40	800
8	40	40	750
9	40	40	700
10	60	40	800
11	60	40	750
12	60	40	700
13	60	38	800
14	60	38	750
15	60	38	700
16	60	36	800
17	60	36	750
18	60	36	700
19	72	36	800
20	72	36	750
21	72	36	700
22	72	38	800
23	72	38	750
24	72	38	700
25	72	40	800
26	72	40	750
27	72	40	700

3.3 Material de las Probetas

El material adquirido para la fabricación las probetas fue un acero ASTM-A36, cuya composición química y propiedades mecánicas se resumen en la Tabla 3.4. Este acero fue seleccionado por ser un acero de bajo carbono, bajo costo y alta disponibilidad, que comúnmente requiere ser rociado térmicamente por presentar poca resistencia al desgaste.

Tabla 3.4 Composición química y propiedades mecánicas del acero ASTM-A36.

COMPOSICIÓN QUÍMICA									
%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cu	%Al	%Mo	%Ni	%Cr
0.26	9.99	0.04	0.05	0.4	0.2	0.999	0.05	0.15	0.15
PROPIEDADES MECÁNICAS									
Esfuerzo de Fluencia					Esfuerzo Último a la Tracción				
250 Mpa					400-550 Mpa				

3.4 Dimensionamiento y Fabricación de las Probetas

Una pletina de acero ASTM-A36 de 6 mm de espesor, 76 mm de ancho y 6 metros de largo fue adquirida en la empresa Motasa S.A. Esta pletina fue cortada transversalmente utilizando una tronadora Bosh 3814, en secciones de 25 mm de ancho para así obtener las probetas según especifica la norma ASTM G-65 con dimensiones de 76 x 25 x 6 mm (3 x 1 x ¼ in) para ensayos de abrasión (ver Figuras 3.1 y 3.2).

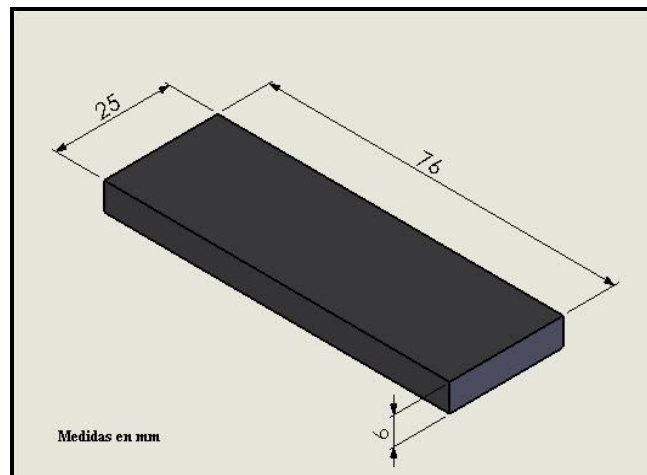


Figura 3.1 Dimensiones de las probetas (medidas en mm).



Figura 3.2 Probetas para ensayos de abrasión.

3.5 Preparación Superficial de las Probetas

Los recubrimientos depositados a través del proceso de rociado térmico por plasma requieren que la superficie a rociar sea preparada previamente para que el recubrimiento pueda adherirse correctamente al sustrato, ya que ese proceso de adherencia puede considerarse como parte del diseño de la estructura del recubrimiento. Los procedimientos previos a la deposición serán explicados a continuación.

3.5.1 Limpieza

Resulta esencial que la superficie del sustrato esté limpia y libre de impurezas tales como grasa, aceite o polvo antes de aplicar cualquier tipo de recubrimiento. Además, aunque la limpieza de la superficie de probetas que posteriormente van a ser sometidas a un proceso de arenado no debe ser tan rigurosa, ésta debe estar libre de aceite o grasa debido a que este proceso, más que limpiar la superficie, ocasionaría que las partículas de grasa se incrustaran en ella contaminando así el abrasivo utilizado. Por esto, para garantizar que la superficie de las probetas estuviese libre de impurezas, las mismas fueron limpiadas con un solvente industrial conocido comúnmente como thinner.

El precalentamiento del sustrato se realiza con el fin de eliminar la humedad de la superficie a rociar, por lo que posterior a la limpieza con thinner, se procedió a un precalentamiento de las muestras mediante llama oxiacetilénica a una temperatura de aproximadamente 60 °C por tiempo de un minuto (Figura 3.3).



Figura 3.3 Precalentamiento de las probetas con llama oxiacetilénica.

3.5.2 *Proceso de Arenado*

Una vez realizado el precalentamiento, las muestras fueron sometidas a un proceso de arenado con Alúmina Al_2O_3 (1-3mm) a una presión de 50-60 psi, mediante un equipo de proyección de abrasivo por presión de aire (ver Figura 3.4). El arenado se realiza para eliminar cualquier tipo de óxido que pudiera haber quedado en la superficie del sustrato después de la limpieza. Además, se genera una superficie lo suficientemente rugosa para que el recubrimiento se adhiera de manera eficiente al sustrato, garantizando así el anclaje mecánico entre ellos. Después del arenado, la superficie debe mantenerse limpia y protegida de cualquier tipo de contaminación, por lo que este proceso es realizado pocos minutos antes a la deposición.



Figura 3.4 Proceso de arenado con alúmina Al_2O_3 .

En la Figura 3.5 se pueden observar una fotografía de la alúmina utilizada y una probeta después de ser arenada.

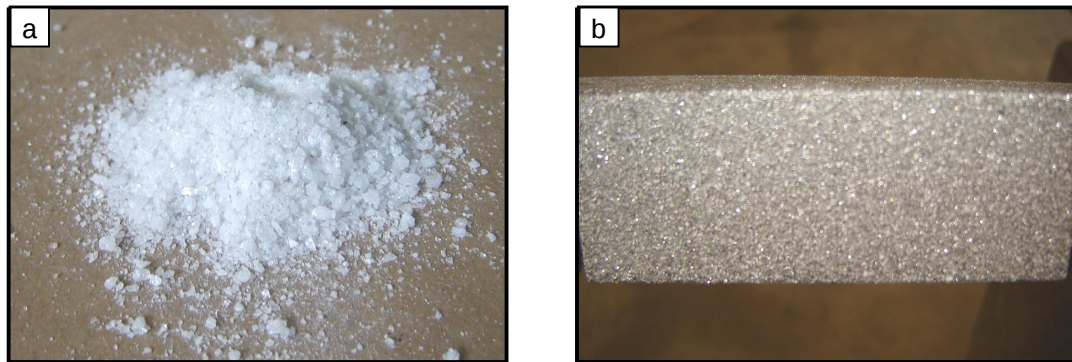


Figura 3.5 a) Alúmina y b) Muestra arenada.

3.6 Deposición del Recubrimiento

Previo a la deposición del recubrimiento, las muestras a rociar fueron precalentadas a una temperatura aproximada de 70 – 80 °C, utilizando para esto la llama de la pistola de plasma marca PRAXAIR modelo SG-200, cuyas dimensiones se pueden observar en la Figura 3.6. La Figura 3.7 corresponde a una imagen de la pistola.

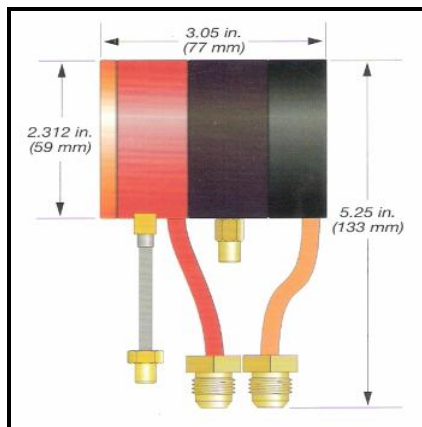


Figura 3.6 Dimensiones de la pistola de plasma SG-200 (tomada del Catálogo Praxair).

El motivo de este precalentamiento es evitar el choque térmico que se generaría al proyectar las partículas de plasma calientes sobre el sustrato a temperatura ambiente, además de promover la expansión de las muestras para evitar así posibles agrietamientos en la interfase sustrato-recubrimiento.

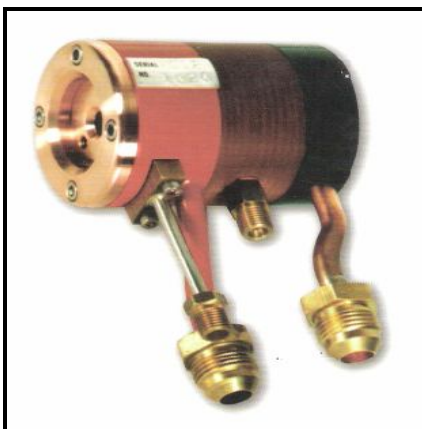


Figura 3.7 Pistola de plasma SG-200 (tomada del Catálogo Praxair).

Inmediatamente después del precalentamiento se procedió al rociado térmico de las muestras. Los grupos de probetas a ser rociadas por cada tratamiento, se dispusieron sobre pletinas de acero diseñadas para tal fin. La Figura 3.8 muestra el proceso de proyección térmica por plasma.

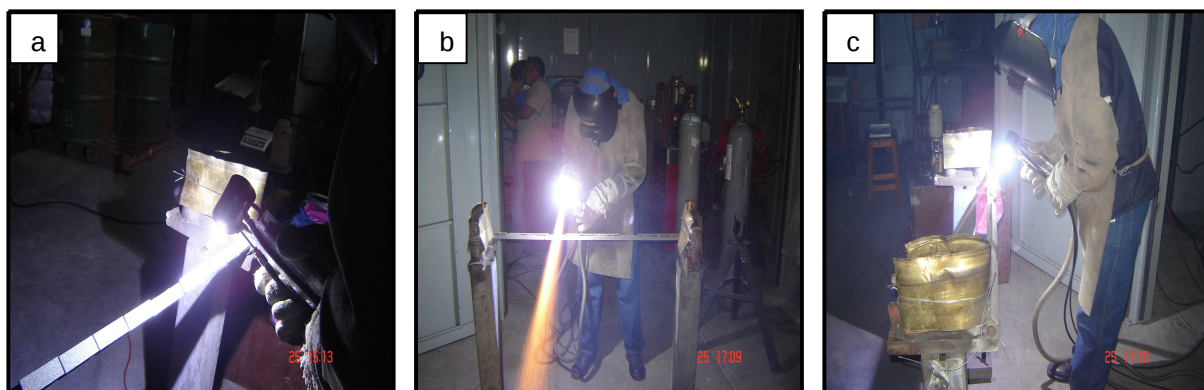


Figura 3.8 Proceso de proyección térmica por plasma.

El rociado se realizó variando los niveles de voltaje, amperaje y tasa de alimentación de los polvos, utilizado para esto una unidad de plasma de corriente continua marca METCO tipo 7MC, la pistola antes mencionada y un alimentador de polvos marca Mark XV. En la Tabla 3.3 se pueden observar los parámetros de deposición fijos para el rociado térmico del recubrimiento base molibdeno-níquel objeto de estudio.

Tabla 3.3. Parámetros fijos del proceso de deposición.

Temperatura de precalentamiento del sustrato (°C)	70 - 80
Distancia de rociado (mm)	80 - 100
Presión del gas primario: Argón (psi)	80
Presión del gas secundario: Helio (psi)	60

3.7 Ensayo de Abrasión

Los ensayos de abrasión se realizaron en función a las especificaciones de la norma ASTM G-65E. La misma contempla que las probetas deben ser planas, estar libres de óxido e impurezas y tener una rugosidad mínima de aproximadamente $0,8\mu\text{m}$ o menos. Es por ello que, previo a la realización de los ensayos, las muestras fueron rectificadas en una rectificadora tangencial con una piedra de óxido de aluminio, para luego ser limpiadas con un solvente y secadas.

**Figura 3.9 Balanza analítica Scientech.**

Posteriormente, las probetas fueron pesadas en una balanza analítica marca Scientech, modelo SA 310, la cual posee una precisión de 0.0001 gr (Figura 3.9).

Los ensayos de abrasión se llevaron a cabo en la máquina de abrasión construida por Pinto y Rangel en el año 1999 (Fig. 3.10), la cual se encuentra en el Taller Mecánico de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UCV.



Figura 3.10 Máquina para ensayos de abrasión.

Según las especificaciones de la norma, el abrasivo a utilizar debe ser arena de sílice según la American Foundry Sand N° AFS 50-70. Debido a que esta arena fue adquirida por González y Estévez (2003) y se encontraba expuesta al medio ambiente, su humedad y granulometría debieron ser verificadas.

La norma exige que la arena debe tener un contenido de humedad menor al 0,5% de su peso. Para verificar esta condición, se tomó una muestra de 100 gr, la cual fue horneada a una temperatura de 120 °C durante una (1) hora. La pérdida de masa debido al horneado fue de 0,1 gr, siendo menor a la establecida por la norma.

Seguidamente, para garantizar que la arena cumpliera con la granulometría especificada, se procedió a realizar el tamizado en una tamizadora RO-TAP (Figura 3.11), ubicada en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Escuela de Metalurgia de la UCV. El tamizado consistió en verificar que se cumpliera con un retenido de aproximadamente 5% en peso en un tamiz N° 50 y de 95% en un tamiz N° 70, descartando toda aquella arena retenida en un tamiz N° 40 y pasante del tamiz N° 100, como lo indica la norma.



Figura 3.11 Tamizadora RO-TAP.

Después de realizar el tamizado, se verificó que el flujo de arena se encontrara entre 300 y 400 gr/min. Para esto, el mismo fue medido tres veces, obteniéndose un promedio de 310 gr/min. También se verificó que el caucho de goma cumpliera con las medidas indicadas en la norma y que las revoluciones del mismo fuesen 200 rpm.

La norma ASTM G-65 presenta diversas variantes del ensayo de abrasión dependiendo del grado específico de resistencia al desgaste o espesor del material a ensayar. Los distintos procedimientos varían en cuanto a carga aplicada y tiempo de

ensayo. El tipo de ensayo seleccionado para el recubrimiento en estudio fue el ensayo tipo E, el cual tiene una duración de 5 minutos con una carga de 130 N.

Una vez verificado el flujo de la arena, las dimensiones y revoluciones del disco y determinado el tipo de ensayo a realizar, se procedió a colocar y asegurar cada una de las muestras a ensayar en el portaprobetas. Seguidamente, se procede a abrir el flujo de arena, alejando la probeta del caucho y encendiendo a su vez el motor. Posteriormente, se baja cuidadosamente el brazo y se permite que la probeta haga contacto con el disco. Es importante destacar que a medida que se realizan los ensayos se debe medir el diámetro de la rueda de caucho para luego poder corregir la variación por tamaño.

En la Figura 3.12a se muestra la parte interna de la máquina para ensayos de abrasión utilizada y en la Figura 3.12b se puede observar en detalle la boquilla de salida para el flujo de arena (I), la rueda de goma (II) y el porta-probetas (III). Luego de culminar los ensayos, las probetas fueron limpiadas, en concordancia con lo recomendado por la norma, y nuevamente pesadas.

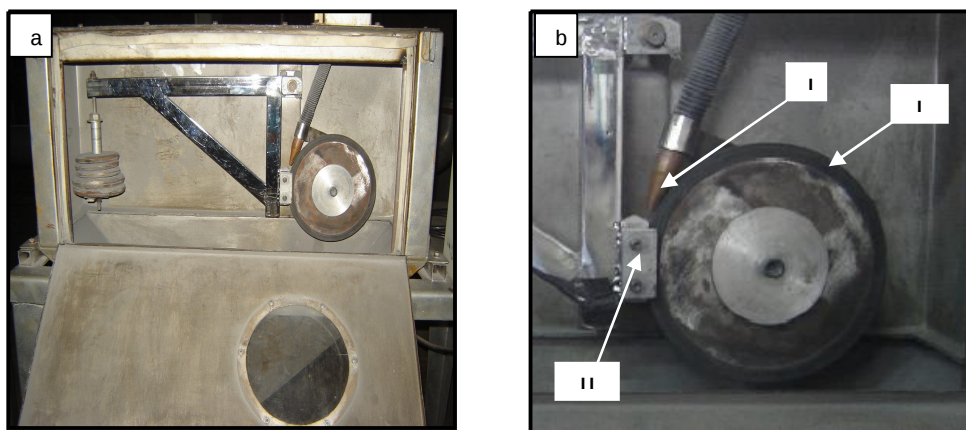


Figura 3.12 Parte interna de la máquina para ensayos de abrasión.

Por último, los resultados del ensayo fueron reportados en términos de pérdida volumétrica del material, siendo el mejor material, aquel que pierde menos volumen

para las condiciones de carga y tiempo establecidas. Para el cálculo de esta pérdida de volumen, la norma establece la siguiente ecuación:

$$Pérdida Volumétrica (mm^3) = \frac{\Delta m(gr) \times 1000}{\rho \left(\frac{gr}{cm^3} \right)} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

$\Delta m = (masa_{inicial} - masa_{final}) [mm]$: Pérdida de masa medida en la muestra.

$\rho \left[\frac{gr}{mm^3} \right]$: Densidad del recubrimiento.

Para poder obtener resultados con un mismo criterio, fue necesario realizar correcciones en la pérdida volumétrica calculada, ya que la misma se ve afectada por la variación del diámetro del disco de caucho, el cual se va reduciendo debido al desgaste en cada uno de los ensayos. Entonces la pérdida volumétrica queda expresada de la siguiente manera:

$$PVC(mm^3) = PV(mm^3) \times \frac{\phi_{rueda} (mm)}{D_{frueda} (mm)} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde:

$PVC[mm^3]$: Pérdida Volumétrica Corregida.

$\phi_{rueda} = 228,16 [mm]$: Diámetro inicial de la rueda de caucho.

$D_{Frueda} [mm]$: Diámetro de la rueda de caucho al final de la prueba de abrasión.

Para poder registrar estos resultados en función de la pérdida volumétrica corregida, se requirió del conocimiento de la densidad del recubrimiento. En vista de que ésta no se conseguía en la literatura para los polvos utilizados y que el proveedor no proporcionó esa información, se realizaron mediciones de peso y espesor a tres

probetas antes y después de ser rociadas. Con la diferencia de espesores y conociendo las dimensiones de las probetas, se calculó el volumen del recubrimiento. Con este volumen y la diferencia de peso resultante (peso final menos peso inicial), se pudo obtener las densidades de esos tres recubrimientos, cuyo promedio fue utilizado para los cálculos expuestos anteriormente.

3.8 Ensayo de Microindentación Estática

El ensayo de microindentación Vickers fue realizado en las instalaciones del Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivera Palacios (IUT), donde las muestras fueron cortadas y preparadas metalográficamente para poder realizar dicho ensayo. Las mediciones de dureza se efectuaron a todas las combinaciones de parámetros (27 tratamientos), acorde a la norma ASTM E-384, utilizando un microdurómetro marca Leitz Wetzlar, equipado con un penetrador Vickers (Figura 3.13) y a una carga de 300 grf, por un tiempo de carga de 15 segundos. Los resultados se expresaron en función del promedio de seis indentaciones realizadas en la sección transversal del recubrimiento.

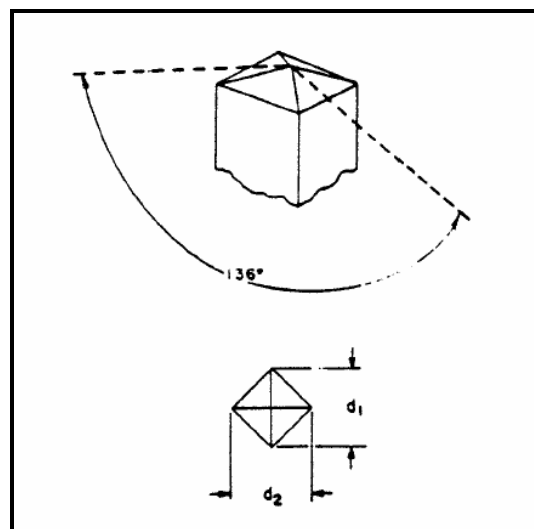


Figura 3.13 Geometría del indentador y huella arrojada por el mismo.

3.9 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Previo a los estudios de microscopía, las muestras también fueron cortadas en el IUT, y fueron preparadas metalográficamente en el Laboratorio de Ensayos Especiales de la escuela de Ing. Mecánica de la UCV, utilizando para esto un equipo marca Struers, modelo DAP-U (Figura 3.14). Para el desbaste se utilizaron papeles de carburo de silicio desde granulometría 80 hasta 2000 y para el pulido se utilizaron paños de fieltro con alúmina en suspensión.



Figura 3.14 Equipo de plato giratorio.

La microestructura, superficie de desgaste, composición y porosidad del recubrimiento fueron evaluadas mediante un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL 30, con capacidad para ampliaciones de hasta 30000x y acoplado a un equipo de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (Figura 3.15).

Las muestras seleccionadas para la realización de la microscopía electrónica de barrido fueron las condiciones que presentaron los mejores y peores resultados para el ensayo de desgaste abrasivo, además de la condición del proveedor.

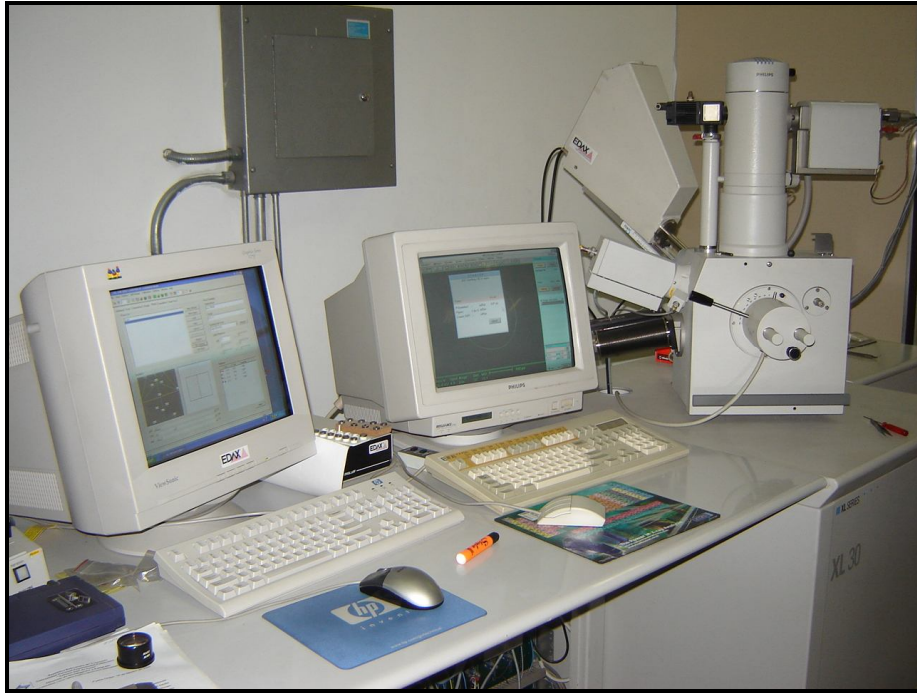


Figura 3.15 Equipo de microscopía electrónica de barrido

CAPÍTULO IV

Resultados y Análisis

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Ensayo de Abrasión

Previo a la obtención de los resultados de los ensayos de abrasión, la densidad del recubrimiento fue calculada mediante la determinación del peso y volumen de tres probetas antes y después de ser rociadas, consiguiendo como resultado una Densidad del Recubrimiento = $8,984 \text{ gr/mm}^3$. Este resultado fue establecido mediante el cálculo del promedio de las tres mediciones realizadas. Una vez conocida la densidad del recubrimiento, se determinaron los resultados de los ensayos de abrasión que se presentan en la Tabla 4.1, la cual contiene las medias de los valores de las pérdidas volumétricas arrojadas por cada uno de los veintisiete (27) tratamientos aplicados con sus respectivas desviaciones estándar. En esta tabla también se pueden observar la mejor (Nº 16 en color azul) y la peor (Nº 2 en color rojo) condición para los ensayos de abrasión, además de la recomendada por el proveedor de los polvos (Nº 5 en color lila). En la Figura 4.1 se muestra la pérdida volumétrica de cada tratamiento para ensayos de abrasión Tipo E (5 min, 130N) según la norma ASTM-G65.

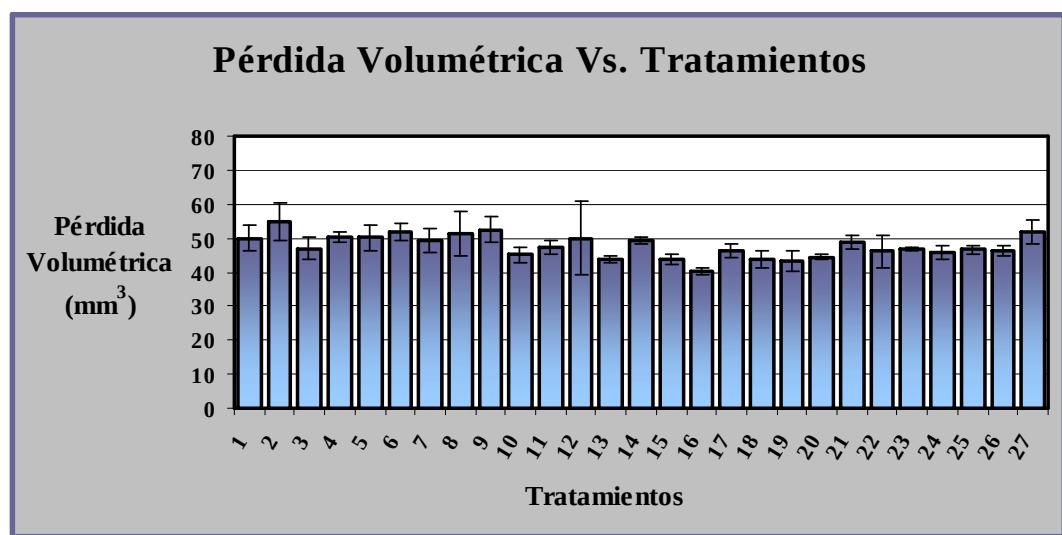


Figura 4.1 Pérdida volumétrica en función de los tratamientos aplicados.

Tabla 4.1 Pérdida volumétrica en ensayos de abrasión para los 27 tratamientos.

Tratamiento	Tasa de Alimentación de los Polvos [gr/min]	Voltaje [V]	Amperaje [A]	Pérdida Volumétrica [mm ³]	Desviación Estándar
1	40	38	800	50,011	3,769
2	40	38	750	54,833	5,373
3	40	38	700	47,021	3,181
4	40	36	800	50,286	1,649
5	40	36	750	50,078	3,730
6	40	36	700	52,027	2,518
7	40	40	800	49,353	3,399
8	40	40	750	51,121	6,549
9	40	40	700	52,552	3,721
10	60	40	800	45,089	2,139
11	60	40	750	47,224	1,938
12	60	40	700	50,036	11,036
13	60	38	800	43,905	0,911
14	60	38	750	49,214	0,902
15	60	38	700	43,782	1,657
16	60	36	800	40,109	0,930
17	60	36	750	46,450	1,956
18	60	36	700	43,960	2,484
19	72	36	800	43,302	2,828
20	72	36	750	44,426	0,865
21	72	36	700	48,955	2,004
22	72	38	800	46,146	4,915
23	72	38	750	46,837	0,496
24	72	38	700	45,938	1,941
25	72	40	800	46,697	1,283
26	72	40	750	46,288	1,550
27	72	40	700	51,877	3,390

El tratamiento que presentó el mejor comportamiento frente al desgaste abrasivo fue la condición N° 16, que arroja una pérdida volumétrica 26,85% menor a la pérdida volumétrica de la peor condición (condición N° 2). Este tratamiento (N° 16) presentó una media de valores que está por debajo de la del resto de los tratamientos ensayados, además de presentar el mejor comportamiento en todos los resultados parciales, es decir, en cada una de las tres probetas ensayadas para la misma condición.

Así mismo, los valores o niveles de los parámetros evaluados relacionados con la mejor y peor condición son distintos, por lo que no se pueden establecer suposiciones previas en cuanto a la influencia o no de cierto parámetro en particular sobre el comportamiento de los recubrimientos frente al desgaste abrasivo. Esto se debe a que los parámetros en el proceso de rociado térmico están muy relacionados entre sí y por lo tanto su influencia debe ser estudiada a través de métodos estadísticos avanzados, lo cual permitirá establecer conclusiones representativas de la significancia de ciertas variables (parámetros de rociado) sobre la salida o respuesta en estudio (resistencia al desgaste a través de la pérdida volumétrica).

Analizando ahora lo que sucede con la condición del proveedor de los polvos (condición N° 5), notamos que se encuentra entre las nueve peores condiciones arrojadas por los ensayos de abrasión. La misma presenta una pérdida volumétrica 19,9% mayor a la pérdida de la mejor condición y 8,67% menor con respecto a la peor condición. Esta condición (N° 5) fue rociada con la misma tasa de alimentación de los polvos y con el mismo amperaje que la peor condición, pero con el mismo voltaje que la mejor condición. Con esto puede inferirse que el voltaje es el parámetro menos influyente, mientras que habría de esperarse con el análisis de varianza que la tasa de alimentación o el amperaje, o una combinación de ambos, sea el parámetro más influyente en la resistencia al desgaste de los recubrimientos ensayados.

Es importante resaltar que ninguna de las condiciones ensayadas presentó desprendimiento total del recubrimiento durante el proceso de deposición, sin embargo, en aquellas condiciones que involucraban una alta tasa de alimentación (72 gr/min) y un bajo voltaje (36V) indistintamente del valor de amperaje utilizado, se apreciaban una especie de grumos de material que parecían aglomeraciones de partículas no fundidas. Como el voltaje está relacionado con la energía cinética requerida para la proyección del material, se puede inferir que al haber mucho material aportado debido a la alta tasa de alimentación, la totalidad del polvo no es calentado apropiadamente promoviendo la deposición de partículas de material no fundido. Esto, en combinación con una baja velocidad de las partículas, hace que las mismas impacten lentamente sobre la superficie y no cohesionen apropiadamente con el resto del material ya depositado, aumentando además la porosidad del recubrimiento. Adicionalmente, la baja energía cinética produce que las partículas se enfríen en el trayecto favoreciendo su solidificación y desmejorando la calidad del recubrimiento. Todos estos aspectos podrán ser corroborados con el análisis microestructural.

La tasa de alimentación de los polvos pareciera ser un parámetro de suma importancia en este proceso ya que cuando se utiliza el menor valor de tasa de alimentación de los polvos (40gr/min) independientemente de las otras variables, en un 78% de los casos resulta ser la que produce una mayor tasa de desgaste en las nueve peores condiciones resultantes, mientras que para las nueve mejores condiciones, esta tasa no fue utilizada en ninguno de los casos. Esto implica que para una menor tasa de alimentación se obtiene una respuesta deficiente de este parámetro ante el proceso abrasivo, lo que nos hace concluir que la tasa de alimentación de 40gr/min ofrece los peores resultados ante la resistencia a la abrasión de los recubrimientos en el rango de valores evaluados de este parámetro en particular, independientemente del voltaje y del amperaje utilizados.

4.1.1 ANOVA

Para el análisis de varianza, tenemos una variable numérica cuantitativa o resultado, que en nuestro caso viene dado por la resistencia al desgaste (expresado en función de la pérdida volumétrica de material), y queremos determinar en qué medida se puede atribuir la variabilidad de ésta, a tres variables cualitativas nominales denominadas factores (tasa de alimentación, amperaje y voltaje).

Los resultados del ANOVA se presentan en la Tabla 4.2 la cual contiene los valores importantes de la prueba. Esta tabla contiene columnas con las fuentes de variación, los grados de libertad, las sumas de cuadrados, las estimaciones de la varianza, el valor F y el nivel de significación “p” para el procedimiento de análisis de varianza.

Tabla 4.2 Resultados de la tabla ANOVA para abrasión.

Análisis de Varianza					
Fuentes de Variación	Suma de Cuadrados	GL	Promedio de Cuadrados	F	p-valor
TASA DE ALIMENTACIÓN [gr/min]	414,0218	2	207,0109	10,7633	0,0001
VOLTAJE [V]	72,1214	2	36,0607	1,8749	0,1632
AMPERAJE [A]	101,8732	2	50,9366	2,6484	0,0799
TASA [gr/min]*VOLTAJE [V]	34,3867	4	8,5966	0,4469	0,7741
TASA [gr/min]*AMPERAJE [A]	83,2311	4	20,8077	1,0818	0,3746
VOLTAJE [V]*AMPERAJE [A]	167,9187	4	41,9796	2,1826	0,0831
TASA [gr/min]*VOLTAJE [V] *AMPERAJE [A]	31,5411	8	3,9426	0,2049	0,9887
Error	1038,5803	54	19,2329		

El valor que nos sirve de referencia a la hora de comprobar si existen efectos diferenciales entre los tratamientos es el nivel de significación “p”. Si este nivel es mayor que 0,05, aceptaremos que no existen tales efectos diferenciales, mientras que si el nivel de significación es menor que 0,05 concluiremos que existe una relación de

dependencia entre las variables y en este caso, podremos decir que los distintos niveles del factor o factores sí influyen sobre los valores de la respuesta.

Como puede observarse en la tabla, el único parámetro cuyo valor de significancia es menor a 0,05 es la tasa de alimentación de los polvos, resaltando que el valor reportado es de 0,0001, lo que nos permite afirmar que éste parámetro ejerce una importantísima influencia en el comportamiento del recubrimiento ante el desgaste, además de ser el único que tiene una influencia estadísticamente significativa sobre la variable respuesta.

Este resultado no se aleja mucho de lo expuesto en los resultados de abrasión analizados en el segmento anterior, en los cuales se indicó que para la tasa de alimentación de 40 gr/min se observan los peores comportamientos del recubrimiento mientras que dentro de las mejores condiciones este valor no fue utilizado.

Asimismo, de los tres parámetros evaluados, el que ejerce una menor influencia en el comportamiento de los recubrimientos es el voltaje, cuyo valor de significancia fue de 0,1632. No obstante, para el amperaje, aunque no resultó ser estadísticamente significativo, su p-valor es bastante bajo (0,0799), por lo que dentro de la influencia individual de los parámetros, es el segundo más importante en la respuesta de los recubrimientos frente al desgaste abrasivo. Esto pareciera indicar que si existe una adecuada tasa de alimentación de los polvos y un calentamiento apropiado de las partículas, la velocidad a la cual éstas son proyectadas, no juega un papel significativo dentro de los rangos estudiados.

En la Figura 4.2 se presentan tres gráficas en las cuales se puede apreciar el efecto principal de cada parámetro por separado sobre los resultados de abrasión medidos en pérdidas volumétricas. En la gráfica de voltaje se observa una tendencia lineal a aumentar la tasa de desgaste a medida que se incrementa el voltaje, lo cual pareciera indicar que a mayor energía de las partículas aumenta el desgaste y esto

probablemente se deba a que a las partículas no permanecen el tiempo suficiente en la llama por lo que no absorben calor de manera adecuada produciendo partículas poco fundidas, baja cohesión y porosidad, lo que a su vez facilita su remoción por abrasión.

En cuanto a la influencia del amperaje, la variación de las medias de desgaste es poco significativa para los distintos niveles evaluados. Para amperajes más bajos (700 y 750 A), la pérdida volumétrica resulta mayor que para el valor más alto (800 A). El amperaje está relacionado con la energía térmica aportada a las partículas por lo que puede que para los amperajes más bajos, esta energía no sea suficiente como para fundir el material que va a conformar el recubrimiento.

Por otro lado, la curva de la tasa de alimentación presenta un comportamiento más bien parabólico, con un mínimo para una determinada tasa, y una diferencia marcada entre las medias de desgaste resultantes para cada nivel evaluado, viendo como este efecto se ve disminuido entre el nivel intermedio y el nivel más alto de este parámetro. Esto puede ser explicado con el hecho de que si existe una alta tasa de alimentación, el polvo no es calentado apropiadamente y no solo la eficiencia del recubrimiento disminuye, sino que además contendrá partículas atrapadas de material no fundido. Por el contrario, al ser menor la cantidad de material proyectado, éste absorbe más calor llegando inclusive a vaporizarse, afectando indudablemente la eficiencia de la deposición.

Con esto se pueden corroborar los resultados de la tabla ANOVA ya que estas gráficas permiten, de manera descriptiva, observar la influencia de las tres variables estudiadas en cuanto a la salida o respuesta. Igualmente, es de hacer notar que mediante estas gráficas se puede establecer una primera aproximación del óptimo local que estamos buscando, el cual vendría dado para una tasa de alimentación de 60 gr/min, un voltaje de 36 V y un amperaje de 800 A, obteniéndose así las menores pérdidas volumétricas, es decir, las menores tasas de desgaste.

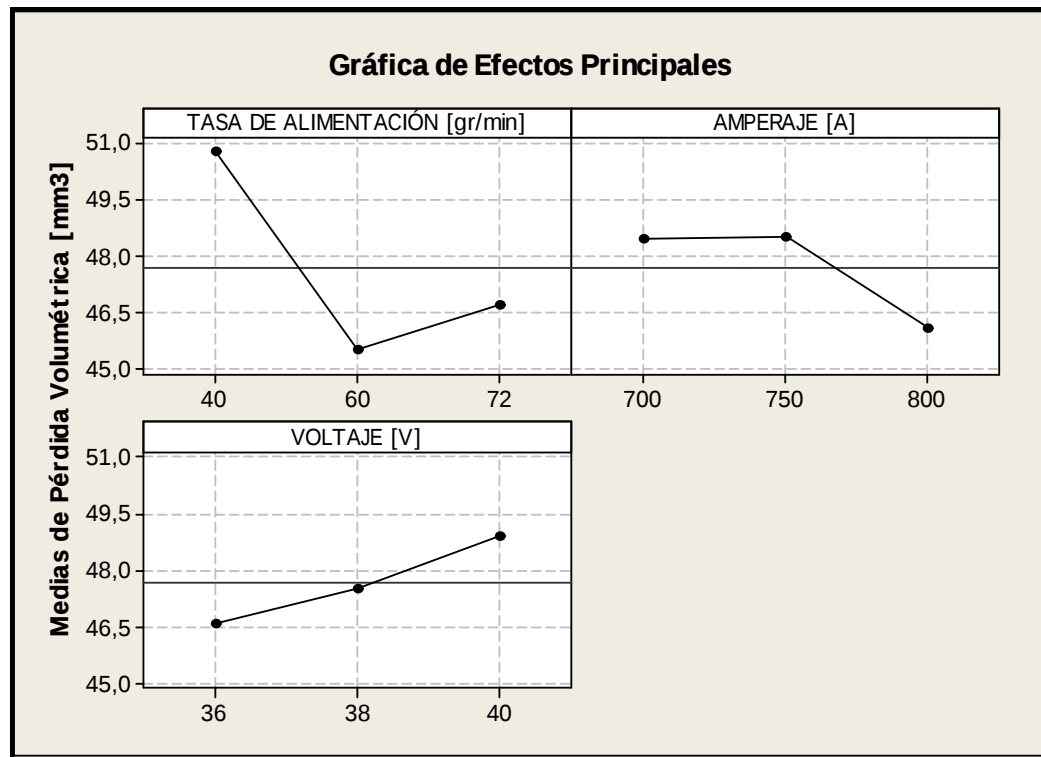


Figura 4.2 Gráfica de efectos principales para abrasión.

Por otra parte, al evaluar los efectos combinados, es decir, como influyen las variables aplicadas al mismo tiempo y no de manera independiente, se logra verificar a través de la Tabla 4.2, que ninguna interacción logra alcanzar el nivel de significancia estadístico requerido para considerarse como una variable influyente en la resistencia a la abrasión que posee el recubrimiento. A pesar de esto, es de hacer notar que la interacción Voltaje*Amperaje juega un papel de mayor importancia que el resto de las interacciones ya que su valor “p” resultó, al igual que para el amperaje, bastante bajo (0,0831).

Las Figuras 4.3a, 4.3b y 4.3c permiten analizar con mayor claridad la influencia de la tasa de alimentación de los polvos sobre la resistencia al desgaste para cada voltaje aplicado, ya que éste es el parámetro que ejerce menor influencia, observándose al mismo tiempo el comportamiento de la pérdida volumétrica para los distintos amperajes utilizados.

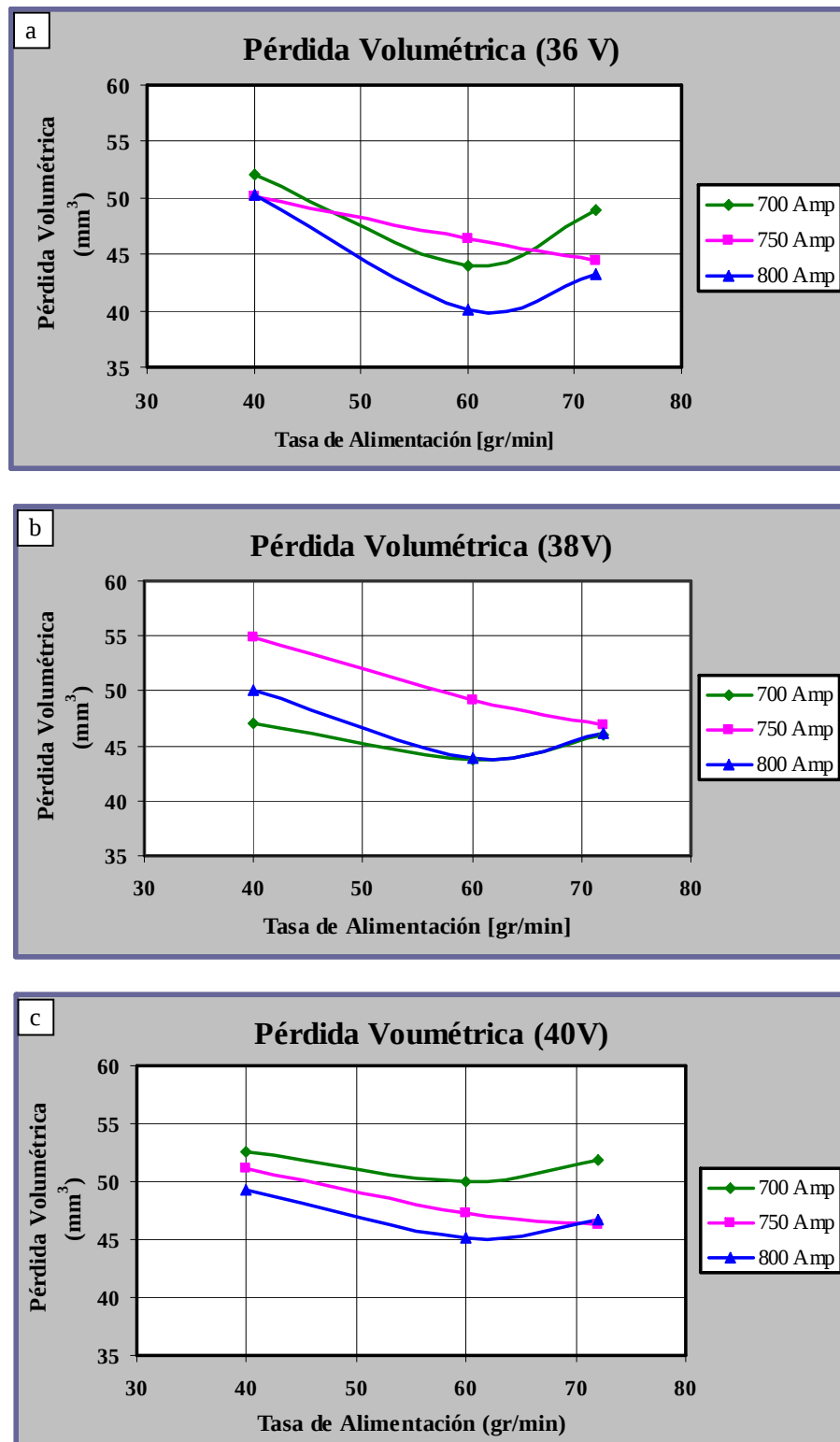


Figura 4.3 Pérdida volumétrica vs. Tasa de alimentación para (a) 36V, (b) 38V y (c) 40V.

De estas gráficas se puede apreciar que, en líneas generales, la pérdida volumétrica resultante tiende a disminuir para el valor intermedio de la tasa de alimentación estudiado independientemente del amperaje y del voltaje utilizado. También se percibe que las pérdidas volumétricas reportadas para los distintos amperajes incrementan con el aumento del voltaje, es decir, son menores para el voltaje de 36 V y van aumentando hasta los 40 V. Igualmente se puede señalar que para el mayor valor de amperaje (800 A), los valores de pérdida volumétrica reportados fueron menores indistintamente del voltaje y la tasa de alimentación. Estas observaciones se corresponden en su totalidad con lo expresado anteriormente respecto a los niveles de los parámetros que generan una mayor resistencia al desgaste.

4.1.2 Método de Superficie de Respuesta

El objetivo de aplicar el método de superficie de respuesta es determinar las condiciones o la región del espacio de los factores (en nuestro caso, los parámetros estudiados) en la que se satisfacen las condiciones óptimas de operación para conseguir una determinada respuesta. Para llegar rápida y eficientemente a la cercanía general del punto óptimo de los parámetros de rociado a través de la superficie de respuesta y conseguir maximizar la resistencia al desgaste del recubrimiento en estudio, se comienza el análisis graficando la superficie en función de la combinación de parámetros más influyente dada por el análisis de varianza, la cual viene dada por la interacción Voltaje*Amperaje.

En las Figuras 4.4 y 4.5 podemos observar tanto la superficie de respuesta como la gráfica de contornos donde se aprecian las curvas de nivel de valores iguales de respuesta en un mismo plano.

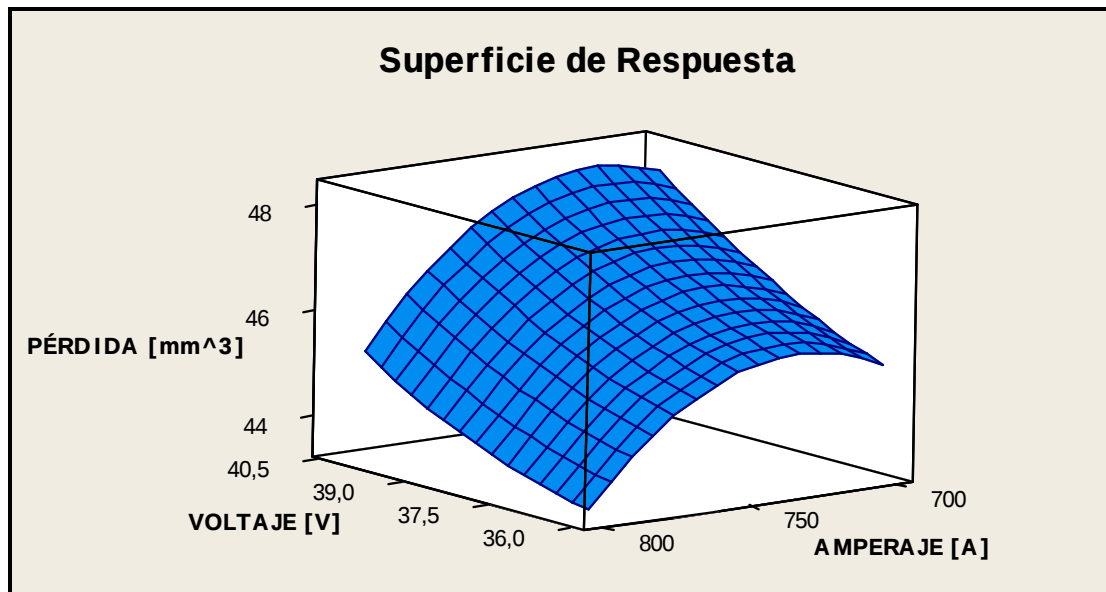


Figura 4.4 Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Amperaje.

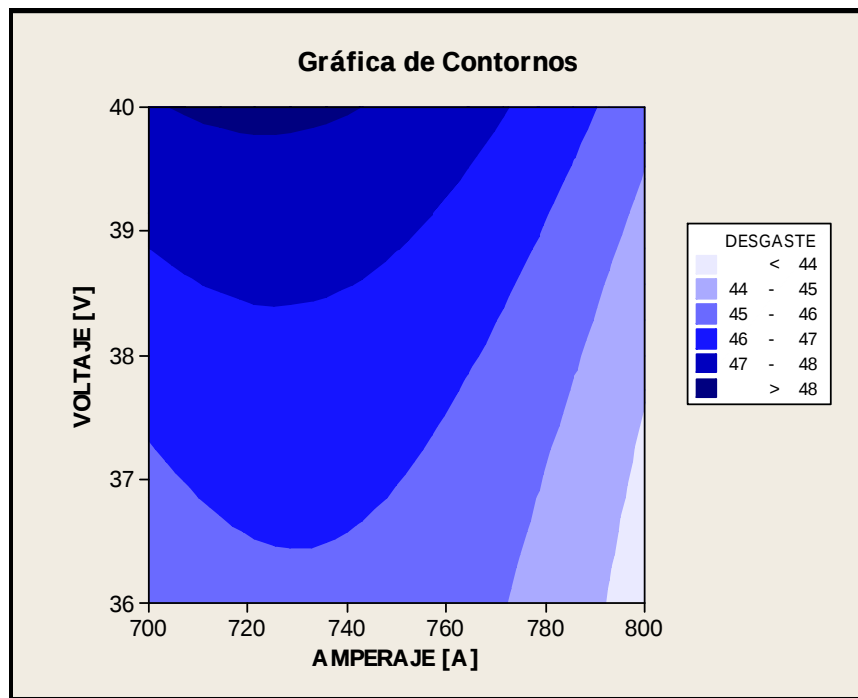
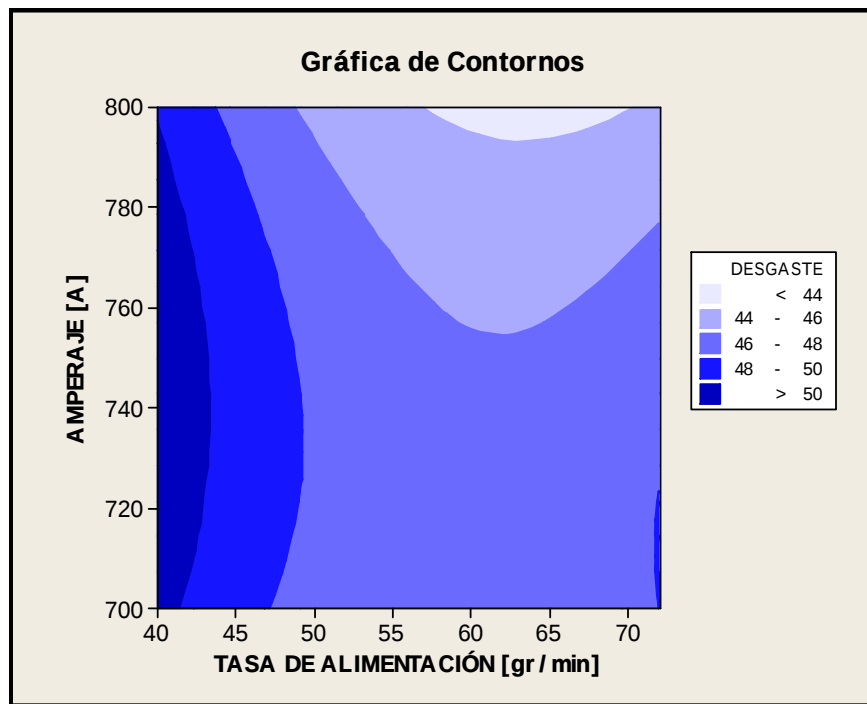
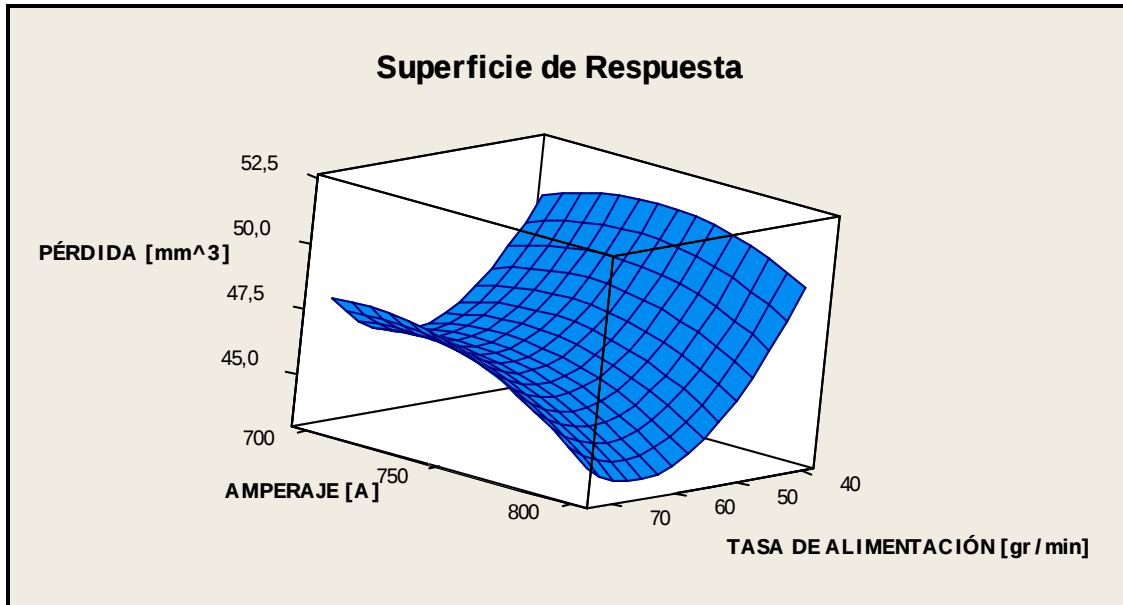


Figura 4.5 Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Amperaje.

Observando la gráfica de contornos (Figura 4.5) se puede ubicar la región en la cual la pérdida volumétrica presente la menor cota. Esto viene dado para un amperaje entre aproximadamente 794 - 800A y un voltaje entre 36 - 37,5V.



Una vez determinada la región óptima, se emplea una segunda superficie de respuesta y se realiza el mismo análisis para localizar el punto óptimo. En este caso la superficie se grafica en función de la siguiente combinación de parámetros más influyente dada por el análisis de varianza, la cual está representada por la interacción Tasa de Alimentación*Amperaje. En las Figuras 4.6 y 4.7 podemos observar nuevamente tanto la superficie de respuesta como las gráficas de contornos para poder localizar el punto óptimo.

Para esta nueva gráfica, como era de esperarse, el rango de amperaje se mantiene igual que en el caso anterior, mientras que la tasa de alimentación se encuentra dentro del rango de 57,5-70 gr/min. Con esto hemos encontrado los niveles óptimos de los parámetros que permiten minimizar la pérdida volumétrica, es decir, maximizar la resistencia al desgaste de los recubrimientos para el rango de valores en el cual fueron evaluados (ver Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Valores óptimos de los parámetros evaluados.

Parámetro	Rango Óptimo
Tasa de alimentación de los Polvos	57,5 - 70 gr/min
Amperaje	794 - 800 A
Voltaje	36 - 37,5 V

De este rango de valores obtenidos para la optimización de los recubrimientos en base a su resistencia al desgaste por abrasión se desprende que los mejores resultados se consiguen para el amperaje mas alto (800 A), un voltaje bajo (36 V) y una tasa de alimentación media (60 gr/min), todo esto dentro de la región experimental investigada. Esto se puede explicar con el hecho de que el amperaje es el que proporciona la energía térmica necesaria para el calentamiento de las partículas en vuelo, por lo tanto, el amperaje óptimo aporta el calor suficiente para fundir el material, complementado con un valor de voltaje apropiado, que aporta la energía

cinética a las partículas en vuelo. El valor óptimo de voltaje genera depósitos con menor grado de porosidad, además de que los recubrimientos preparados con alta energía de partículas sufren un daño considerablemente menor en ensayos de desgaste (Sampath, et. al., 2003). A su vez, la tasa de alimentación, que afecta tanto la estructura final como la densidad del recubrimiento, es la adecuada ya que el polvo es calentado lo suficiente como para que el recubrimiento generado no contenga partículas atrapadas de material no fundido, favoreciendo además la productividad del proceso.

4.2 Ensayo de Microidentación Estática

La Tabla 4.4 contiene los resultados de dureza para cada tratamiento. Estas durezas fueron obtenidas en base al promedio de 6 microidentaciones Vickers bajo una carga de 300 grf. por un tiempo de 15 segundos.

En la Tabla 4.4 se puede observar como varía la dureza en relación con el tratamiento aplicado, obteniéndose un valor máximo de dureza de 621,37 HV₃₀₀, correspondiente al tratamiento N° 8, el cual se depositó con un voltaje de 40 V, un amperaje de 750 A y a una tasa de alimentación de 40 gr/min. Este tratamiento no se corresponde con aquel que obtuvo una menor resistencia al desgaste por abrasión (tratamiento N° 16), siendo esta dureza mayor sólo en un 5,93% a la del tratamiento N° 16, permitiéndonos suponer en primera instancia que existe una posible relación entre la dureza y la resistencia a la abrasión.

El segundo mejor valor de dureza es 609,72 HV₃₀₀ (tratamiento N° 11), cuyos parámetros de deposición son 40 V y 750 A al igual que el primero, y una tasa de 60 gr/min, lo que nos lleva a pensar que posiblemente tanto el voltaje como el amperaje son influyentes en la dureza del recubrimiento. De estos resultados inferimos que el mayor voltaje, que es el que determina la alta energía cinética con la que las

partículas impactan contra el sustrato, sumado a una temperatura de deposición intermedia consigue elevar los niveles de dureza del recubrimiento independientemente de la tasa de deposición.

Tabla 4.4 Dureza Vickers para los 27 tratamientos.

Tratamiento	Tasa de Alimentación de los Polvos [gr/min]	Voltaje [V]	Amperaje [A]	HV ₃₀₀	Desviación Estándar
1	40	38	800	531.95	75.92983603
2	40	38	750	480.47	86.14026094
3	40	38	700	485.14	40.55107068
4	40	36	800	487.40	10.73405795
5	40	36	750	496.25	48.72267439
6	40	36	700	528.10	10.03626757
7	40	40	800	548.95	47.34954065
8	40	40	750	621.37	60.07410979
9	40	40	700	475.93	67.8101369
10	60	40	800	495.88	53.46626662
11	60	40	750	609.72	59.09644377
12	60	40	700	548.10	47.15565714
13	60	38	800	500.17	56.81843598
14	60	38	750	441.63	67.42601766
15	60	38	700	512.70	84.79000203
16	60	36	800	584.50	70.29864864
17	60	36	750	527.50	73.55451493
18	60	36	700	470.38	79.92664047
19	72	36	800	463.67	49.09854037
20	72	36	750	522.67	74.74935897
21	72	36	700	460.13	83.04807128
22	72	38	800	492.90	50.74215867
23	72	38	750	493.60	52.56361226
24	72	38	700	429.63	68.27033972
25	72	40	800	475.13	55.06214022
26	72	40	750	523.10	74.29438441
27	72	40	700	461.38	67.94732729

El menor valor de dureza obtenido es de 429,63 HV₃₀₀, siendo este valor 30% menor al de la mejor condición. Este valor es el correspondiente a un voltaje de 38 V, un amperaje de 700 A y una tasa de alimentación de los polvos de 72 gr/min (tratamiento N° 24), observándose que los tres parámetros son distintos a los del primer y segundo mejor valor de dureza, pero en vista de que la tasa de alimentación es diferente en los 3 casos, sospechamos que esta diferencia se debe principalmente a la influencia solo del voltaje y el amperaje. Entonces podríamos decir que para tasas de alimentación altas, por encima de los 60 gr/min, un amperaje intermedio no proporciona la energía calórica suficiente para fundir completamente las partículas, y esto, sumado con voltajes bajos, induce el enfriamiento de las gotas en el trayecto otorgándole al recubrimiento mayor porosidad y bajas fuerzas cohesivas.

En cuanto a la condición del fabricante (tratamiento N° 5), su dureza fue de 496,25 HV₃₀₀, aproximadamente un 20% más baja que la del tratamiento N° 8, resultado que corrobora la importancia de la optimización de los parámetros de rociado.

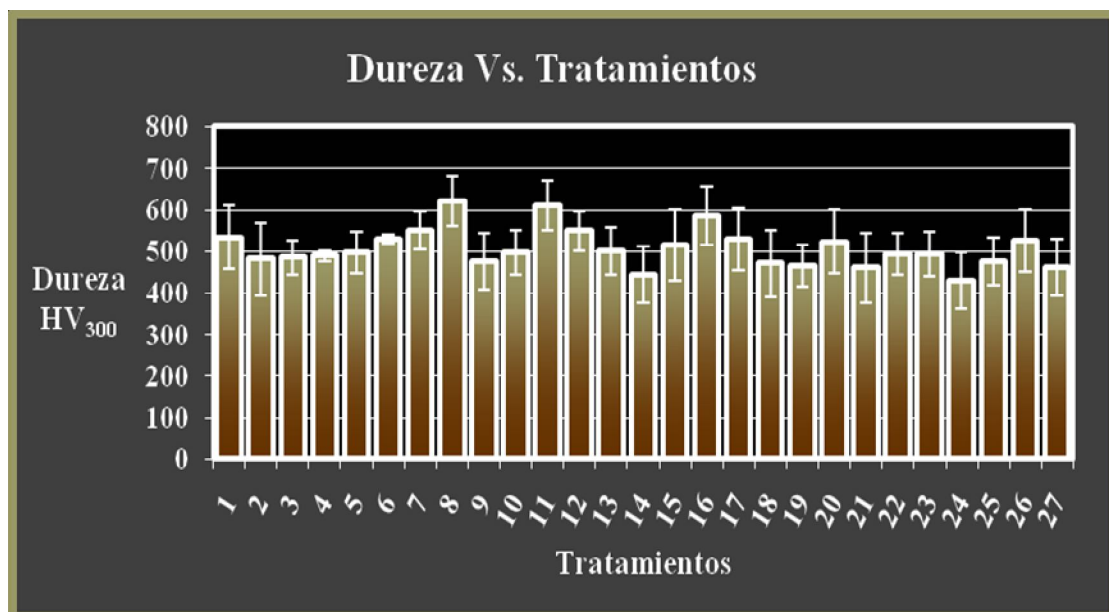


Figura 4.8 Dureza Vickers en función de los tratamientos aplicados.

La Figura 4.8 corresponde a la gráfica de los valores de dureza promedio versus cada tratamiento; los datos numéricos son los reportados en la Tabla 4.4. En el gráfico se puede observar la desviación estándar de cada dureza promedio, atribuyendo esta desviación principalmente al hecho de que el recubrimiento es un agregado bifásico particulado con propiedades distintas, lo que trae como consecuencia altas variaciones entre los valores de dureza de cada microidentación y a su vez una desviación estándar elevada. Esto conlleva al hecho de que, a pesar de que existe una marcada diferencia entre la mayor y la menor dureza promedio, esta diferencia no sea tal, sino producto de las condiciones particulares de cada caracterización.

En la Tabla 4.5 se representa la dureza promedio en función del voltaje aplicado, en la cual se puede observar que las mejores durezas se obtienen para un voltaje de deposición de 40 V, afirmación que podemos corroborar con el hecho de que cinco de las mejores durezas obtenidas fueron depositadas a 40 V, incluidas en este grupo tanto la primera (tratamiento N° 8) como la segunda (tratamiento N° 11), y la cuarta (tratamiento N° 7) y la quinta (tratamiento N° 12) mayor dureza, permitiéndonos inferir que existe relación entre el voltaje seleccionado y la dureza del recubrimiento.

Tabla 4.5 Promedio de dureza Vickers para cada voltaje.

Voltaje [V]	Promedio Dureza Vickers [HV ₃₀₀]
36	504.51
38	485.35
40	528.84

En la Tabla 4.6 se observa que las durezas más bajas se obtienen para un amperaje de 700 A, mientras que las más altas para un amperaje de 750 A, siendo este comportamiento similar en los recubrimientos, es decir, para el caso de los 750 A se obtiene no sólo el mejor promedio de dureza, sino también 5 de las mejores durezas de todos los tratamientos, entre ellas la primera y la segunda mejor dureza.

Deducimos que esto es producto de que ese amperaje confiere un adecuado calentamiento de las partículas, lo que nos permite inferir que existe una influencia directa entre la dureza del recubrimiento y el amperaje utilizado.

Tabla 4.6 Promedio de dureza Vickers para cada amperaje.

Amperaje [A]	Promedio Dureza Vickers [HV ₃₀₀]
700	485.72
750	524.03
800	508.95

Al observar la Tabla 4.7 se pudo constatar que los promedios de dureza para las tasas de alimentación de 40 y 60 gr/min presentaron valores muy cercanos entre sí, siendo estas tasas las que reportaron los mayores valores de dureza durante los ensayos, de ahí se deriva la posibilidad de que la influencia de este parámetro exista, pero sea menor a la de los parámetros antes discutidos.

Tabla 4.7 Promedio dureza Vickers para cada tasa de alimentación de los polvos.

Tasa de Alimentación de los Polvos [gr/min]	Promedio Dureza Vickers [HV ₃₀₀]
40	517.28
60	521.17
72	480.24

4.2.1 ANOVA

En la Tabla 4.8 se exponen los resultados del análisis de varianza efectuado con la dureza como variable dependiente y los parámetros independientes como lo son la tasa de alimentación de los polvos, el voltaje y el amperaje y en la cual se presenta la significancia de cada variable empleada en el diseño experimental.

Tabla 4.8 Resultados de la tabla ANOVA para dureza.

Análisis de Varianza					
Fuentes de Variación	Suma de Cuadrados	GL	Promedio de Cuadrados	F	p-valor
TASA DE ALIMENTACION [gr/min]	18,375.6851	2	9,187.8425	10.9300	0.0003
VOLTAJE [V]	17,099.5219	2	8,549.7610	10.1710	0.0005
AMPERAJE [A]	13,410.4087	2	6,705.2043	7.9766	0.0019
TASA [gr/min]*VOLTAJE [V]	6,124.6059	4	1,531.1515	1.8215	0.1538
TASA [gr/min]*AMPERAJE [A]	3,754.7308	4	938.6827	1.1167	0.3692
VOLTAJE [V]*AMPERAJE [A]	22,957.2576	4	5,739.3144	6.8276	0.0006
TASA [gr/min]*VOLTAJE[V] *AMPERAJE [A]	32,407.8697	8	4,050.9837	4.8191	0.0009
Error	22,696.3588	27	840.6059		

Como se observa en la tabla del análisis de varianza, la tasa de alimentación de los polvos resultó ser estadísticamente significativa en mayor medida, en segundo lugar el voltaje y por último el amperaje. Esto implica que una variación en el rango estudiado de la tasa de alimentación (40-72 gr/min), voltaje (36-40V) o amperaje (700-800 A), produce un efecto apreciable en el cambio de la dureza de los recubrimientos base Mo/NiCrBSi.

Estos resultados se corresponden con lo analizado anteriormente, donde se observó que para los valores de 40 y 60 gr/min, se obtenían las mayores durezas, considerando a su vez, que podía existir una relación entre el voltaje y la dureza del recubrimiento debido a que el nivel máximo de este parámetro se repitió 5 veces entre las nueve durezas mayores. En cuanto al amperaje, en los análisis anteriores se pudo observar su posible influencia sobre la dureza resultante del recubrimiento, suposición que se corrobora al constatar que este parámetro, que es el siguiente más significativo del análisis, varía en menor proporción la dureza del recubrimiento.

En cuanto a la significancia de las interacciones, en la tabla se puede ver que la combinación Voltaje*Amperaje posee un grado de significancia altísimo, siendo esta combinación determinante en la dureza del recubrimiento. A su vez, se presentó un resultado similar con la interacción Tasa*Voltaje*Amperaje, resultado que esperábamos debido a que a pesar de la reproducción de combinaciones de parámetros para las mejores durezas, se encontraron entre ellas una mezcla de todos los niveles de los mismos, efecto que se ve explicado puesto que las mejores durezas presentaron combinaciones distintas de los parámetros de aplicación.

En la Figura 4.9 se pueden observar las medias de dureza versus cada nivel de un parámetro en particular. Según lo reflejado en las gráficas, para el rango de valores de tasa de alimentación escogidos en esta investigación, las mejores durezas se obtienen para una tasa de 60 gr/min, siendo aceptables inclusive para tasas de alimentación mayores a 40 gr/min, pero para una tasa de 72 gr/min los valores de dureza se encuentran muy por debajo del óptimo.

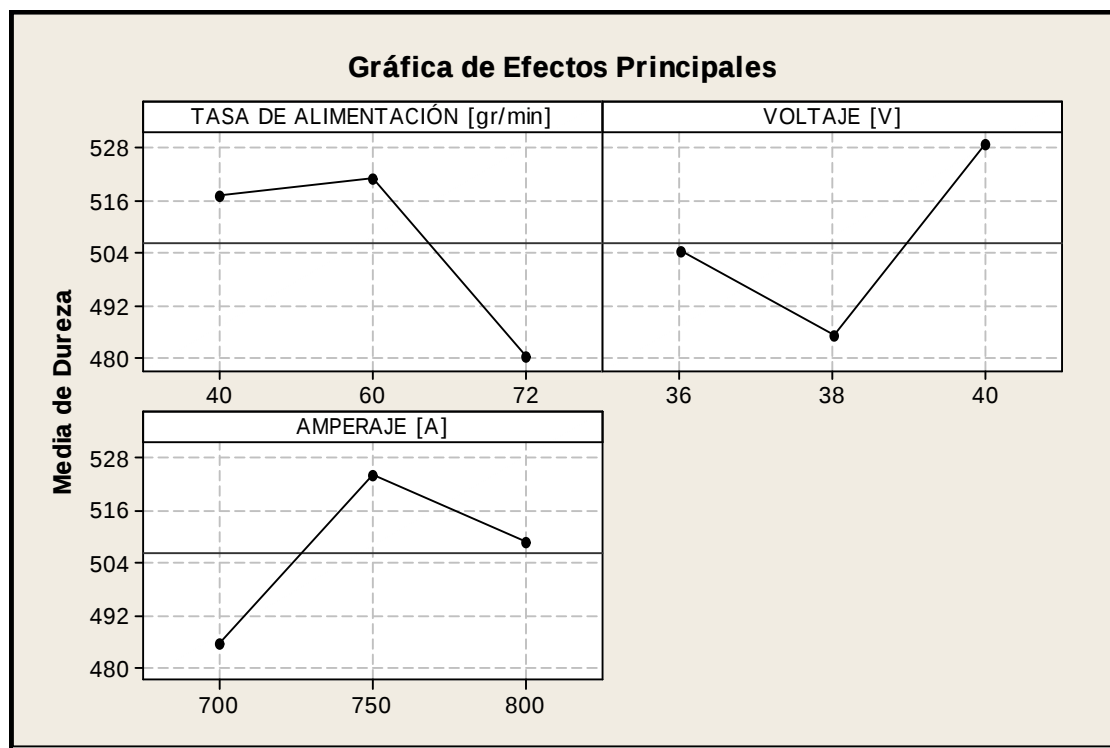


Figura 4.9 Gráfica de efectos principales para dureza.

En el caso del voltaje utilizado se puede observar en la Figura 4.11 que el único voltaje que garantiza valores de dureza aceptables es de 40 V. Obteniéndose que para un 55% de los casos un voltaje igual a 40 V proporciona los mejores valores de dureza para el recubrimiento base Molibdeno- Níquel rociado térmicamente por plasma. Voltajes menores a este (36-38 V), dan como resultado durezas menores a 510 HV₃₀₀.

A su vez se puede observar que para amperajes cercanos a 750 A (entre 740 y 770 A) se obtienen los valores de dureza más altos, mientras que próximos a 700 A y a su vez a 800 A, los valores de dureza decaen. Al igual que con el voltaje de 40 V, para un amperaje de 750 A el 45% de los casos estudiados confieren una mejor dureza que para el resto de los casos, por lo que argumentamos que este amperaje es el más adecuado para la deposición si se busca obtener recubrimientos con mejores durezas.

Del estudio de estas gráficas se puede establecer una primera aproximación del óptimo local que estamos buscando, el cual vendría dado para una tasa de alimentación de 60 gr/min, un voltaje de 40 V y un amperaje de 750 A, obteniéndose con esto las mayores durezas del recubrimiento estudiado.

4.2.2 Método de Superficie de Respuesta

Para la determinación de una primera aproximación del punto óptimo de los parámetros de rociado a través de la superficie de respuesta, primero se graficó la superficie en función de la combinación de parámetros más influyente dada por el análisis de varianza, la cual viene dada por la interacción Voltaje*Amperaje. En la Figura 4.10 se observa la superficie de respuesta resultante de la combinación de estos parámetros junto con la variable respuesta, es decir, la dureza de los tratamientos, en la que se puede apreciar cómo varía la dureza en función de la interacción de los parámetros.

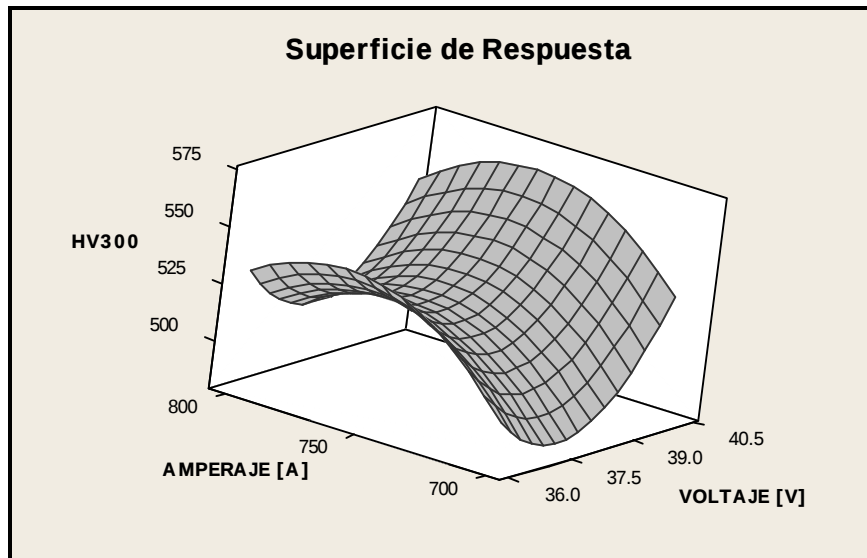


Figura 4.10 Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Amperaje.

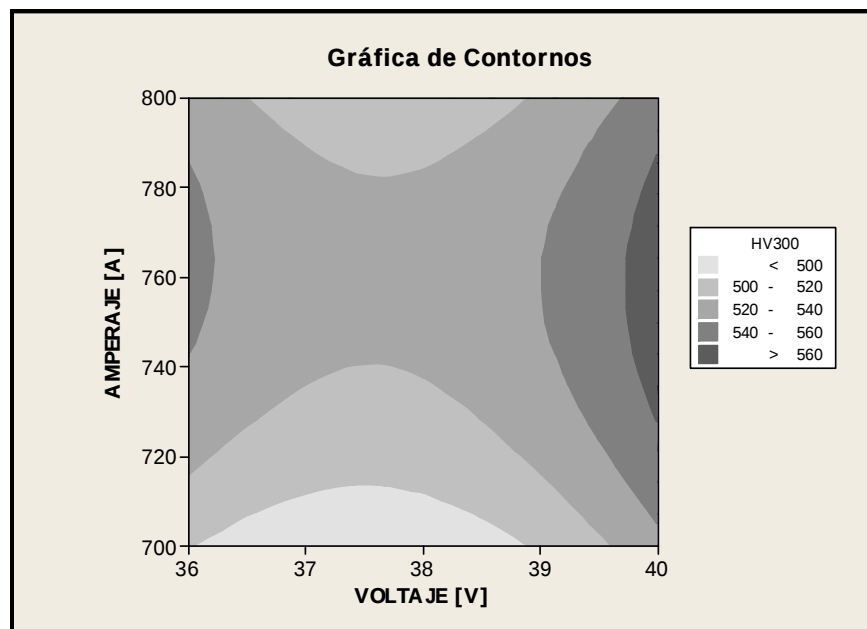


Figura 4.11 Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Amperaje.

En la Figura 4.11 se observa la isocuanta para la cual la dureza presenta la mayor cota. La misma corresponde a un amperaje entre aproximadamente 730 - 785A y un voltaje entre 39,8 - 40V.

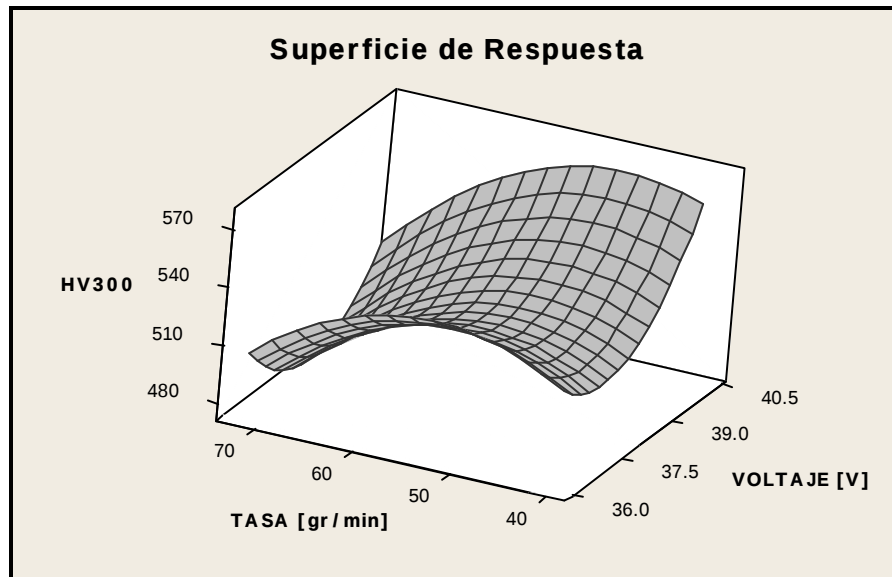


Figura 4.12 Superficie de respuesta para la interacción Voltaje*Tasa de alimentación.

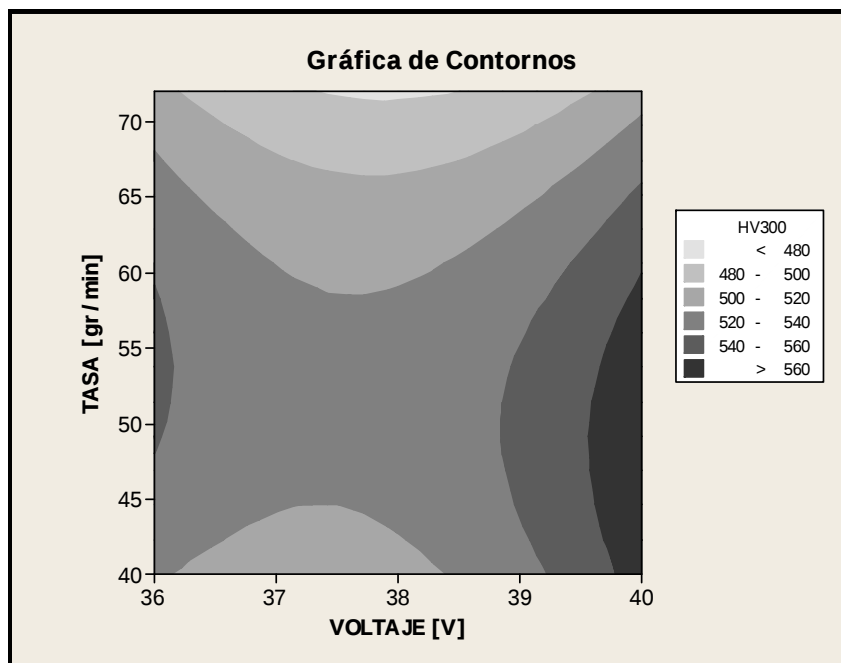


Figura 4.13 Gráfico de contornos para la interacción Voltaje*Tasa de alimentación.

Luego de realizada la primera aproximación, se realizó una segunda superficie de respuesta para localizar el punto óptimo. Para ello, se graficó la siguiente

combinación de parámetros más influyente dada por el análisis de varianza, la cual comprende la interacción Tasa de Alimentación*Voltaje. En las Figura 4.12 se observa la superficie de respuesta correspondiente a esta combinación con la variable respuesta.

En la Figura 4.13 se observa la gráfica de contornos de las variables mencionadas en la que se observó que la tasa de alimentación adecuada para obtener las mayores durezas se encuentra dentro del rango de 40 - 60 gr/min, mientras que el rango de voltaje se mantuvo igual que en el caso anterior, como era de esperarse. De esta manera localizamos la región óptima de los parámetros de deposición que garantizan mayores durezas, siendo estos los presentados en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Valores óptimos de los parámetros evaluados

Parámetros	Rango Óptimo
Tasa de alimentación de los Polvos	40 – 60 gr/min
Amperaje	730 – 785 A
Voltaje	39,8 – 40 V

Al observar los resultados se notó que altos voltajes, que están relacionados con la alta energía cinética conferida a las partículas, proporcionan recubrimientos con durezas mayores. Esta respuesta resultó similar para el caso de un amperaje elevado, siendo el mismo el que aporta la energía calórica para calentar las partículas. Estos resultados se corresponden con lo reportado por Sampath et. al. (2003), quienes encontraron que la dureza de los recubrimientos depositados con molibdeno aumenta con el incremento de la velocidad de la partícula. Por otro lado, estos investigadores reportaron que al elevar la temperatura de deposición aumenta significativamente el contenido de óxido de los recubrimientos, lo cual les otorga una mayor dureza.

4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Posterior a los análisis de los ensayos de abrasión y dureza se procedió a realizar un estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la mejor y peor condición arrojadas por los ensayos de abrasión, además de la condición recomendada por el proveedor de los polvos, en las cuales se evaluó la microestructura, composición de los recubrimientos, porosidad y mecanismos de desgaste presentes en la superficie de las muestras ensayadas.

4.3.1 Microestructura y Composición Química Elemental (EDS)

Con la finalidad de analizar la influencia de la microestructura sobre la resistencia al desgaste de los recubrimientos, se realizó una micrografía en la sección transversal de la condición que arrojó el mejor y el peor resultado de pérdida volumétrica, además de la condición del proveedor de los polvos. Una magnificación de esta sección transversal a 200x es mostrada en las Figuras 4.14a, 4.14b y 4.14c para las condiciones N° 2 (peor condición), N° 5 (proveedor de los polvos) y N° 16 (mejor condición) respectivamente. En esta modalidad de electrones retrodispersados (BSE), se puede observar una estructura en forma de láminas (lamelar), así como también cierto grado de porosidad, características propias de los recubrimientos depositados mediante el proceso de rociado térmico por plasma (Babu et. al., 1996).

Adicionalmente, con este modo de electrones primarios se observa un contraste composicional, mostrando fases elementalmente distintas, las cuales serán analizadas más adelante por medio de un análisis químico elemental semicuantitativo por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.

Para las condiciones N° 2 y N° 5 (Figura 4.14) podemos observar que son recubrimientos más heterogéneos que el representado por la condición N° 16 en

cuanto a la distribución de las fases, y en los cuales se observa un mayor grado de porosidad e irregularidades. Además pareciera que el mismo procedimiento de preparación metalográfica hubiese desprendido partículas en la superficie de los mismos.

Adicionalmente, en la condición 2 se observa una hilera de poros alineados de manera perpendicular a las lamelas formadas, lo que se puede traducir en una falta de cohesión entre los splats que conforman el recubrimiento. Esta falta de cohesión disminuye la resistencia a la abrasión de los depósitos (Yin et. al., 2007). Por el contrario, la condición N° 16 presenta un recubrimiento denso, menos irregular y donde la cantidad de poros es mucho menos perceptible.

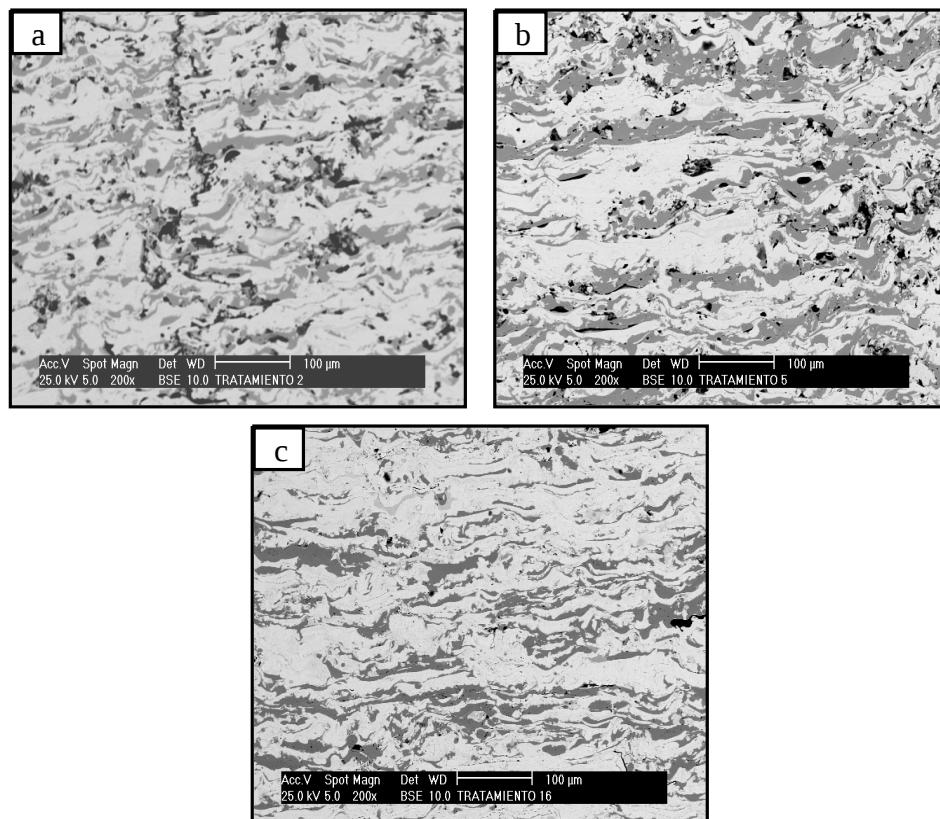


Figura 4.14 Micrografías de las condiciones (a) N° 2, (b) N° 5 y (c) N° 16 en modo de electrones retrodispesados con magnificación de 200x.

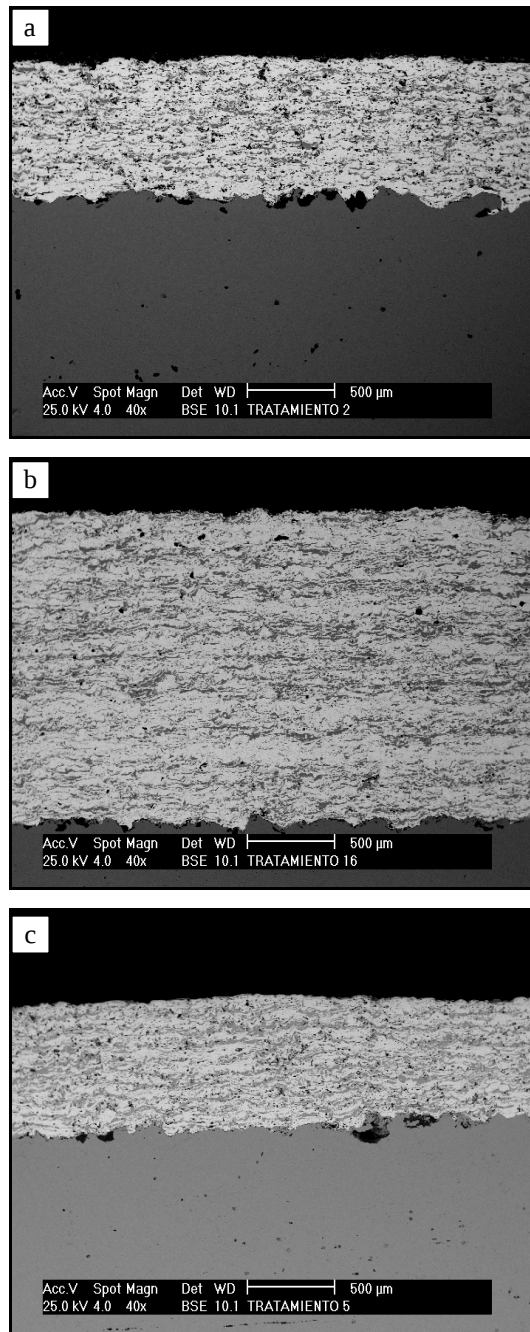


Figura 4.15 Fotomicrografías de la sección transversal de: (a) peor condición, (b) mejor condición y (c) la del proveedor de los polvos.

La figura 4.15 muestra las fotomicrografías de la sección transversal de las tres condiciones analizadas en el punto anterior, es decir, las que arrojaron el mejor y el peor resultado de pérdida volumétrica, así como también la condición del proveedor de los polvos, con magnificación de 40x. A simple vista se puede decir, como se señaló anteriormente, que se trata de recubrimientos típicos obtenidos por rociado por plasma, pero es de hacer notar que las tres micrografías fueron tomadas con la misma magnificación, observándose que tanto para la peor condición como para la del proveedor de los polvos, el espesor del recubrimiento es aproximadamente tres veces menor que para la mejor condición, siendo el número de pasadas similar para todas las condiciones rociadas. Esto nos permite afirmar que el proceso de deposición para la mejor condición fue mucho más eficiente que para las otras dos condiciones estudiadas.

Al analizar la interfase entre el sustrato y el recubrimiento se observó que la mejor condición presentó un comportamiento bastante uniforme en cuanto al copiado de la superficie preparada por parte del recubrimiento. Por el contrario, en los tratamientos 2 y 5 se observan espacios en la intercara, lo que podría traducirse en una disminución de la adhesión del recubrimiento. Esto puede ser indicativo de que la alúmina utilizada para este proceso presenta un tamaño no adecuado, así como también puede deberse a la poca plasticidad a la que llegaron los splats antes de impactar sobre el sustrato, por lo que no pudieron cubrir completamente la superficie del mismo. Como ya se ha mencionado, el amperaje es el que proporciona la energía térmica necesaria para el calentamiento de las partículas en vuelo. Ambos tratamientos fueron rociados con un amperaje de 750A y el amperaje óptimo es de aproximadamente 800A, por lo que puede inferirse que el amperaje de 750A no proporciona la temperatura necesaria para fundir adecuadamente el material que va a conformar el recubrimiento.

La Figura 4.16a corresponde a la fotomicrografía de una zona del recubrimiento que presentó el peor comportamiento en abrasión (condición N° 2), en modo de electrones primarios. En esta figura se observan partículas de forma esférica (ver círculos naranja), las cuales probablemente no absorbieron calor suficiente como para llegar a un estado plástico o fundido, y por lo tanto no se encuentran bien cohesionadas.

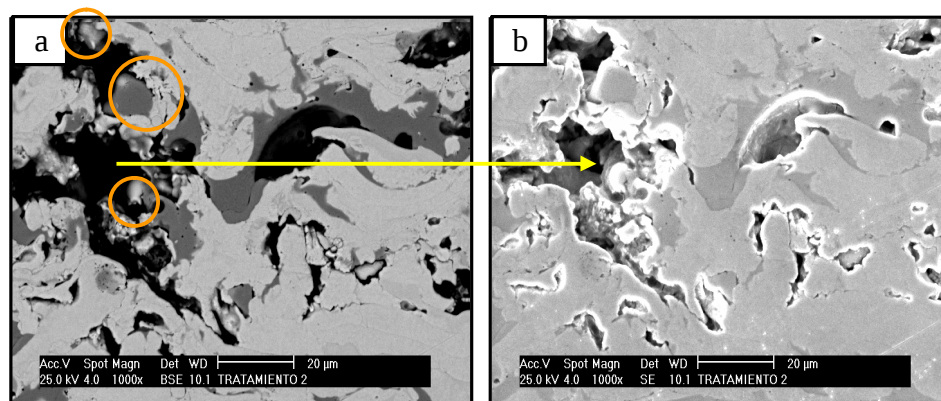


Figura 4.16 Micrografía de la condición N° 2 con magnificación de 1000x (a) en modo de electrones primarios y (b) en modo de electrones secundarios.

La fotomicrografía mostrada en la Figura 4.16b fue tomada en modo de electrones secundarios con la intención de verificar en detalle y con profundidad de campo la morfología del orificio que se evidencia en la figura 4.16a (ver flecha amarilla). La presencia de estos orificios puede explicar en parte el pobre comportamiento de este tratamiento frente al desgaste abrasivo.

La Figura 4.17 muestra el análisis químico semi-cuantitativo realizado en las dos fases observadas en este recubrimiento, una blanca y otra fase gris, indicando que la fase gris oscura está formada mayoritariamente por níquel y la fase blanca por molibdeno puro. Estos resultados corresponden en su mayoría a la composición química ofrecida por el proveedor del polvo, encontrándose adicionalmente un pequeño porcentaje de hierro en la fase de la aleación NiCrBSi. El boro no es reportado ya que el MEB – EDS presenta en su configuración una ventana de berilio que no permite la detección y cuantificación precisa de dicho elemento, consecuencia de que el boro es más liviano que el berilio.

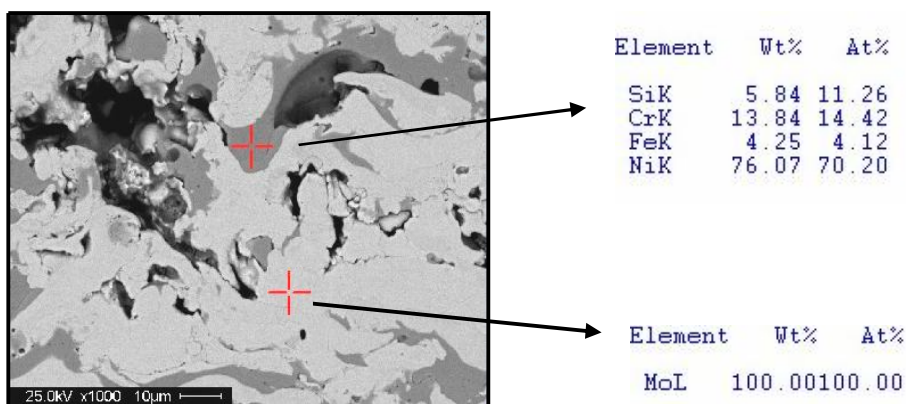


Figura 4.17 Fotomicrografía de la condición N° 2 la cual muestra un análisis por EDS realizado a dos fases observadas en el recubrimiento.

Igualmente, para la condición recomendada por el proveedor de los polvos, la Figura 4.18 muestra en una fotomicrografía en modo de electrones primarios con magnificación 1000x, una zona peculiar de este recubrimiento, en donde se observan partículas esféricas no fundidas y la aparición de una tercera fase de un color gris

oscuro. Aquí también puede observarse el análisis químico elemental por EDS realizado a las distintas fases observadas. Este análisis arrojó que las fases blanca y gris presentan la misma naturaleza elemental reportada en la figura anterior mientras que en las partículas esféricas mostradas, de un color gris claro, se encontró la presencia de molibdeno y níquel por lo que se deduce que es una mezcla de las fases individuales ya analizadas. Por otra parte, la nueva fase que se revela en color gris oscuro resultó ser un óxido metálico de cromo, molibdeno y silicio, además de un pequeño porcentaje de hierro y níquel.

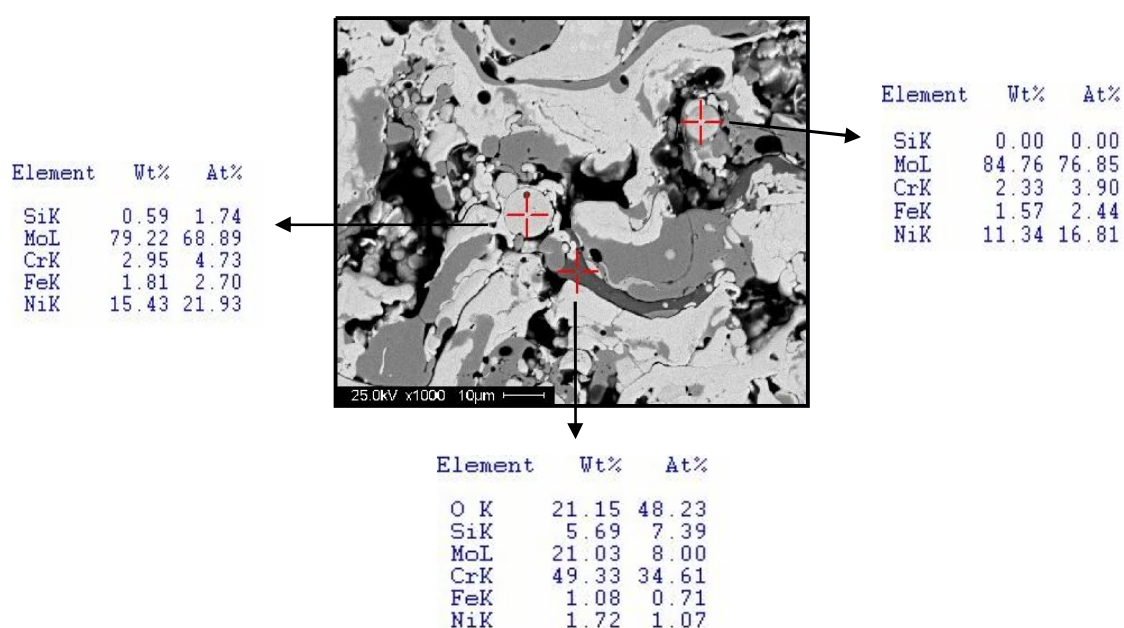


Figura 4.18 Fotomicrografía de la condición N° 5 con análisis por EDS realizado a las fases observadas en este recubrimiento

A la muestra que presentó el mejor comportamiento ante el desgaste abrasivo (N° 16), se le realizó una fotomicrografía en modo de electrones retrodispersados con magnificación de 1000x (Figura 4.19), donde se observó el mismo comportamiento reportado en las fases grises y blancas reveladas anteriormente. Sin embargo, durante este análisis también se evidencia una fase gris clara la cual presenta elementos como molibdeno, cromo, níquel y hierro, por lo que se puede deducir que el polvo adquirido posee un contenido significativo de hierro. Se infiere que esto es producto

de que el polvo de molibdeno utilizado no fue un polvo puro de molibdeno sino que contenía un porcentaje de una ferroaleación con molibdeno.

Adicionalmente se observan grietas tanto perpendiculares como paralelas a la dirección de las lamelas formadas, que pueden ser producto de las altas tasas de enfriamiento y calentamiento a la cual se ven expuestas las partículas. Esto podría estar relacionado con el hecho de que el amperaje empleado para esta condición es el más alto y por ende la diferencia de temperatura entre las partículas y el sustrato es mayor.

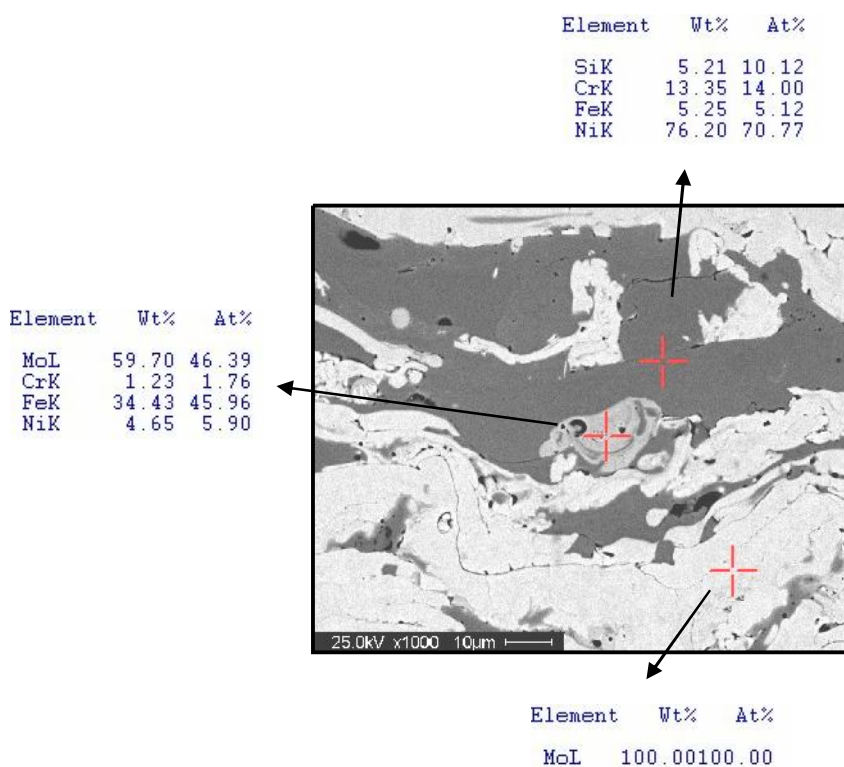


Figura 4.19 Fotomicrografía de la condición N° 16 con análisis por EDS realizado a las fases observadas en este recubrimiento

Realizando una magnificación a 5000x de la micrografía correspondiente a la muestra 16, se observó una fase de morfología diferente a las encontradas en el recubrimiento lo que conllevó a un análisis químico por EDS, encontrándose que el interior de la fase es 100% molibdeno, mientras que la superficie externa contiene un porcentaje

considerable de oxígeno (ver Figura 4.20). Las relaciones atómicas del molibdeno y el oxígeno parecieran indicar que se trata de un óxido de molibdeno (MoO), formado probablemente dadas las altas temperaturas que se generan en el proceso.

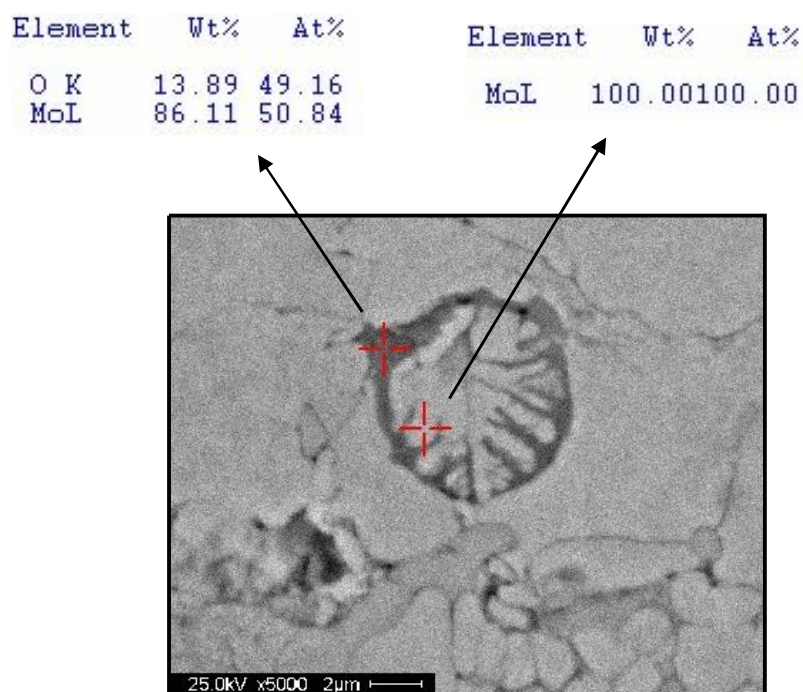


Figura 4.20 Fotomicrografía de una fase de molibdeno oxidada (condición N° 16), en modo de electrones retrodispersados, con magnificación de 5000x.

4.3.2 Porosidad

En las Figura 4.21 se pueden observar las fotomicrografías tomadas para el análisis de porosidad de la mejor y la peor condición, y de la condición del proveedor de los polvos. En las mismas se aprecian los poros revelados en la sección transversal de cada recubrimiento, notándose la marcada diferencia que existe entre la gran cantidad de poros evidentes tanto para la peor condición como para la condición del proveedor, en comparación con la menor cantidad de poros generados en la mejor condición. Esto puede explicar en parte el comportamiento de estas condiciones

frente al desgaste ya que mientras mayor resultó ser la porosidad de los depósitos, menor resultó ser la resistencia al desgaste de los recubrimientos evaluados.

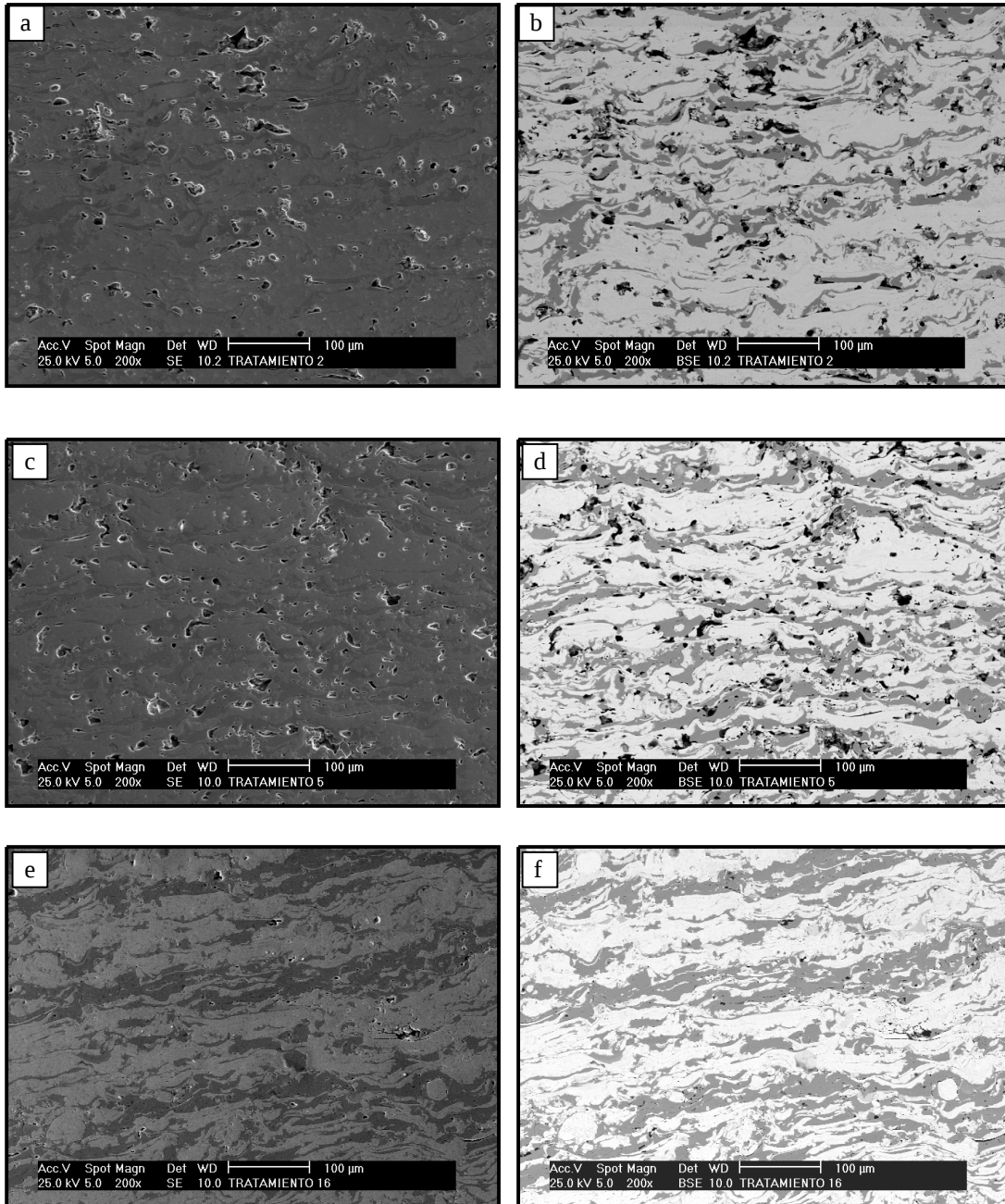


Figura 4.21 Fotomicrografías con magnificación de 200x de la condición N° 2 en modo de (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados; condición N° 5 en modo de (c) electrones secundarios y (d) electrones retrodispersados; condición N° 16 en modo de (e) electrones secundarios y (f) electrones retrodispersados.

Corroborando lo que se puede apreciar en las figuras, los estudios de porosidad arrojaron los resultados que se presentan en la Tabla 4.10:

Tabla 4.10 Porcentaje de porosidad de las muestras evaluadas.

Muestra	Condición N° 2	Condición N° 5	Condición N° 16
% Promedio de Porosidad	7,65	6,95	1,91

De la tabla se puede observar que el porcentaje promedio de porosidad de la condición N° 16 es significativamente menor a la de la condición N° 5 y N° 2. Hwang et. al. (2005) encontraron que existían numerosos poros en la intercara de los splats de recubrimientos de molibdeno, lo que hace que la cohesión entre los mismos sea relativamente débil. De esta manera dedujeron que la alta porosidad afecta negativamente la resistencia al desgaste de los recubrimientos evaluados, particularmente a altas cargas. Estos resultados se corresponden con los obtenidos en esta investigación, siendo la condición N° 16 la que presentó un mejor comportamiento ante el desgaste y a su vez menor porosidad, mientras que tanto la peor condición (N° 2) como la condición del proveedor (N° 5), mostraron resistencias al desgaste menores en aproximadamente un 27% y un 20%, y una porosidad mayor en un 75% y 72% respectivamente.

4.3.1 Superficie de Desgaste

La Figura 4.22 corresponde a una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de la superficie de desgaste de la condición que presentó los peores resultados en cuanto a volumen removido, en la cual se observa la formación de surcos propios de un proceso abrasivo.

La figura 4.23a corresponde a una magnificación a 1000x de la superficie desgastada de la condición N° 2. Aquí pueden observarse los principales mecanismos de

desgaste, entre ellos la deformación plástica (círculos amarillos), así como también surcos de arado (círculos verdes) con consecuente arrastre por deformación plástica a lo largo de la superficie, y la presencia de microfrazuras, posiblemente por desprendimiento de la fase más dura del recubrimiento (círculos rojos).

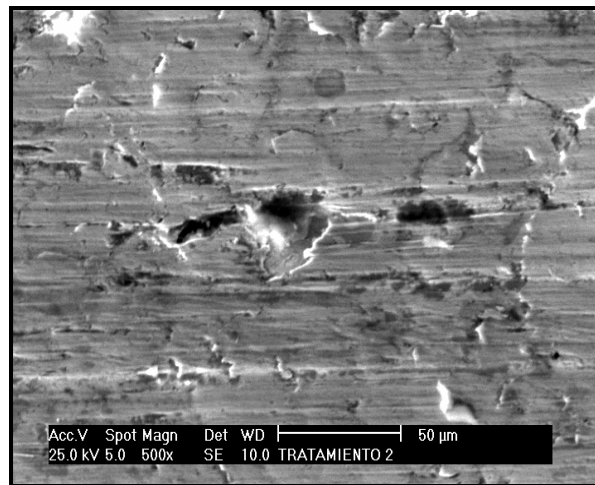


Figura 4.22 Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 2 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.

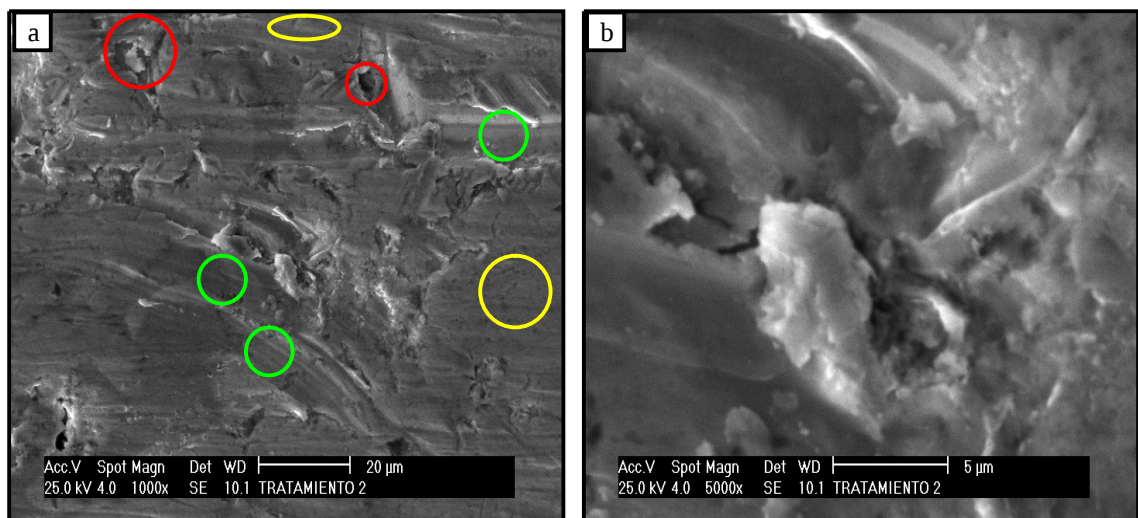


Figura 4.23 Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 2 en modo de electrones secundarios: (a) a una magnificación de 1000x, y (b) detalle con magnificación de 5000x.

La Figura 4.23b corresponde a un detalle con magnificación de 5000x de la micrografía de la superficie desgastada, la cual muestra una partícula que

probablemente fue removida de su lugar y que posteriormente quedó incrustada, deformada plásticamente y fracturada por efecto del agente abrasivo.

La Figura 4.24 corresponde a una imagen de la superficie de desgaste de la condición que obtuvo los mejores resultados de resistencia a la abrasión (N° 16) en magnificación de 500x. Al igual que para la condición N° 2, en esta imagen se observa la formación de surcos propios de un proceso abrasivo. Sin embargo, se observa una especie de surcos más profundos que pueden venir dados por una partícula de mayor dureza que se desprendió y que genera un proceso de abrasión por tres cuerpos (círculos azules). Este mecanismo surge debido a la presencia de fases más duras que quedan en relieve debido a que la matriz, más dúctil, es socavada por el efecto del abrasivo. Estas partículas quedan atrapadas y se convierten en abrasivos produciendo los surcos mostrados en la figura. No obstante, se observan menos surcos y de menor profundidad que los observados en la condición N° 2.

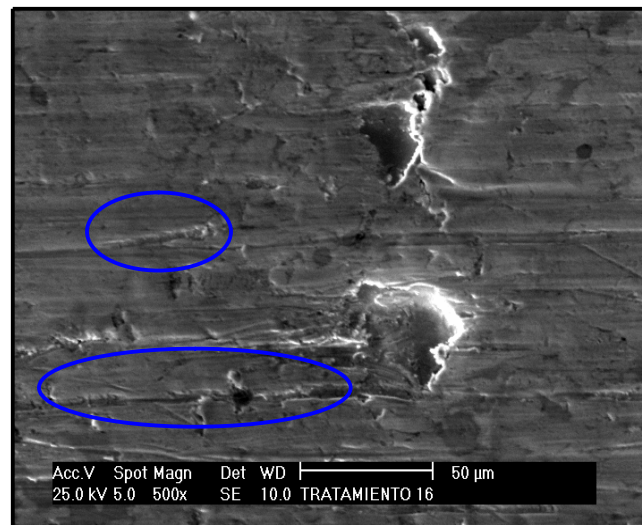


Figura 4.24 Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento N° 16 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.

Una magnificación a 1000x de la superficie desgastada de la condición N° 16 es mostrada en la Figura 4.25a. Aquí se observan mecanismos de desgaste como la deformación plástica (círculos azules) y la fractura de partículas (círculos rojos). La

Figura 4.25b corresponde a un aumento a 5000x de la imagen a su izquierda, donde se observa con mayor detalle la fractura de partículas que oponen más resistencia a la abrasión, se fragmentan y aportan partículas desprendidas que contribuyen a que el proceso se convierta en un proceso de abrasión de tres cuerpos. Estas partículas que oponen mayor resistencia a la abrasión pueden venir dadas por aquellas interfases totalmente incoherentes, que posteriormente se separan y forman canales o surcos de abrasión. Estas partículas duras pueden coincidir con la partícula de óxido de molibdeno descrita en la Figura 4.20, las cuales posiblemente no se integran durante la fusión y son desprendidas más fácilmente.

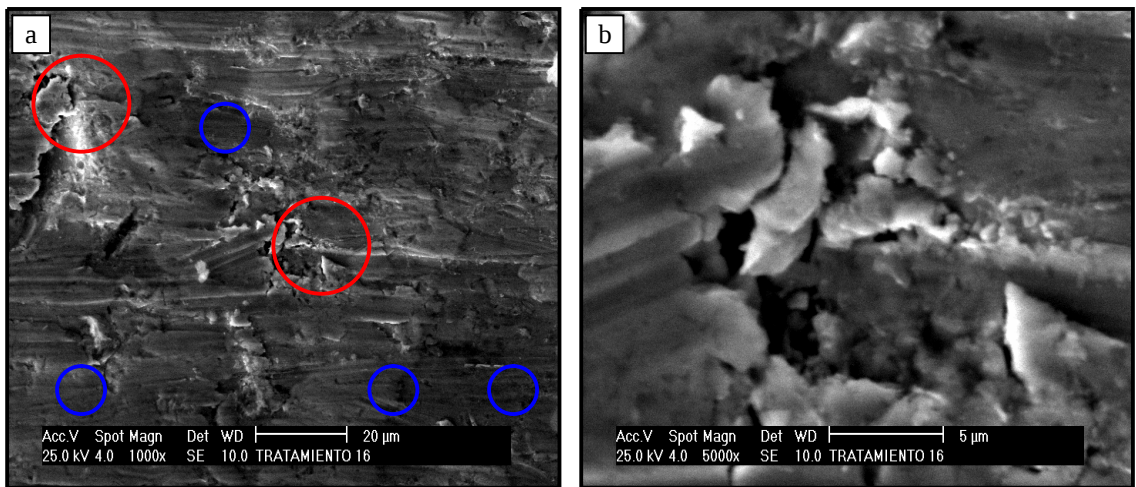


Figura 4.25 Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 16 en modo de electrones secundarios: (a) magnificación de 1000x y (b) detalle con magnificación de 5000x.

Por último, en la Figura 4.26 se muestra una micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento N° 5 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x. De igual forma que para las otras dos condiciones estudiadas, aquí se observan los surcos propios del proceso de desgaste abrasivo y algunos surcos más profundos producto del proceso de abrasión de tres cuerpos descrito anteriormente. No fueron analizadas más imágenes al detalle ya que presentaban características similares a las mencionadas para los tratamientos anteriormente analizados.

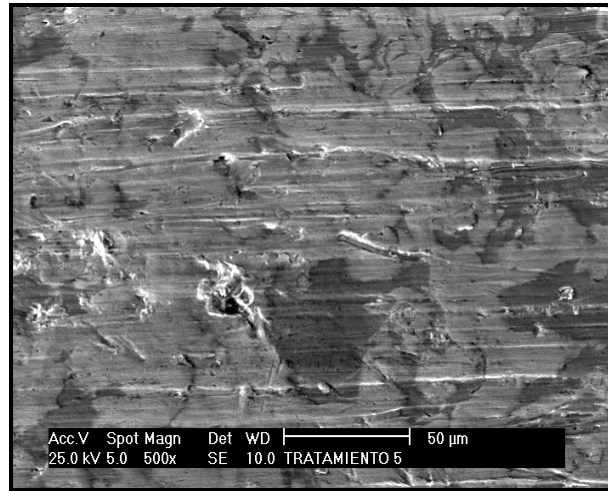


Figura 4.26 Micrografía de la superficie de desgaste del Tratamiento 5 en modo de electrones secundarios con magnificación de 500x.

Es importante resaltar que en estas imágenes no se manifiestan contrastes importantes de desempeño frente al desgaste abrasivo tanto de la peor condición como la condición del proveedor de los polvos, en comparación con las características descritas para la mejor condición.

Conclusiones

CONCLUSIONES

- La influencia de la tasa de alimentación en la resistencia al desgaste de los recubrimientos evaluados es evidente. La tasa de alimentación intermedia proporciona una mayor resistencia al desgaste para cualquier combinación de los otros dos parámetros estudiados.
- Mediante el análisis de varianza se pudo ratificar que la tasa de alimentación es la única variable independiente que introduce variaciones estadísticamente significativas sobre la resistencia al desgaste del recubrimiento base molibdeno-níquel ante un medio abrasivo.
- Los valores de los parámetros optimizados a través de la metodología de superficie de respuesta para la resistencia al desgaste son:

Parámetro	Rango Óptimo
Tasa de alimentación de los Polvos	57,5 - 70 gr/min
Amperaje	794 - 800 A
Voltaje	36 - 37,5 V

- Del análisis de varianza se deriva que los tres parámetros evaluados ejercen individualmente una influencia significativa en la dureza de los recubrimientos. La interacción de los tres parámetros, así como la interacción Voltaje-Amperaje también son significantes en cuanto a la dureza obtenida.
- La optimización de los parámetros en base a la dureza de los recubrimientos a través de la metodología de superficie de respuesta, dio como resultado el siguiente rango de valores:

Parámetro	Rango Óptimo
Tasa de alimentación de los Polvos	40 – 60 gr/min
Amperaje	730 – 785 A
Voltaje	39,8 – 40 V

- No existe una correlación entre la dureza de los recubrimientos y su respuesta ante el desgaste abrasivo.
- A la luz de los resultados obtenidos en el presente trabajo, el espesor de los depósitos para un mismo número de pasadas, es altamente dependiente de los parámetros del proceso. Así pues, fue posible obtener mejoras sustanciales solo con el manejo adecuado de los parámetros de deposición en relación con los espesores obtenidos.
- De acuerdo a lo observado en los estudios de microscopía electrónica de barrido, un amperaje intermedio en conjunto con una baja tasa de alimentación genera recubrimientos porosos y con poca uniformidad en cuanto a la distribución de las lamelas, mientras que para una tasa de alimentación y un amperaje mayor, esta distribución es más uniforme y la porosidad se ve disminuida.
- De esto se deriva que probablemente la falta de uniformidad en la estructura lamelar de los recubrimientos genere una anisotropía en el comportamiento mecánico de los mismo y por consiguiente, disminuya su resistencia al desgaste.
- Producto de la eficiencia del proceso de rociado, la porosidad reportada para la muestra optimizada es menor al 2%, siendo este valor comparable con aquellos de recubrimientos rociados por HVOF.

- Los principales mecanismos de desgaste presentes en los recubrimientos base molibdeno-níquel son la deformación plástica, surcos de arado y fractura de partículas con consecuente generación de un proceso de abrasión de tres cuerpos, aunque éste último no se presentó en todas las condiciones estudiadas.
- El uso de diseños experimentales factoriales en conjunto con modelos estadísticos como el análisis de varianza y el método de superficie de respuesta constituyen una herramienta simple, efectiva y eficiente para optimizar los parámetros de deposición envueltos en el proceso de rociado térmico por plasma, gracias a que permiten predecir la relación entre una respuesta determinada (en nuestro caso, resistencia al desgaste y dureza de los depósitos) y las variables de diseño (parámetros de deposición).

Recomendaciones

RECOMENDACIONES

- Informarse sobre el manejo adecuado de la arena de sílice y sus posibles efectos en el organismo.
- Incorporar un sistema de válvulas para el cierre y la apertura del flujo de arena de la máquina para ensayos de abrasión.
- Estudiar la morfología del grano de la arena de sílice que se encuentra en el Taller Mecánico de la Escuela de Ingeniería Mecánica para verificar su geometría.
- Utilizar el software MiniTab en estudios similares, ya este ofrece un enfoque más adecuado hacia el diseño de experimentos, análisis de varianza y método de superficie de respuesta.
- Evaluar la posibilidad de diseñar experimentos factoriales con menos niveles e ir trasladando este diseño hasta conseguir un óptimo general más no un óptimo local.
- Realizar un análisis químico del polvo molibdeno-níquel suministrado por el proveedor para comprobar la presencia de hierro y su porcentaje.
- Efectuar un análisis químico por difracción de rayos X a los recubrimientos para determinar las distintas fases presentes.

Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Air Products, “Thermal Spray Basics”. Disponible en: http://www.airproducts.com/Products/CylinderGases/MAXX/ThermalSpraying/thermalspraying_techpaper.htm. [Consulta: 2007, Septiembre 02].

American Society for Testing and Materials (2005). “G 40 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion”. ASTM International. Pennsylvania.

American Society for Testing and Materials (2004). “G 65 Standard Practice for Conducting Dry Sand/Rubber Wheel Abrasion Test”. ASTM International. Pennsylvania.

American Society of Metals (1992). “Friction, lubrication and wear technology”. *ASM Handbook*, Vol. 18. ASM International. United States of America.

Babu, M. V., [et. al.] (1996). “Simultaneous optimization of flame spraying process parameters for high quality molybdenum coatings using Taguchi Methods”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 79, pp. 276-288.

Bavaresco, L. y Klisans, J. (2000). “Estudio de la resistencia al desgaste de recubrimientos rociados mediante la técnica de alta velocidad oxígeno combustible”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Caracas.

Brostow, W. (1979). “Science of Materials”. John Wiley & Sons. New York.

Burns, R. y Bradley, W. (1967). “Protective Coatings for Metals”. Tercera Edición. American Chemical Society Monograph Series. New York.

Capote, S. y Perdomo, L. (2006). "Optimización de un recubrimiento cerámico (WC-12%CO) depositado mediante el proceso de rociado térmico por plasma". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Caracas.

Colmenares, J. (2004). "Optimización de recubrimientos metálicos nanoestructurados depositados por rociado térmico". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Caracas.

Dallo, H., Conde, R. y Ortiz, H. (1993). "Curso de Tribología". Universidad Nacional del Mar del Plata, Argentina.

Ferrara, S. y Pérez, R. (2001). "Evaluación de la resistencia al desgaste de un recubrimiento depositado por rociado térmico (HVOF)". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Caracas.

Hartley, N. E. W. (1980). "Tribological and Mechanical Properties". *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp. 321- 371. Academic Press. New York.

Hwang, B., Ahn, J. y Lee, S. (2005). "Effects of blending elements on wear resistance of plasma-sprayed molybdenum blend coatings used for automotive synchronizer rings". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 194, pp. 256-264.

Ingham, H. y Shepard, A. (1965). "Plasma Flame Process". *Flame Spray Handbook*, Vol. 3. Metco Incorporated. New York.

Jastrzebski, Z.D. (1959). "Engineering Materials". John Wiley & Sons. New York.

Lin, B.-T., Jean, M.-D. y Chou, J.-H. (2007). "Using response surface methodology for optimizing deposited partially stabilized zirconia in plasma spraying". *Applied Surface Science*. Vol. 253, pp. 3254-3262.

Mikaty, M., Padrón, M. A. y Figuera, L. (2005). "Instructivo para la presentación de tesis de pregrado, postgrado, doctorado y trabajos de ascenso". Caracas. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Comisión de Bibliotecas.

Molinero, L. (2003). "Análisis de la Varianza". ALCE Ingeniería. Madrid. Disponible en: <http://www.seh-lelha.org/anova.htm> [Consulta: 2007, Septiembre 25].

Montgomery, D. (1991). "Diseño y Análisis de Experimentos". Grupo Editorial Iberoamericana. México.

Pedhazur, E. J. y Pedhazur-Schmelkin, L. (1991). "Measurement, Design and Analysis: An integrated approach". Hillsdale, NJ. Editorial Lawrence Erlbaum Associates.

Pinto, N. y Rangel, A. (1999). "Diseño, construcción y puesta a punto de una máquina para ensayos de abrasión según la norma ASTM G-65". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. Caracas.

Qunbo, F., Lu W. y Fuchi, W. (2007). "Modeling influence of basics operation parameters on plasma jet". *Materials Processing Technology*.

Rabinowicz, E. (1992). "Friction and Wear of Materials". John Wiley & Sons. New York.

Rastegar, F. y Craft, E. (1993). "Piston ring coatings for high horsepower diesel engines". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 61, pp. 36-42.

Rigney, D. A. (1988). "Sliding Wear of Materials". *Annual Review of Materials Science*, Vol. 18, pp. 141- 163. Annual Reviews Incorporated. California.

Sampath, S., [et. al] (2003). "Development of process maps for plasma spray: case of study for molybdenum". *Materials Science and Engineering*. Vol. 384, pp. 54-66.

Scholl, M. y Clayton, P. (1991). "Abrasive and Erosive Wear of Some Hypervelocity Air Plasma Sprayed Coatings". *Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference. Thermal Spray Coatings: Properties, Processes and Applications*. ASTM International. Pennsylvania.

Shields, J. (1995). "Applications of Mo Metal and Its Alloys". IMOA. Inglaterra. Disponible en: http://www.imoa.info/FileLib/Applications_Mo_Metals.pdf [Consulta: 2007, Septiembre 10].

Stolarski, T. y Tobe, S. (2001). "The effect of spraying distance on wear resistance of molybdenum coatings". *Wear*. Vol. 249, pp. 1096-1102.

U.S. Army Corps of Engineers. "Thermal Spray Fundamentals". Disponible en: <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-2-3401/c-2.pdf>. [Consulta: 2007, Septiembre 21].

Vicéns Otero, J., Herrarte Sánchez, A. y Medina Moral, E (2005). "Análisis de la Varianza (ANOVA)". [Libro en línea]. Universidad Autónoma de Madrid. España. Disponible en: <http://www.uam.es/departamentos/economicas/econapli/anova.pdf> [Consulta: 2007, Septiembre 12].

Vilar Fernández, J. (2006). "Modelos Estadísticos Aplicados". [Libro en línea]. Publicaciones de la UDC, Monografía 101. Segunda Edición. España. Disponible en: http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/indice_gral.html [Consulta: 2007, Agosto 25].

Walpole, R. (1982). "Probabilidad y Estadística para Ingenieros". Nueva Editorial Interamericana. México.

Yin, Z., [et. al.] (2007). "Tribological properties of plasma sprayed Al/Al₂O₃ composite coatings". *Wear*.

Yuansheng, J., [et. al] (1992). "The tribological behaviour of various plasma-sprayed coatings against cast iron". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 52, pp. 169-178.