

TESIS DOCTORAL

Durabilidad de estructuras y componentes mediante proyección térmica en frío

Autor:

Rocío Cortés Jiménez

Director/es:

Dr. Pedro Alberto Poza Gómez Dr. Miguel Ángel Garrido Maneiro

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

Agradecimientos

Como decía mi abuela es de bien nacidos, ser agradecidos. Es por ello, que invito al lector a conocer cuáles han sido esas personas maravillosas que me han acompañado en este gran camino como es la tesis doctoral.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Pedro y Jesús por brindarme la oportunidad de formar parte del grupo de investigación de durabilidad mecánica de materiales estructurales. Ha sido un placer aprender de vosotros, tanto en el ámbito profesional como en el personal.

A Miguel, por volcar paciencia infinita en mi persona. Porque todo problema era más pequeño si se compartía con él. ¡Gracias por hacerme crecer como profesional en el mundo de la investigación!

A Alicia, Álvaro, Claudio y Teresa por brindarme toda la ayuda que he necesitado a lo largo de todos estos años y por esas palabras de ánimo para llegar a la meta.

A Marina y Noelia por esas conversaciones matutinas que me transmitían fuerzas para seguir adelante, por ofrecerme siempre otra perspectiva sobre la que ver este camino.

A David, por ayudarme a buscar el famoso haz de electrones que más de una vez se perdió en mis sesiones de SEM, por discutir conmigo en más de una ocasión mis resultados y ayudarme a sacar conclusiones de ellos. Y sin duda, ¡por ser mi apoyo andaluz!

A Sole, no tengo palabras para agradecerte todas las llamadas de estos últimos meses, porque las penas entre dos son más amenas.

Una mención especial, a aquella persona que ha sido el mejor pañuelo de lágrimas durante todo estos años, que ha sabido escucharme en todo momento y que sin duda me ha brindado ayuda... ¡hasta para comprarme un coche! Querido Alberto... ¡ni con todo el gazpacho del mundo podré devolverte todo lo que has hecho por mí!

Alberto, David, Marcos, Mario y Sole gracias por ser mi familia durante esta bonita etapa. Porque sin vuestras muestras de cariño, apoyo diario y continuos empujones nada habría sido igual. ¡Gracias por quererme tanto, y tan bien!

A Carmen y Teresa, por enseñarme lo bonito de este camino a pesar de los obstáculos que una puede encontrarse.

A Pilar, aquella persona que me cogió de la mano cuando más lo necesitaba en esta etapa. ¡Gracias por ayudarme a creer en mí!

A Carlos, por darme el impulso en el inicio de esta etapa, la cual supuso un cambio radical en mi vida. Gracias por abrirme los ojos para ver que era una auténtica oportunidad para mí a pesar de mis miedos.

A Javi, Dani y Dulce por escucharme durante este camino y no dejarme caer del vagón.

A mi amiga Verónica, por ser mi apoyo incondicional durante toda una vida. Gracias por dejarme convertir una llamada en un monólogo de desahogo, por estar siempre para mí y por saber encontrar las palabras exactas que me hacían resucitar como el ave fénix.

A mi prima Rocío, por saber ser empática conmigo en todo momento a pesar de que existían días que ni yo misma me soportaba. Gracias por ayudarme a gestionar emocionalmente este camino, sin duda ambas hemos aprendido mucho.

A mi cuñada, por cuidar de mi cutis en todos estos años, y por darme todos los besos y abrazos que tanto le cuestan a mi querido hermano.

A Paqui y Jesús, por todo el cariño recibido en estos 4 años junto a ellos, por todos los mimos, abrazos y besos sobre todo durante ese periodo de pandemia que tan alejada estuve de los míos. Y sin duda por todas las comidas que me daban energía a diario.

A mi compañero de vida, con el que las penas podían ser menos simplemente acompañándolos con Doritos Chili Peper o una buena bandeja de sushi. No ha sido fácil verme

caer e intentar levantarme, pero sin duda te has ganado matrícula de honor en esta categoría. ¡Gracias por ser mi persona vitamina!

A mi abuela, por ser un ejemplo de constancia y fortaleza para mí durante muchos años. Sé que desde el cielo te alegras de cada uno de los pasitos que he ido dando sin ti, pero contigo.

A mis padres, los pilares fundamentales de mi vida. Los que me han apoyado en todo proyecto al que decidía encaminarme. Papá todavía recuerdo esa conversación en el coche el primer día camino a Madrid, en la que estaba nerviosa como un flan y que te decía que esto era una locura, que quizás no aguantaría. Y me dijiste: "Rocío eso mismo me dijiste el primer día que entraste a ingeniería y mírate donde has llegado". Y si... cinco años después estoy aquí, a las puertas de ser doctora. Gracias por entenderme siempre y buscar lo mejor para mí.

A mi familia por no dejar nunca de creer en mí y darme lo mejor de ellos a pesar de tenerlos lejos.

Resumen

El principal constituyente de las estructuras metálicas en la ingeniería industrial y civil es el acero al carbono [1–3]. El uso de este material se debe a las prestaciones que ofrece, entre las que destacan una alta resistencia mecánica y dureza, aunque en contrapartida se observa una disminución de sus propiedades de ductilidad, soldabilidad y alargamiento a rotura [4,5]. Estas propiedades lo hacen atractivo para su fabricación de diferentes componentes que formen parte de estructuras como pueden ser puentes [6], torres eólicas de generación eléctrica [6], fabricación de componentes aeronáuticos o ferroviarios [7,8].

Uno de los motivos que generan fallos en los componentes de estas estructuras metálicas está relacionado con el desgaste [9]. Este desgaste genera un deterioro progresivo de los materiales y afecta a su vida útil en servicio. En concreto en las estructuras metálicas, la exposición frente a ambientes marinos genera fundamentalmente un desgaste corrosivo. Un claro ejemplo de este fenómeno se observa en las estructuras "offshore" [10] o en puentes como el Forth Rail Bridge situado en Escocia [11]. Estas superficies corroídas desembocan en la aparición de grietas, disminuyendo su resistencia a fatiga [12,13]. Por otro lado, en los puentes de carretera se produce un desgaste por fatiga debido a la aplicación reiterada de cargas externas como consecuencia del tránsito de vehículos, que genera también la aparición de grietas que pueden dar lugar a un fallo del componente [14]. Por último, hay que destacar el desgaste erosivo como consecuencia del impacto de partículas sobre el material [15].

Frente al deterioro de estos componentes se plantean distintas alternativas: el reemplazo del componente, teniendo en cuenta que esto conlleva un impacto medioambiental y un alto coste económico; o la reparación de la zona dañada del material, aumentando la vida útil del componente, reduciendo costes y su degradación en el medio ambiente. Además, estas técnicas se pueden realizar "in situ", lo cual conlleva a una reducción de costes [16]. La implementación de estas técnicas de reparación debe garantizar que las piezas reparadas tengan un comportamiento similar e incluso mejor que el material de partida. Tradicionalmente en la ingeniería industrial y civil inicialmente se utilizaba la soldadura, aunque con el avance de la tecnología se ha sustituido por técnicas de proyección térmica [17–22]. Estas técnicas de proyección se caracterizan porque el recubrimiento se forma como consecuencia del apilamiento de partículas, las cuales impactan sobre la superficie produciéndose un fusión total o parcial del polvo de partida [23,24]. El inconveniente que presentan estas técnicas de proyección a altas temperaturas junto con la soldadura es que la temperatura de trabajo es superior a su punto de fusión, por lo que el recubrimiento experimenta cambios de microestructura, se produce la aparición de óxidos y esto da lugar a una pérdida de las propiedades. Por tanto, para solventar los problemas que ocasionaban las técnicas convencionales se ha planteado una tecnología novedosa denominada proyección térmica en frío ("Cold Spray", CS). En esta tecnología las temperaturas de trabajo son inferiores al punto de fusión del material, reduciendo los efectos negativos característicos de emplear altas temperaturas [23–25]. El proceso de deposición por CS se realiza en estado sólido basándose en un mecanismo de unión que se produce mediante un anclaje mecánico por deformación plástica [26]. Al proyectar con temperaturas por debajo del punto de fusión, no existe un cambio de fases microestructurales, evitándose la formación de óxidos y disminuyéndose las tensiones residuales que se generan por diferencias térmicas entre el sustrato y el polvo de partida. La adhesión de las partículas se produce cuando alcanzan una velocidad crítica, que se define como el valor umbral que debe superar la velocidad de la partícula para que se produzca la adhesión [26,27].

El objetivo principal de esta investigación es evaluar la posibilidad de implementar la técnica de CS en la reparación y mantenimiento de los componentes metálicos fabricados con acero al carbono. Para alcanzar este objetivo, en primer lugar, se realiza una optimización de los parámetros de proyección, con la finalidad de obtener recubrimientos que presenten un comportamiento similar o mejorado respecto al material a reparar. Los recubrimientos se proyectaron empleando temperaturas y presiones superiores a las convencionales, es decir, aquellas que habían sido estudiadas hasta el inicio de tesis. La optimización se realiza en función

de una caracterización microestructural y mecánica, además, de la evaluación de las reparaciones en situaciones próximas a las de servicio a través de la evaluación de resistencia frente al desgaste mecánico.

Los recubrimientos que se utilizan en este trabajo de investigación se fabrican a partir de polvo de acero inoxidable 316L, se aplica este tipo de material para evitar los fenómenos de corrosión que están presentes en la mayoría de las estructuras metálicas. Se utiliza nitrógeno como gas propulsante, evaluándose la temperatura y presión del gas propulsante.

Respecto a la caracterización microestructural, la detección de posibles cambios en la microestructura se determinó mediante difracción de rayos X. Por otro lado, la morfología y composición química de los distintos materiales se realiza mediante microscopía óptica y electrónica, así como microanálisis de Rayos X. La caracterización mecánica de los recubrimientos se determina a partir de ensayos de nanoindentación instrumentada, utilizando distintos tipos de indentadores. El objetivo de estos ensayos se centra en determinar las propiedades mecánicas como son la dureza y el módulo elástico. Además, se realizan curvas tensión deformación para analizar el comportamiento elastoplástico para las distintas condiciones de proyección. Además, se evalúa la influencia de la cantidad de defectos presentes en los recubrimientos sobre la microdureza.

El estudio del comportamiento tribológico se realiza a escala microscópica y macroscópica. En el primer caso, se determinó la resistencia a desgaste en ensayos de rayado mediante punta de diamante Berkovich. Y en el segundo caso, se analiza la respuesta tribológica del recubrimiento mediante el impacto de un chorro de partículas. Además, se propone un modelo de elementos finitos para predecir la influencia del ángulo de incidencia respecto a la cantidad de material eliminado durante el proceso de erosión.

Los resultados de esta investigación mostraron que a nivel microestructural existe una mejora respecto a las condiciones convencionales. Además, se verifica que durante el proceso de proyección no existe cambio microestructural. El incremento de la temperatura y presión genera recubrimientos más compactos caracterizados por una disminución de la cantidad de defectos presentes en los recubrimientos y una mejora de la cohesión entre las partículas. Respecto a las propiedades mecánicas, la dureza asintótica no muestra diferencias significativas en relación con los parámetros de proyección. Sin embargo, se observó una influencia de la cantidad de defectos sobre los ensayos de microdureza realizados sobre las condiciones de proyección.

La respuesta tribológica en los ensayos de micro-rayado muestra tasas de desgaste inferiores a los materiales masivos, a excepción de la condición de 1100°C y 50 bares. A esta temperatura de proyección se observan grietas a lo largo del surco residual, que son más destacadas para la condición de 50 bares. A nivel macroscópico, las tasas de erosión para incidencia angular (60°) muestran valores superiores a incidencia normal (90°), además se observa deformación plástica muy localizada en la superficie de la huella de erosión. El modelo de elementos finitos propuesto para simular el proceso de erosión desarrolla una predicción correcta del proceso para aquellos recubrimientos que presenta una pequeña cantidad de defectos.

En conclusión, el estudio realizado demuestra que la calidad y prestaciones de los recubrimientos mejoran con la utilización de temperaturas y presiones de gas más elevados con respecto a las convencionales. Desde un punto de vista de la resistencia frente a la degradación mecánica, los recubrimientos muestran un comportamiento similar o incluso mejor en determinadas condiciones de proyección. Por tanto, la técnica CS supone una buena alternativa para la reparación de estos componentes.

Summary

The main component of metal structures in industrial and civil engineering is carbon steel [1–3]. The use of this material is due to the benefits it offers, among which a high mechanical resistance and hardness stand out, although in return there is a decrease in its properties of ductility, weldability and elongation at break [4,5]. These properties make it attractive for the manufacture of different components that are part of structures such as bridges [6], wind power generation towers [6], manufacture of aeronautical or railway components [7,8].

One of the reasons that generate failures in the components of these metal structures is related to wear [9]. This wear generates a progressive deterioration of the materials and affects their useful life in service. Specifically in metal structures, exposure to marine environments mainly generates corrosive wear. A clear example of this phenomenon can be seen in offshore structures [10] or bridges such as the Forth Rail Bridge located in Scotland. These corroded surfaces lead to the appearance of cracks [11], decreasing their resistance to fatigue [12,13]. On the other hand, in road bridges there is fatigue wear due to the repeated application of external loads because of vehicle traffic, which also generates the appearance of cracks that can lead to component failure [14]. Finally, we must highlight the erosive wear because of the impact of particles on the material[15].

Faced with the deterioration of these components, different alternatives are proposed: the replacement of the component, considering that this entails an environmental impact and a high economic cost; or the repair of the damaged area of the material, increasing the useful life

of the component, reducing costs and its degradation in the environment. In addition, these techniques can be performed "in situ", which leads to a reduction in costs [16]. The implementation of these repair techniques should ensure that the repaired parts behave similarly and even better than the starting material. Traditionally in industrial and civil engineering welding was initially used, although with the advancement of technology it has been replaced by thermal spraying techniques [17–22]. These projection techniques are characterized because the coating is formed because of the stacking of particles, which impact on the surface producing a total or partial melting of the starting powder [23,24]. The disadvantage of these projection techniques at high temperatures together with welding is that the working temperature is higher than its melting point, so the coating undergoes microstructure changes, the appearance of oxides occurs, and this results in a loss of properties. Therefore, to solve the problems caused by conventional techniques, a novel technology called Cold Spray (CS) has been proposed. In this technology the working temperatures are below the melting point of the material, reducing the negative effects characteristic of using high temperatures [23-25]. The process of deposition by CS is carried out in solid state based on a joining mechanism that is produced by a mechanical anchoring by plastic deformation [26]. When projecting with temperatures below the melting point, there is no change of microstructural phases, avoiding the formation of oxides and reducing the residual stresses generated by thermal differences between the substrate and the starting powder. Particle adhesion occurs when they reach a critical velocity, which is defined as the threshold value that must exceed the speed of the particle for adhesion to occur [26,27].

The main objective of this research is to evaluate the possibility of implementing the CS technique in the repair and maintenance of metal components made of carbon steel. To achieve this objective, first, an optimization of the projection parameters is carried out, in order to obtain coatings that present a similar or improved behavior with respect to the material to be repaired. The coatings were designed using temperatures and pressures higher than conventional, that is, those that had been studied until the beginning of the thesis. The optimization is carried out based on a microstructural and mechanical characterization, in addition, the evaluation of repairs in situations close to those of service through the evaluation of resistance against mechanical wear.

The coatings used in this research work are manufactured from 316L stainless steel powder, this type of material is applied to avoid corrosion phenomena that are present in most metal structures. Nitrogen is used as a propellant gas, evaluating the temperature and pressure of the propellant gas.

Regarding the microstructural characterization, the detection of possible changes in the microstructure was determined by X-ray diffraction. On the other hand, the morphology and chemical composition of the different materials is carried out by optical and electron microscopy, as well as X-ray microanalysis. The mechanical characterization of the coatings is determined from instrumented nanoindentation tests, using different types of indenterers. The objective of these tests focuses on determining the mechanical properties such as hardness and elastic modulus. In addition, strain stress curves are made to analyze the elastoplastic behavior for the different projection conditions. In addition, the influence of the number of defects present in the coatings on the microhardness is evaluated.

The study of tribological behavior is carried out on a microscopic and macroscopic scale. In the first case, wear resistance was determined in scratching tests using Berkovich diamond tip. And in the second case, the tribological response of the coating is analyzed by the impact of a jet of particles. In addition, a finite element model is proposed to predict the influence of the angle of incidence on the amount of material removed during the erosion process.

The results of this research showed that at the microstructural level there is an improvement over conventional condition. In addition, it is verified that during the projection process there is no microstructural change. The increase in temperature and pressure generates more compact coatings characterized by a decrease in the number of defects present in the coatings and an improvement in the cohesion between the particles. Regarding the mechanical properties, the asymptotic hardness does not show significant differences in relation to the projection parameters. However, an influence of the number of defects on the microhardness tests performed on the projection conditions was observed.

The tribological response in micro-scratching assays shows lower wear rates than massive materials, except for the condition of 1100oC and 50 bar. At this projection temperature cracks are observed along the residual groove, which are most prominent for the condition of 50 bar. At the macroscopic level, erosion rates for angular incidence (60 o) show values higher than normal incidence (90o), in addition very localized plastic deformation is observed on the surface of the erosion footprint. The finite element model proposed to simulate the erosion process develops a correct process prediction for those coatings that present a small number of defects.

In conclusion, the study shows that the quality and performance of coatings improve with the use of higher gas temperatures and pressures compared to conventional ones. From a point of view of resistance to mechanical degradation, coatings show similar or even better behavior under certain projection conditions. Therefore, the CS technique is a good alternative for the repair of these components.

Índice

Α	gradecimientos	II
R	esumen\	/
Si	ummary	Χ
А	crónimos y símboloXVI	II
Li	ista de figurasXX	Ш
Li	ista de tablasXX	Χ
1. Sostenik	bilidad de las estructuras metálicas mediante técnicas avanzadas de proyecció	n
térmica		0
1.1. Ace	eros al carbono en estructuras metálicas	1
1.1.1	L. Acero al carbono S355J2	1
1.1.2	2. Uso y aplicaciones industriales	4
1.2. Det	terioro en las estructuras metálicas	7
1.2.1	. Desgaste en las estructuras metálicas	8
1.2.2	2. Mecanismos de desgaste en erosión1	3
1.2.3	3. Modelos de erosión1	6
1.3. Téc	cnicas de reparación2	0
1.3.1	L. Proyección térmica en frío2	3
1.3.2	2. Mecanismos de adhesión y generación del recubrimiento depositado por CS 2	7

	1.4. Recubrimiento:	s de acero inoxidable	33
	1.4.1. Efectos de	los parámetros de proyección	33
	1.4.1.1.	Influencia de las propiedades y características del polvo inic	cial 33
	1.4.2. Influencia	del tipo, temperatura y presión del gas propulsante	34
	1.4.3. Parámetro	s geométricos de la boquilla y de proyección	36
	1.4.4. Recubrimi	entos de acero inoxidables con tratamientos posteriores	37
	1.4.5. Caracterís	ticas de los recubrimientos de acero inoxidable	37
	1.4.5.1.	Composición química y estructural	37
	1.4.5.2.	Microestructura y mecanismo de unión	38
	1.4.6. Tensiones	residuales	39
	1.4.7. Propiedad	es mecánicas de los recubrimientos de acero inoxidable	40
	1.4.7.1.	Dureza	40
	1.4.7.2.	Módulo elástico	41
	1.4.7.3.	Resistencia a tracción	41
	1.4.8. Propiedad	es tribológicas de los recubrimientos de acero inoxidable	42
	1.5. Simulación del	proceso de erosión	44
	1.5.1. Modelos d	e material	44
	1.5.2. Influencia	de los parámetros de simulación en materiales dúctiles	46
2.	Objetivos		48
3.	Materiales y métod	os	50
	3.1. Materiales		51
	3.1.1. Material e	n polvo	51
	3.2. Procesado de r	ecubrimientos	53
	3.2.1. Selección o 53	de parámetros de fabricación de recubrimientos de acero ino	xidable 316L
	3.3. Caracterización	microestructural	54
	3.3.1. Difracción	de Rayos X	54
	3.3.2. Preparació	n metalográfica	55

3.3.3. Microscopia óptica	55
3.3.4. Microscopia electrónica de barrido	56
3.4. Caracterización mecánica	56
3.4.1. Ensayos de indentación instrumentada	56
3.4.2. Indentación con punta esférica. Curvas tensión-deformación	64
3.4.3. Ensayos de adherencia	66
3.5. Caracterización tribológica	67
3.5.1. Ensayos de rayado	67
3.5.2. Erosión por chorro de partículas	69
3.5.2.1. Medida de la velocidad de partículas	74
3.6. Simulación del proceso de erosión por chorro de partículas	76
3.6.1. Construcción del modelo de simulación: elemento y mallado	76
3.6.2. Modelo de material	78
3.6.3. Condiciones de contorno e iniciales	80
3.6.4. Contacto partícula material	80
3.6.5. Determinación de la deformación crítica	81
4. Caracterización microestructural	82
5. Caracterización mecánica	96
5.1. Indentación instrumentada	97
5.2. Indentación con punta esférica. Curvas tensión-deformación	106
6. Comportamiento tribológico a escala local	118
7. Adherencia	130
8. Desgaste por erosión	134
9. Simulación del proceso de erosión	144
10.Conclusiones	150
11.Trabajo futuro	156
12.Referencias	158

Acrónimos y símbolo

a Radio de contacto

A Constante del material. Modelo Johnson-Cook

ADM Método de deposición de aerosol

Al Aluminio

ASI Inestabilidad adiabática

B Constante del material. Modelo Johnson-Cook

b Vector de Burgers

BCC Cúbica centrada en el cuerpo

BSE Electrones dispersados

C Constante del modelo Johnson-Cook

C_{bitter} Constante modelo de erosión de Bitter [53]

CS Cold Spray

CSM Módulo de medida continua de rigidez

C_{sund} Constante del material. Modelo de Sundararajan [62]

Cu Cobre

d Profundidad del cráter

D Diámetro del cráter de erosiónd₀ Tamaño umbral de la partícula

d₁-d₂ Constantes del modelo Johnson-Cook

DE Tasa de deposición

D-GUN Proyección por detonaciónD_{partícula} Diámetro inicial de la partícula

E Módulo elástico

E módulo elástico del materialEDX Energía de dispersión de rayos XEFACS Aerosol frío por fuerza electrostática

E_i Módulo elástico del indentador

E_p Módulo de endurecimiento plástico

FCC Cúbica centrada en las caras

Fe γ Fase austenítica

F_N Fuerza normal de ralladoFS Proyección por llama

FS Fracción de volumen erosionado

G Módulo tangente G_{mol} Peso molecular

H Dureza

H₀ Dureza asintótica

h_c Profundidad de contacto

He Helio

h_f Profundidad final

h_{máx} Desplazamiento máximo

h_{partícula} Altura de la partícula proyectada

HPCS Proyección térmica en frío a alta presión

h_s Hundimiento de la periferiah_t Profundidad de penetración

HVOF Proyección de alta velocidad con oxígeno

JC Modelo Jonhson-Cook

K Constante del material para el modelo de erosión de Oka et al. [37]

k Fracción de material eliminado

k Conductividad térmicak₀ Coeficiente de resistencia

K₁ Constante modelo de erosión de Bitter [53]
 K₂ Constante modelo de erosión de Finnie [36]

K_{DP} Factor de eliminación del material

KM Metalización cinética

K_T Energía cinética transferida a la superficie como consecuencia del impacto

le Profundidad de contacto. Modelo de Finnie [36]

L Longitud de rayado

LACS Proyección térmica por láser

LPCS Proyección térmica en frío a baja presión

L_{sund} Longitud de la zona plástica m Masa de partículas incidentes

M₁ Masa de una partícula

n Coeficiente de endurecimiento

N₂ Nitrógeno

n_{Oka} Constante del material. Modelo de erosión de Oka et al. [37]

Ø Factor de erosión correspondiente a la etapa 1 del modelo de Tilly [59]

OM Microscopía óptica

P Carga

PGDS Pulverización dinámica de gas pulsado

PK Modelo plastic kinematic

P_{máx} Carga máxima

PS Proyección por plasma

R Factor de redondeo de partículas

r Radio de la partícula

s Espacio entre los pasos deslizantes

S Rigidez de contacto

S355J2 Acero de bajo contenido en carbono, sustrato

SE Detectores de electrones

SEM Microscopía electrónica de barrido

S_{ij} Tensión desviadora
SS304L Acero inoxidable 304L
SS316L Acero inoxidable 316L
T* Temperatura del material
T_{amb} Temperatura ambiente
TBZ Zona de refuerzo térmico

T_{erosión} Tasa de erosión

T_{Fusión} Temperatura de fusión del material

Ti Titanio

T_m Temperatura de fusión del material

V Volumen final de indentación

v Velocidad de impacto de partículas

v₀ Valor límite de la velocidad

v_{col} Velocidad de colisión de las partículas

v_{cr} Velocidad crítica VCS Aerosol frío al vacío

V_{finnie} Volumen de material eliminado tras el impacto de una partícula

v_p Velocidad de la partícula

V_{Tilly} Volumen erosionado por masa de partículas. Modelo de Tilly et al. [59]

WA Proyección por arco W_c Desgaste por corte

 W_{c1} Desgaste por corte cuando la componente horizontal es distinta de cero durante

la colisión

W_{c2} Desgaste por corte cuando la componente horizontal se anula durante la colisión

W_D Desgaste por deformación

WS Proyección térmica en frío a alta temperatura

XRD Difracción de Rayos X y_t Profundidad de corte

z₀ Perfil inicial

Zn Zinc

z_r Perfil residualz_s Perfil desgaste

α Ángulo de impacto Constante del modelo de NixGao α_{NixGao} Factor del modelo Cowper Symonds dependiente de la velocidad de β deformación Factor que determina el comportamiento isótropo β_{PK} Δh_{m} Entalpía de fusión del material Esfuerzo medio por impacto de partícula $\Delta \epsilon_{p}$ Energía necesaria para producir la eliminación de material para el desgate por ε deformación (WD) Velocidad de deformación Ė Cantidad de masa erosionada en la primera etapa ٤1 Cantidad de masa erosionada en la segunda etapa ϵ_2 Deformación crítica ϵ_{c} Deformación de indentación ϵ_{ind} Esfuerzo medio por impacto de partícula ϵ_{p} ₽pl Velocidad de deformación equivalente ε_{eff}^{p} Deformación plástica equivalente Tasa de aplanamiento de Reddy ϵ_{reddy} ζ Factor de erosión correspondiente a la etapa 2 del modelo de Tilly [59] Tensión triaxial η λ Longitud de bucle circular Coeficiente de rozamiento Coeficiente de Poisson del material ν Coeficiente de Poisson del indentador V_i Densidad del material ρ Energía necesaria para producir la eliminación de material para el desgate por б corte (W_c) Densidad de dislocaciones geométricamente necesarias ρ_{G} ρ_{S} Densidad de dislocaciones almacenadas estadísticamente Densidad del sustrato ρ_{sustrato} Tensión de Von Misses σ $\overline{\sigma}$ Tensión equivalente de Von Misses Límite elástico σ_{Y} Tensión de indentación σ_{ind} Tensión tangencial τ Constante del modelo de erosión de Sundararajan χ Relación entre la profundidad de contacto ℓ y profundidad de corte y_t ψ ϵ Constante que depende de la geometría del indentador

Lista de figuras

Figura 1.1 Puente de Eads de San Luis (Misuri).
Figura 1.2 Diagrama metaestable Fe-C [31]
Figura 1.3 Microestructura del acero bajo al carbono S355J2, ataque con Nital
Figura 1.4 Producción de acero bruto mundial para el año 2021 [33]
Figura 1.5 Tres siglos de ingeniería en Escocia. A la izquierda Queensferry Crossing, seguid
del puente carretera sobre el Fiordo de Forth y a la derecha el puente ferroviario sobre el Fiord
de Forth.
Figura 1.6 Aplicaciones del acero durante el año 2019 [33]
Figura 1.7 Superficie corrosiva de una estructura "offshore" marítima
Figura 1.8 Fenómeno de erosión en materiales dúctiles y frágiles [35]
Figura 1.9 Dependencia de la forma de partícula en el proceso de erosión para una velocida
de 60 m/s [50]
Figura 1.10 Tasa de erosión en función del ángulo de impacto para aceros 1080 y 1018 [58
Figura 1.11 Relación de la tasa de erosión con la energía de impacto para el acero dulce y e
aluminio [48]
Figura 1.12 a) Influencia del ángulo de impacto para materiales dúctiles (aluminio)
materiales frágiles (vidrio) [51]; b) Influencia de la morfología de la partícula abrasiva respect
al ángulo de impacto [40]

Figura 1.13 Micrografía de la huella de erosión del sustrato utilizado en la tesis, erosionad	sk
con alúmina para un ángulo de impacto de 60°.	L5
Figura 1.14 Esquema del impacto de una partícula abrasiva y posterior eliminación o	ek
material [48]1	L7
Figura 1.15 Clasificación de las técnicas de proyección térmica de acuerdo con la velocida	€
de las partículas y la temperatura del gas o llama [102]	22
Figura 1.16 Sistemas de proyección térmica en frío. a) Proyección térmica en frío a ba	ja
presión. b) Proyección térmica en frío a alta presión	<u>2</u> 4
Figura 1.17 Esquema de las secciones transversales de las diferentes boquillas en CS.	a)
boquilla de barril convergente, b) boquilla convergente-divergente [115]	25
Figura 1.18 Esquema del método de deposición por aerosol, ADM [116]	26
Figura 1.19 Esquema de la deformación producida como consecuencia del impacto de	la
partícula esférica de cobres sobre la superficie de deposición [130]2	28
Figura 1.20 Esquema de los regímenes de acuerdo con la profundidad del cráter y la tasa c	ək
aplanamiento enunciados por Reddy et al. [130].	29
Figura 1.21 Ventana de proyección térmica dependiente de la velocidad (m/s) y	la
temperatura de impacto de la partícula (°C) [131]	30
Figura 1.22 Velocidades críticas y ventanas de deposición para determinados metales. Lo	วร
resultados experimentales fueron obtenidos a partir del estudio del impacto de partículas de 2	25
μm de diámetro a una temperatura de 20 °C [129]	30
Figura 1.23 Esquema de la destrucción de la capa de óxido [143]	31
Figura 1.24 Clasificación de los cuatro casos del impacto de una partícula sobre un sustrat	0
a) partícula de Al sobre sustrato de Al (775m/s); b) partícula de Ti sobre sustrato de Ti (865 m/s	s);
c) partícula de Al sobre sustrato de acero dulce (365 m/s) y d) partícula de Ti sobre sustrato d	de
Al (655 m/s) [138]	32
Figura 1.25 Partícula depositada de SS316L (16-45 μm) sobre sustrato de acero inoxidable.	a)
1000 °C, 20 bar. b) 1000 °C, 40 bar [151]	35
Figura 1.26 Micrografía SEM de recubrimiento de SS316L atacado con gliceregia usano	ok
nitrógeno como gas propulsante, velocidad de 600m/s y una distribución de partícula <22μr	n)
[171]	39
Figura 1.27 a) Esquema de la formación del recubrimiento de SS316L sobre el sustrato.	b)
Proceso de elaboración de las probetas destinadas a ensayos de tracción [151]	12
Figura 3.1 Imagen de SE del aspecto superficial de las partículas5	52
Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula5	52

Figura 3.3 Curva fuerza-desplazamiento para un ensayo de indentación, identificación de lo
parámetros más importantes
Figura 3.4 Identificación de los parámetros significativos de la geometría de contacto para e
proceso de descarga
Figura 3.5 Dependencia de la dureza con el desplazamiento para los materiales másicos 60
Figura 3.6 Dislocaciones geométricamente necesarias a través de un indentador de punt
cónica. Las dislocaciones que se originan pueden describirse como bucles circulares
Figura 3.7 Esquema geométrico del indentador punta de diamante Berkovich [205] 6
Figura 3.8 Esquema de la indentación esférica6
Figura 3.9 a) Perfil transversal del surco generado tras el proceso de rayado, b
Representación del perfil transversal del surco residual
Figura 3.10 Impacto de una partícula rígida sobre una superficie plana con un ángulo de
incidencia normal [41]70
Figura 3.11 Dependencia de la pérdida de masa en la superficie frente a la masa total de
partículas abrasivas que se producen en el impacto[41]. a) Relación proporcional entre la mas
pérdida de partículas y partículas incidentes. b) Fenómeno de acumulación de partícula
incidentes en la superficie del material erosionado.
Figura 3.12 Dependencia de la tasa de erosión frente al ángulo de impacto para materiale
dúctiles[64]
Figura 3.13 Imágenes de SE tomadas con el SEM de las partículas de alúmina impactada
sobre el recubrimiento
Figura 3.14 Montaje experimental para medir la velocidad de las partículas de erosión [68]
7!
Figura 3.15 Análisis de sensibilidad para la determinación del tamaño de elemento 7
Figura 3.16 Representación esquemática de la simulación del impacto de una partícul
angular en incidencia normal sobre el sustrato S355J2 para una orientación de 20° respecto de
eje x e y
Figura 3.17 Representación gráfica del modelo de fallo a través de una curva tensión
deformación80
Figura 4.1 a)Micrografía en contraste de BSE del sustrato S355J2 atacada con gliceregia para
revelar la microestructura. Identificación de perlita. b) EDX del sustrato S355J283
Figura 4.2 Micrografía obtenida del SEM del polvo de partida de SS316L84
Figura 4.3 a) Mapa de composición de la partícula de SS316L. b) Análisis de EDX de la partícul
de SS316L
Figura 4.4 DRX sobre recubrimientos proyectados mediante CS

Figura 4.5 Medidas de espesor obtenidas mediante Motic Image Advanced 3.2. para las
distintas condiciones de proyección85
Figura 4.6 Eficiencia de deposición para distintas condiciones de temperatura y presión 86
Figura 4.7 Secciones transversales de los recubrimientos proyectados por CS. a) 800°C y 50
bares, b) 1000°C y 70 bares
Figura 4.8 Secciones transversales de los recubrimientos proyectados por CS. a) 800°C y 40
bares b) 1100° y 60 bares
Figura 4.9 Medidas de los defectos presentes en los recubrimientos realizadas mediante
Motic Image Advanced 3.2. para las distintas condiciones de proyección
Figura 4.10 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición
de 800°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares 89
Figura 4.11 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición
de 900°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares90
Figura 4.12 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición
de 1000°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares 90
Figura 4.13 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición
de 1100°C para distintas presiones. a) 50 bares, b) 60 bares y c) 70 bares91
Figura 4.14 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L
proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 800°C y 40 bar, b) 800°C y 50 bar, c) 800°C y 60
bar, d) 800°C y 70 bar92
Figura 4.15 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L
proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 900°C y 40 bar, b) 900°C y 50 bar, c) 900°C y 60
bar, d) 900°C y 70 bar92
Figura 4.16 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L
proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 1000°C y 40 bar, b) 1000°C y 50 bar, c) 1000°C y
60 bar, d) 1000°C y 70 bar93
Figura 4.17 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L
proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 1100°C y 50 bar, b) 1100°C y 60 bar, c) 1100°C y
70 bar
Figura 4.18 Factor de forma para las distintas condiciones de proyección94
Figura 5.1 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo
representativo para el material másico (SS316L) y el sustrato (S355J2)
Figura 5.2 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo
representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 800°C99

Figura 5.3 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo
representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 900°C99
Figura 5.4 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo
representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 1000°C 100
Figura 5.5 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo
representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 1100°C 100
Figura 5.6 Variación del módulo elástico respecto a la profundidad de penetración para los
materiales másicos
Figura 5.7 Ensayo representativo de variación del módulo elástico respecto a la profundidad
de penetración para las distintas condiciones de proyección
Figura 5.8 Módulo elástico para las diferentes condiciones de proyección, además del
material másico representado por una línea continua como E _{SS316L} 103
Figura 5.9 Representación de la dureza frente a la profundidad de penetración para los
materiales másicos
Figura 5.10 Ensayo representativo de la variación de la dureza frente a la profundidad de
penetración para las distintas condiciones de proyección
Figura 5.11 Dureza asintótica obtenida por aplicación del método Nix Gao [206] para las
distintas condiciones de proyección
Figura 5.12 Representación de una curva tensión-deformación característica para las
distintas condiciones de proyección, así como los materiales másicos107
Figura 5.13 Comparativa de los valores de módulo elástico obtenidos mediante indentación
instrumentada e indentación esférica para las distintas condiciones de proyección 108
Figura 5.14 Comparativa de durezas para las distintas condiciones de proyección obtenido de
las diferentes técnicas, indentación instrumentada e indentación esférica
Figura 5.15 Variación de dureza para el Iridio respecto la relación de radios para diferentes
indentadores esféricos [239,240]
Figura 5.16 Dureza obtenida a partir de la indentación esférica respecto a la relación de radios
a/R para la aplicación de a) Modelo Johnson basado en el modelo CMSG b) Simulación a través
de elementos finitos basado en el modelo CMSG [240]111
Figura 5.17 Valores del radio del indentador esférico que implican un efecto del tamaño para
todos los materiales
Figura 5.18 Gráficas del régimen plástico corregido para las distintas condiciones de
proyección y los materiales másicos

Figura 5.19 Índices de endurecimiento obtenidos mediante el ajuste de Hollomon sobre e
régimen plástico de los distintos materiales incluyendo los materiales másicos y los
recubrimientos
Figura 5.20 Relación de la cantidad de defectos detectados en los recubrimientos frente a la
microdureza para una matriz de huellas aleatorias en el corte transversal116
Figura 6.1 a) Representación del volumen eliminado por unidad de distancia sobre el materia
másico SS316L, variación de velocidad y carga del indentador, b) Representación gráfica de la
tasa de desgaste calculada para las distintas velocidades y cargas del indentador sobre e
material másico SS316L
Figura 6.2 Tasas de desgaste para las distintas condiciones de proyección para una velocidad
de 10 μ m/s y una carga de 30 mN
Figura 6.3 Imágenes representativas tomadas con el OM de los recubrimientos bajo la
condiciones de proyección para las temperaturas de 800°C y 900°C
Figura 6.4 Imágenes representativas tomadas con el OM de los recubrimientos bajo la
condiciones de proyección para las temperaturas de 1000°C y 1100°C
Figura 6.5 Representación de los mecanismos de desgaste según Zum Gahr [249] 122
Figura 6.6 Imágenes en contraste BSE del surco de rayado. a) 800°C - 60 bar, b) 900°C - 60
bar, c) 1000°C - 60 bar y d) 1100°C - 60 bar
Figura 6.7 Representación del perfil transversal del surco de rayado. a) Interpretación
geométrica de los parámetros de Zum Gahr para la relación del fab, b) Interpretación de los
parámetros para la relación f _{ab} * establecida en el trabajo
Figura 6.8 Comparativa de la contribución del mecanismo de "ploughing" y la tasa de
desgaste debida al material eliminado aplicando el factor desarrollado en la ecuación (6.1). 126
Figura 6.9 Imágenes en contraste BSE mostrando la presencia de grietas de los ensayos de
rayado en los recubrimientos depositados a la temperatura de 1100 °C. a) 50 bar, b) 60 bar y c
70 bar
Figura 6.10 Coeficientes de fricción obtenido a través del módulo de fuerza lateral para la
distintas condiciones de proyección
Figura 6.11 Comparación de la tasa de desgaste respecto a la nanodureza obtenida mediante
Nix Gao [206]
Figura 7.1 Resultados de adherencia para la condición de 900°C y 60 bares 131
Figura 7.2 Resultados de adherencia para la condición de 1000°C y 60 bares 132
Figura 7.3 Resultados de adherencia para la condición de 1100°C y 60 bares 132
Figura 8.1 Representación de la masa de material eliminado frente a la masa de partícula:
incidentes para los distintos recubrimientos, además de los materiales másicos

Figura 8.2 Tasas de erosión determinadas a partir del cociente de la masa de materia
eliminado y la masa de partículas incidentes representada en la Figura 8.1
Figura 8.3 Imágenes en contraste BSE del corte transversal de la huella de erosión para e
ángulo de incidencia normal y angular. a) $900^{\circ}\text{C} - 60$ bar, b) $1000^{\circ}\text{C} - 60$ bar y c) $1100^{\circ}\text{C} - 60$
bar
Figura 8.4 Detalle de la superficie bajo la huella de erosión para los ángulos de incidencia
normal y angular. a-b) $900^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar}$; c-d) $1000^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar}$ y e-f) $1100^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar}$
Figura 8.5 Signos del mecanismo de "ploughing" observados mediante SEM del materia
masivo SS316L
Figura 8.6 Signos del mecanismo de corte observados mediante SEM del material masivo
SS316L
Figura 8.7 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de
proyección 900°C y 60 bar
Figura 8.8 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de
proyección 1000°C y 60 bar
Figura 8.9 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de
proyección 1100°C y 60 bar
Figura 8.10 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 900°C y 60 bar
Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión 142
Figura 8.11 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 1000°C y 60 bar
Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión 143
Figura 8.12 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 1100°C y 60 bar
Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión 143
Figura 9.1 Variación de la fracción de volumen erosionado respecto al ángulo de impacto de
la esfera representada mediante la línea negra
Figura 9.2 Comparativa de coeficientes relativos respecto al S355J2 para el ensayo
experimental y el simulado. a) Ángulo incidencia normal, b) Ángulo incidencia angular 146
Figura 9.3 Influencia de la fracción de volumen erosionado respecto al ángulo de impacto
para los materiales másicos además de los recubrimientos

Lista de tablas

Tabla 1.1 Composición química del sustrato S355J2	3
Tabla 1.2 Comparación de variables del proceso para los distintos métodos de inyección de	el
material en la boquilla [114]2	.4
Tabla 3.1 Composición química del polvo de acero inoxidable 316L5	2
Tabla 3.2 Composición química del acero al carbono estructural S355J25	3
Tabla 3.3 Parámetros de fabricación de recubrimientos de acero inoxidable 316L5	4
Tabla 3.4 Propiedades del material utilizadas para el modelo de simulación7	9
Tabla 5.1 Valores del coeficiente $lpha$ integrado en la ecuación (5.1 para las distintas condicione	es
de proyección y los materiales másicos11	.2
Tabla 9.1 Deformación crítica obtenida a partir del proceso iterativo descrito en el capítulo	3
de metodología14	6

1. Sostenibilidad de las estructuras metálicas mediante técnicas avanzadas de proyección térmica

Las estructuras metálicas sufren un deterioro continuo debido a la acción del medioambiente. El reemplazo de este material supone un alto coste, así como un problema medioambiental como consecuencia de los residuos generados y la energía necesaria para producir nuevos componentes. Esto desemboca en una necesidad de desarrollar técnicas de reparación que permitan aumentar su vida útil en servicio.

Por consiguiente, en este capítulo se describen las técnicas de proyección térmica más comunes como alternativa para reparar estructuras metálicas, haciendo especial énfasis en la técnica de proyección en frío ("Cold Spray", CS)

El componente fundamental de las estructuras metálicas es el acero, por ello, a lo largo del capítulo, se enumeran diversas aplicaciones industriales, poniendo de manifiesto las propiedades que las hacen ideales para estos fines.

1.1. Aceros al carbono en estructuras metálicas

El acero al carbono constituye uno de los materiales más usados en la construcción de estructuras y fabricación de maquinaria. Para poder entender el empleo de este tipo de aleación, se describirán inicialmente las propiedades que lo caracterizan para así especificar las distintas aplicaciones que tiene en la ingeniería industrial y civil.

1.1.1. Acero al carbono S355J2

El acero surgió de la necesidad de emplear un material con una resistencia similar al bronce, con la ventaja añadida de que las proporciones de hierro y carbono en la corteza terrestre son superiores a las de cobre y estaño. Hasta mediados del siglo XIX, el inconveniente que tenía el acero era su alto coste de producción, por lo que inicialmente se destinaba a la producción de ciertos utensilios y armas, exclusivamente. La revolución de este material surge a partir de mediados del siglo XIX como consecuencia del desarrollo de los convertidores Bessemer y posteriormente Siemens-Martin que permiten obtener un acero de calidad a partir del arrabio [5,28]. En 1867 se construye el puente Eads (Figura 1.1) que constituye la primera gran infraestructura realizada de acero estructural.

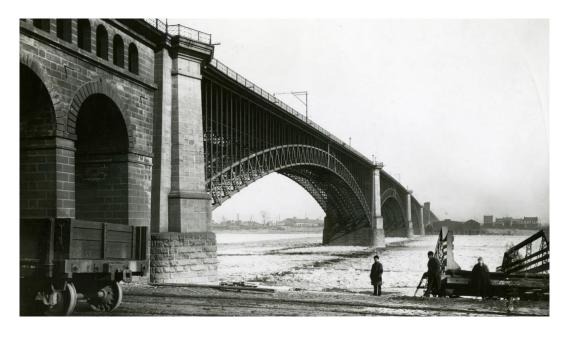


Figura 1.1 Puente de Eads de San Luis (Misuri).

Réaumur fue el primero que observó a través del microscopio la influencia de los tratamientos térmicos sobre la microestructura del acero [29]. Posteriormente, se realizan numerosas investigaciones dándose a conocer el contenido en carbono de los aceros, el efecto termoeléctrico, así como el estudio de sus fases, estructura y composición química. Sin embargo, el gran hallazgo surge en el año 1968 cuando D. Chernov establece los puntos críticos del acero, introduciendo el diagrama de fases del sistema hierro-carbono (Fe-C) (Figura 1.2). Tras numerosas contribuciones, se desarrolla el diagrama que identifica los campos de estabilidad de las distintas fases en función de la temperatura (Figura 1.2) [30]. La diferencia entre los términos acero y fundición reside en el contenido de carbono. Así, se denominan aceros a aquellas aleaciones en las que el contenido en carbono es inferior al 2%, mientras que las fundiciones presentan un contenido en carbono superior a este porcentaje.

Tres líneas horizontales se extienden a lo largo del diagrama, las cuales corresponden a las reacciones isotérmicas que se producen a las temperaturas de 1495, 1147 y 723 °C. La reacción que destaca es aquella que se produce a 723 °C. Por debajo de esta temperatura se encuentra un campo bifásico constituido por dos fases, la ferrita (α) y la cementita (Fe₃C). Ambas fases aparecen con diferente morfología en los llamados aceros al carbono. En la Tabla 1.1 se muestra la composición química de un acero típico al carbono empleado en infraestructuras metálicas civiles. Se trata de un acero con un contenido inferior al 0,2% de C. Se trata, por tanto, de un acero con bajo contenido en carbono y su composición coincide con la del material que se ha escogido en este trabajo para estudiar su reparación por deposición de recubrimientos. Este material se designa como acero de grado S355J2 según la norma EN 10025-2 (*Productos*

laminados en caliente de aceros para estructuras), y perteneciente a la familia de aceros con bajo contenido de carbono al manganeso. En la Figura 1.3 [31,32] se muestra una imagen de la microestructura de este acero. En ella se pueden identificar dos fases. Una, caracterizada por granos equiaxiales, que sería la ferrita; y otra, con forma bandeada (zona con recuadro blanco en Figura 1.3) en la que se alternan láminas de ferrita y de cementita. Esta estructura singular recibe el nombre de perlita y se caracteriza por presentar un contenido en carbono del 0,7%, coincidente con el punto eutéctico del diagrama mostrado en la Figura 1.2.

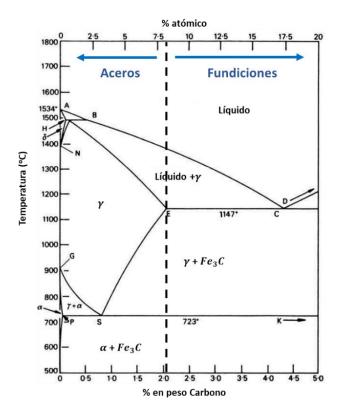


Figura 1.2 Diagrama metaestable Fe-C [32].

Tabla 1.1 Composición química del sustrato S355J2.

Elemento	С	Si	Mn	Р	S	Cu
% (en peso)	≤ 0.20	≤ 0.55	≤ 1.60	≤ 0.025	≤ 0.025	≤ 0.55

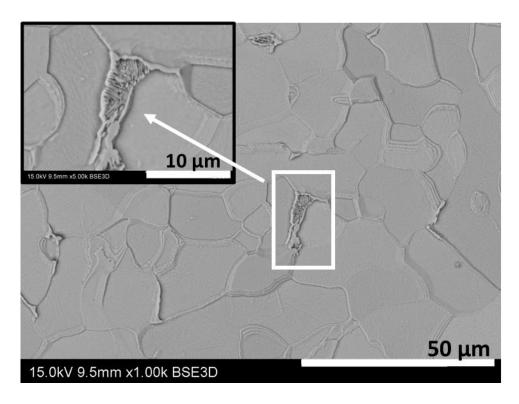


Figura 1.3 Microestructura del acero bajo al carbono S355J2, ataque con Nital.

El uso generalizado de acero estructural en la ingeniería industrial y civil, para la fabricación de estructuras y productos metálicos, se debe a las propiedades mecánicas que presenta este material y el bajo coste de producción. En general, las propiedades mecánicas de los aceros dependen de la composición química, el método de conformado empleado y el tratamiento térmico.

Los aceros de bajo contenido en carbono presentan una alta resistencia por unidad de peso (alta resistencia específica), lo que favorece su uso en infraestructuras con condiciones insuficientes de cimentación. Son materiales dúctiles que soportan altas concentraciones de tensiones, ofreciendo alta resistencia a la generación y propagación de grietas y fisuras que se puedan originar en la estructura durante su vida en servicio. Por tanto, este tipo de materiales permiten absorber energía de manera significativa, convirtiéndolos en materiales con una gran tenacidad. Además, estos materiales presentan una gran facilidad para moldearse y una buena soldabilidad [4,5]. Sin embargo, son susceptibles a la corrosión como consecuencia de la exposición a ambientes meteorológicos como el aire o el agua.

1.1.2. Uso y aplicaciones industriales

La producción de acero a nivel mundial en el año 2021 ascendió a 1,9 billones de toneladas, siendo China el principal productor seguido de la India y Japón, tal y como se puede observar en la Figura 1.4 [33].

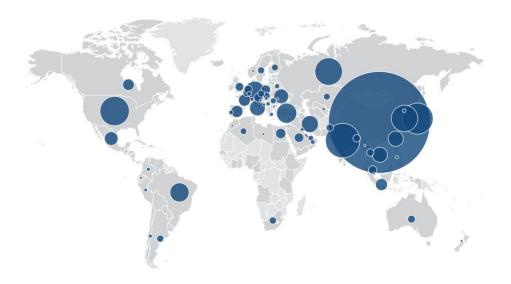


Figura 1.4 Producción de acero bruto mundial para el año 2021 [33]

De acuerdo con la publicación anual de Asociación Mundial del Acero (Figura 1.4), un 52% de la demanda de acero durante el 2019 (Figura 1.6) fue destinada al sector de la construcción, [1–3].

La elevada demanda de acero de este sector en comparación con los demás sectores es histórica y comenzó a ser significativa a finales del siglo XIX, coincidiendo con un considerable auge en el desarrollo de las comunicaciones terrestres. En Escocia en el año 1889 la utilización del acero facilitó la comunicación entre el norte y sureste con la inauguración del Forth Rail Bridge. La problemática de este puente fue el costoso mantenimiento derivado del proceso de corrosión debido al ambiente salino en el que se encontraba. Ello obligaba a tener que pintar el puente con relativa frecuencia. En el año 2002 se aprobó un proyecto, con un coste de 130 millones de libras, con el objetivo de prolongar en 20 años el efecto protector de la pintura. Posteriormente, se construyó el puente Forth Road Bridge en 1964, puente por el que transitan alrededor de unos 24 millones de vehículos al año. Al igual que su homólogo ferroviario, éste precisa de un proceso de pintura por un valor de 65 millones de libras anuales [11]. En el año 2011 se comenzó la construcción del puente Queensferry Crossing, en cuya construcción se tuvieron en cuenta los problemas estructurales derivados de los dos anteriores. Para este puente se prevé que el proceso de pintura no se realice hasta transcurridos al menos 20 años [6] (Figura 1.5).



Figura 1.5 Tres siglos de ingeniería en Escocia. A la izquierda Queensferry Crossing, seguido del puente carretera sobre el Fiordo de Forth y a la derecha el puente ferroviario sobre el Fiordo de Forth.

Las torres eólicas de generación eléctrica se incluyen dentro del grupo de infraestructuras cuya demanda mundial se encuentra dentro de ese 52%. La selección de acero para la construcción de estas torres se debe a su fácil fabricación mediante soldadura y su bajo coste. El inconveniente que presentan es la erosión que sufren debido a los fenómenos meteorológicos como son la lluvia, el granizo o el polvo de arena [34]. En el caso de estructuras Offshore petrolíferas o de energía eólica, al estar en contacto con el agua de mar y, por tanto, soportar la turbulencia en alta mar y las cargas cíclicas de las olas, el viento y la corriente, están sometidas a daños por fatiga que se ven potenciados por el fenómeno de la corrosión, lo que supone un efecto sinérgico en la generación y propagación de grietas [35].

En menor proporción, el acero se destina a la fabricación de piezas de maquinaria, carrocerías de automóviles o componentes tanto aeronáuticos como ferroviarios [7,8]. Su uso está justificado por la necesidad de garantizar el correcto funcionamiento de estos componentes durante su vida en servicio. Por ejemplo, en el caso de los trenes, y a partir del año 1920, componentes como el bastidor o las ruedas están fabricados de acero. Los trenes de alta velocidad pueden alcanzar los 250 km/h [36], en el caso del AVE que comunica La Meca y Medina situado en el desierto de Arabia Saudí, podría alcanzar los 300 km/h [37]. Por consiguiente, estos componentes deben diseñarse para soportar una elevada erosión producida por las partículas en suspensión.

En última instancia se debe destacar que el acero está presente en la vida cotidiana del ser humano, en la fabricación de electrodomésticos, en el embalaje de alimentos y bebidas, en los muebles y utensilios o herramientas.



Figura 1.6 Aplicaciones del acero durante el año 2019 [33]

1.2. Deterioro en las estructuras metálicas

La selección de materiales para la construcción de las estructuras metálicas se realiza de acuerdo con las propiedades requeridas, y que están determinadas por multitud de factores como son las cargas, la exposición a condiciones ambientales o la resistencia a ciertas temperaturas.

Sin embargo, los componentes pueden sufrir deterioro o daño durante su vida en servicio, lo que puede desembocar en fallos. Éstos pueden deberse a numerosas causas como pueden ser deficiencias estructurales o de diseño, corrosión, sobrecargas, impactos accidentales, falta de mantenimiento o impacto de partículas [38–40]. Por ello, resulta de especial relevancia identificar los signos de deterioro, lo que permitirá detectar los factores que han conducido al daño y así poder planificar un plan de mantenimiento que englobe una fase de inspección y en su caso, de reparación.

Dado que los principales fallos en las estructuras metálicas se deben a procesos de fatiga, corrosión y erosión, en el siguiente epígrafe se describe detalladamente el efecto de dichos fenómenos en procesos de desgate, haciendo especial énfasis en la erosión causada por el impacto de partículas abrasivas incidentes sobre un material dúctil.

1.2.1. Desgaste en las estructuras metálicas

El desgaste hace alusión a un proceso de eliminación de material de la superficie de la muestra como consecuencia de la acción mecánica de otro cuerpo. Los principales tipos de desgaste que pueden actuar en piezas mecánicas son: abrasión, adhesión, corrosión, fatiga y erosión. Según Eyre et al. [9] el 50% de los fallos en la industria se deben a mecanismos de abrasión, un 15% por problemas adhesivos, un 8% por erosión y un 5% por corrosión.

El desgaste abrasivo se refiere a la pérdida de material sufrida como consecuencia del contacto de un sólido o un líquido. En el caso de materiales dúctiles, este fenómeno suele estar dominado por la deformación plástica, por lo que la propiedad que controla el proceso sería la dureza. En el caso de materiales frágiles, el proceso está dominado por la fractura, siendo la tenacidad de fractura la propiedad que controla el proceso [41,42]. En los procesos reales, es normal observar la combinación de ambos fenómenos durante el proceso de desgaste.

En numerosas ocasiones, es inevitable que los componentes de maquinaria se encuentran en contacto sin la presencia de un agente lubricante entre ambas superficies, produciendo un aumento de temperatura en el contacto llegando a producir fusiones locales y pudiendo generar adhesión. Este proceso se denomina desgaste adhesivo [43].

Por otro lado, las estructuras metálicas sufren también desgaste de la superficie como consecuencia de la exposición a ambientes agresivos, principalmente marinos [44–46] generándose un desgaste corrosivo. Esto puede observarse en la estructura offshore de la Figura 1.7, en la cual aproximadamente un 15% de las fugas en las tuberías se produce debido a este fenómeno [10]. Los elementos presentes en la atmósfera son los responsables de dicho proceso. El agua de mar o ambientes de combustión provocan la corrosión de componentes debido a la presencia de cloruros y sulfuros, respectivamente [47]. Respecto a las propiedades mecánicas, la influencia de carga cíclica sobre las superficies corroídas puede generar en la superficie la iniciación y crecimiento de grietas [12,13] y, por tanto, se produciría una disminución en la resistencia a fatiga.



Figura 1.7 Superficie corrosiva de una estructura "offshore" marítima.

Los puentes de carretera están sometidos a la aplicación reiterada de cargas externas como es el tránsito de los vehículos. El carácter cíclico de estas cargas genera un proceso progresivo que puede producir la aparición y propagación de grietas conocido como **desgate por fatiga** [14]. Según la teoría de iniciación de grietas, este fenómeno surge como consecuencia de la aparición de concentradores de tensiones que se asocian con singularidades geométricas, como pueden ser agujeros o discontinuidades que se producen en el material de partida. Siendo la mecánica de la fractura la encargada de estudiar la relación entre el crecimiento de grietas con las tensiones producidas en los componentes [14,38].

El desgaste erosivo es fruto de la interacción mecánica progresiva de partículas presentes en un líquido o en una corriente de aire que colisionan sobre una superficie, generando una eliminación de material. En el caso de materiales dúctiles, este fenómeno está dominado por la deformación plástica, produciéndose un desplazamiento o un proceso de corte al impactar la partícula sobre la superficie. Por otro lado, en materiales frágiles el proceso de eliminación de material va acompañado de la generación de grietas (Figura 1.8) [15].

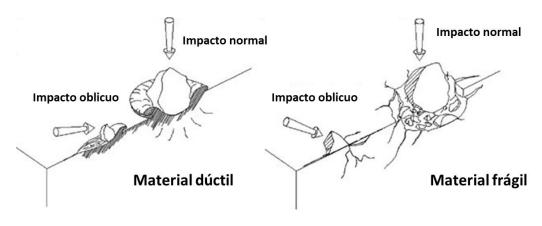


Figura 1.8 Fenómeno de erosión en materiales dúctiles y frágiles [35].

Finnie et al. [48] fueron los primeros en evaluar los factores que influían en el fenómeno de erosión, destacando entre ellos las propiedades de las partículas abrasivas (dureza, tamaño y forma), la velocidad de impacto y el ángulo de impacto.

Oka et al. [49] estudiaron la relación de la dureza con la tasa de erosión en diversos materiales, entre los que se encontraba el acero al carbono. Definieron la tasa de erosión expresada en milímetros cúbicos por kilogramo (T_{erosión}) a partir de la dureza del material (H) como:

$$T_{erosión} = K (Hv)^{-n_{Oka}} (1.1)$$

siendo K y n constantes del material respecto de un ensayo de indentación esférica. Y v la velocidad de las partículas abrasivas.

La Figura 1.9 compara la tasa de erosión sobre acero 1018 en función del flujo y forma de las partículas abrasivas. Se puede observar que existe una gran influencia de la forma de la partícula, siendo más erosiva aquella que presenta una forma angular. Este resultado podría estar relacionado con el efecto combinado de deformación plástica y corte que induciría una partícula angular al impactar sobre la superficie, incrementando el daño generado. Respecto al flujo de partículas, no se aprecia un efecto significativo para el flujo de partículas menor [50].

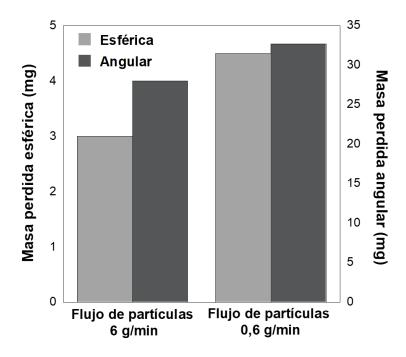


Figura 1.9 Dependencia de la forma de partícula en el proceso de erosión para una velocidad de 60 m/s [50]

El análisis de la influencia de la velocidad de partículas y el ángulo de impacto ha sido objeto de numerosos estudios previos [51–60]. La tasa de erosión se puede relacionar con la velocidad de las partículas erosivas a través de la ecuación 1.2:

$$T_{erosión} = Kv^n (1.2)$$

donde v es la velocidad, K es una constante y n toma valores comprendidos entre 2 y 3.5 para materiales dúctiles, y entre 2 a 6.5 para materiales frágiles.

En concreto, Islam et al. [58] estudiaron el efecto de la velocidad de la partícula erosiva y del ángulo de impacto sobre el proceso de erosión de los aceros 1018 y 1080. Para ello, realizaron una campaña experimental en la que la velocidad de la partícula erosiva de alúmina se varió entre 36 y 81 m/s y el ángulo de impacto entre 30° y 90°. En la Figura 1.10 se representa la tasa de erosión normalizada de los aceros 1018 y 1080 en función del ángulo de impacto para diferentes velocidades de impacto. Se puede observar que cuanto menor es el ángulo de impacto, mayor es la tasa de desgaste. Esta tendencia se obtiene para todas las velocidades de impacto analizadas. Islam et al. concluyeron que cuanto mayor es la velocidad de impacto, mayor es la tasa de erosión, tal y como predice la ecuación (1.2). Estos autores indican que la velocidad de las partículas está directamente relacionada con la energía cinética, por tanto, a mayores velocidades de partícula se darán mayores energías cinéticas y se eliminará más material. Para que el impacto genere dicha eliminación de material, la partícula debería adquirir un cierto valor umbral de energía cinética. En el caso de velocidades pequeñas, las partículas no llegarían a ese valor y, por tanto, sólo ocasionarían deformación elástica del acero. A medida que esta velocidad aumenta se favorece la generación de deformación plástica y posterior eliminación.

Subhankar Biswas et al. [60] llevaron a cabo ensayos de erosión de acuerdo con la norma ASTM G76-07 sobre acero dulce (MS) y aluminio (Al) utilizando partículas angulares de carburo de silicio. Los ensayos se realizaron a diferentes ángulos de impacto de 15° a 90° para velocidades de 30 a 90 m/s. Estos autores relacionaron la tasa de erosión con la energía de impacto aplicando el modelo de erosión de Neilson et al. [61]. En la Figura 1.11 se representa la tasa de erosión para los materiales MS y Al frente a la energía de impacto. Se puede apreciar en ambos materiales que la tasa de erosión aumenta con el aumento de la energía de impacto y, por tanto, con la energía cinética para un ángulo de impacto constante.

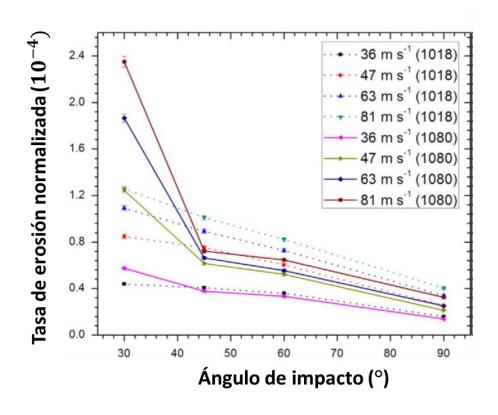


Figura 1.10 Tasa de erosión en función del ángulo de impacto para aceros 1080 y 1018 [58].

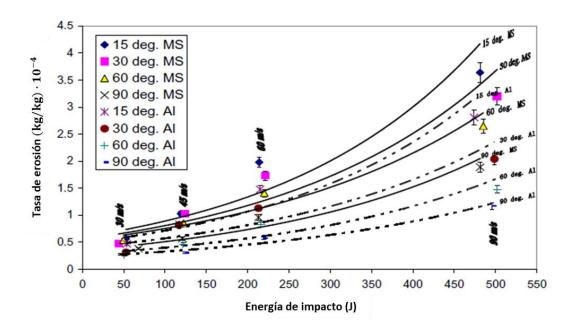


Figura 1.11 Relación de la tasa de erosión con la energía de impacto para el acero dulce y el aluminio [48].

Los resultados mostrados por Islam et al. [58] y Subhankar Biswas et al. [60] para materiales dúctiles reportaron mayores tasas de erosión para un ángulo comprendido entre 15° y 45°. Sin embargo, como se observa en la Figura 1.12a, materiales frágiles como el vidrio presentan la mayor tasa erosión para incidencia normal (90°). La variación del ángulo en los

materiales dúctiles se produce en función de la morfología de la partícula abrasiva como se puede observar en la Figura 1.12b. Para morfología angular, la máxima tasa de erosión se alcanza para un ángulo próximo a los 20°; mientras que para partículas esféricas este ángulo crítico oscila entre 40° y 45° (Figura 1.12b) [62].

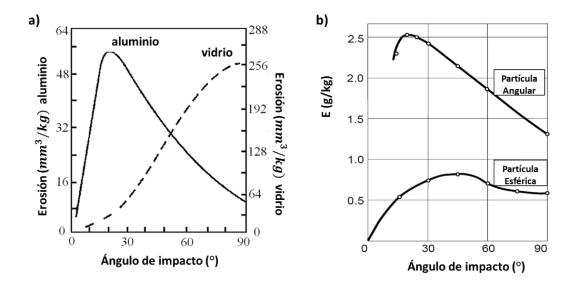


Figura 1.12 a) Influencia del ángulo de impacto para materiales dúctiles (aluminio) y materiales frágiles (vidrio) [51]; b) Influencia de la morfología de la partícula abrasiva respecto al ángulo de impacto [40].

1.2.2. Mecanismos de desgaste en erosión

En el impacto múltiple de partículas abrasivas sobre materiales dúctiles se producen dos mecanismos, el desplazamiento del material de la superficie mediante un proceso de deformación plástica, conocido como "ploughing"; y la pérdida de material por un proceso de corte, conocido como "cutting" [63]. El análisis de la morfología de la superficie del cráter generado permite determinar los mecanismos que han intervenido en el proceso de erosión. Para pequeños valores del ángulo de impacto (próximos a 20°), predominará el fenómeno de corte, mientras que para valores de ángulo de impacto superiores (próximos a 90°), el mecanismo dominante será la deformación plástica [64].

Bitter et al. [65] describieron el proceso de deformación plástica generado por el múltiple impacto de partículas esféricas. Cuando impacta la primera partícula se origina una distribución de tensiones cuyo máximo se sitúa en el centro del área de contacto [66]. Mientras esta tensión máxima no alcance el límite elástico del material se producirá una deformación puramente elástica. El múltiple impacto genera un daño por fatiga, en el caso de que la colisión originada exceda el límite elástico producirá una deformación plástica en el lugar de máxima tensión dando lugar a una capa superficial deformada permanentemente, resultado de las repetidas

colisiones sobre la superficie. Llegará un momento en el que el material no podrá deformarse más, convirtiéndose en un material duro y frágil. Si posteriormente, se aplicase un aumento de carga, se fragmentaría la capa superficial generando su posterior eliminación. A continuación, se muestra la ecuación propuesta por Bitter et al. [65] para determinar el desgaste por deformación plástica expresado en unidades de volumen perdido (W_D):

$$W_D = \frac{\frac{1}{2}m[v\sin \propto -v_{col}]^2}{\varepsilon}$$
 (1.3)

donde m representa la masa de partículas incidentes, la velocidad de impacto de las partículas se representa a través de v, α es el ángulo de impacto, ϵ es la cantidad de energía necesaria para producir la eliminación de material y v_{col} es la velocidad de la partícula al iniciar el proceso de erosión. La ecuación (1.3) solamente es válida cuando $v \sin \alpha \ge v_{col}$, en el caso contrario las colisiones que se producen serían puramente elásticas.

Por otro lado, Bitter et al. [65] también estudiaron el mecanismo por corte ocasionado en el impacto de partículas angulares. El impacto de la partícula angular sobre la superficie origina un proceso de rayado además de la deformación plástica vista anteriormente. Por tanto, la velocidad puede dividirse en dos componentes, una normal a la superficie del cuerpo y otra paralela a este. Como resultado de la componente normal de la velocidad se produce la eliminación de material por deformación plástica; mientras que la componente horizontal será responsable de la eliminación por rayado. Estos mecanismos de desgaste consumen la energía cinética suministrada por la partícula durante el impacto. A partir de aquí existen dos posibilidades para las cuales Bitter et al. [65] propusieron las siguientes ecuaciones para definir el desgaste por corte W_{c1} y W_{c2} expresadas en unidades por volumen perdido:

a) La componente horizontal es distinta de cero durante la colisión:

$$W_{c1} = \frac{2 m C (v \sin \alpha - v_{col})^2}{\sqrt{v \sin \alpha}} \left(v \cos \alpha - \frac{C (v \sin \alpha - v_{col})^{3/2}}{v \sin \alpha} \varrho \right)$$
(1.4)

b) La componente horizontal se anula durante la colisión:

$$W_{c2} = \frac{1/2 m \left[v^2 \cos^2 \alpha\right] - K_1 (v \sin \alpha - v_{col})^{3/2}}{\varrho}$$
(1.5)

donde C es una constante que depende de la densidad y el límite elástico, K_1 depende de las propiedades mecánicas del material a erosionar y la partícula abrasiva, y ϱ es el factor por deformación a corte [67].

Varios autores [60,68–70] han identificado estos mecanismos de desgaste observando la superficie erosionada mediante de un microscopio electrónico de barrido. Biswas et al.[60] mostraron tres posibles situaciones que pueden darse cuando impacta la partícula sobre la superficie:

- La partícula al impactar sobre la superficie únicamente se deforma y rebota, por tanto, esto se daría cuando la velocidad de la partícula es insuficiente para originar el proceso de erosión $v < v_{\rm col}$.
- La partícula al chocar con la superficie provoca una huella residual deteniendo el proceso de corte. Esto sería lo denominado anteriormente como "ploughing". En este caso, el material se va deformando plásticamente y se caracteriza por la formación de labios frontales.
- La partícula posee la suficiente energía para cortar un trozo de material (mecanismo de corte). Esto suele darse en velocidades altas y ángulos de impacto pequeños.

En la Figura 1.13 se pueden identificar los mecanismos de desgaste en una superficie erosionada de acero S355J2 sobre el que se ha realizado un ensayo de erosión para un ángulo de impacto de 60°. En dicha figura se puede observar zonas de corte caracterizadas por surcos en cuyos bordes se generan labios. Así mismo, también se puede apreciar zonas en las que el material ha sufrido una deformación plástica ("ploughing").

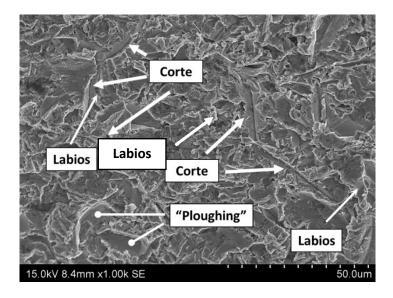


Figura 1.13 Micrografía de la huella de erosión del sustrato utilizado en la tesis, erosionada con alúmina para un ángulo de impacto de 60°.

1.2.3. Modelos de erosión

A lo largo de los años se ha intentado comprender la naturaleza del proceso de erosión, pero como se ha visto, éste depende de multitud de variables. En este sentido, han sido varios los investigadores que han centrado su trabajo en el análisis del material eliminado como consecuencia del impacto de partículas abrasivas, enunciándose así los diferentes modelos de erosión que se explicarán con detalle a continuación.

Finnie [48] postuló un modelo de erosión capaz de predecir la erosión para diferentes ángulos de impacto para una única partícula abrasiva. En la Figura 1.14se representa de forma esquemática el proceso de impacto de una partícula angular sobre una superficie. Para poder describir la ecuación de movimiento de la partícula reflejada en la Figura 1.14 han de conocerse, en primer lugar, las fuerzas que actúan sobre la partícula. Este autor realizó las siguientes suposiciones:

- La relación de la componente vertical en la cara de la partícula y la componente horizontal tiene un valor constante K. Esta hipótesis se cumple si durante el proceso de corte se mantiene la geometría similar de la partícula, esto pasará si la rotación de las partículas es bastante pequeña durante el corte.
- La relación entre la profundidad del contacto ℓ y la profundidad del corte y_t se mantiene constante con un valor de ψ (Figura 1.14).
- La cara de la partícula respecto de la que se produce el corte mantiene uniformidad en su ancho, que será grande si se compara con la profundidad de corte.
- Se alcanza una tensión de flujo plástico constante definida como p inmediatamente tras el impacto.

A partir de dichas suposiciones es posible enunciar la ecuación de velocidad de la partícula en las direcciones xyz, además de determinar las coordenadas de la punta de la partícula x_t e y_t en función del tiempo. Finnie [48] definió el volumen de material eliminado tras el impacto de la partícula sobre la superficie como el producto del área barrida por la punta de la partícula por el ancho de la cara de corte. A través de la Figura 1.14 se puede observar que el vector velocidad adquiere un ángulo de impacto α situado en el centro de gravedad de la partícula.

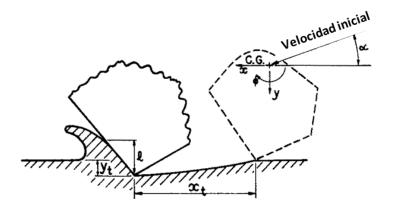


Figura 1.14 Esquema del impacto de una partícula abrasiva y posterior eliminación de material [48]

Según este autor el único problema sería determinar la finalización del proceso de corte. De acuerdo con la Figura 1.14 para ángulos de impacto bajos, la partícula al chocar con la superficie generaría un corte sobre el material y abandonaría la superficie, es decir, el proceso de corte se detiene cuando $y_t = 0$. Sin embargo, para ángulos de impacto altos el movimiento horizontal de la punta de la partícula podría cesar antes de que ésta abandone la superficie. En este caso, el corte se detiene cuando $dx_t/dt = 0$.

A partir de estas premisas Finnie [48] propuso las siguientes ecuaciones para definir el volumen eliminado de material, V_{finnie},tras el impacto de una partícula, siendo m la masa de la partícula y v su velocidad.

$$V_{finnie} = \frac{m_1 v_p^2}{p \psi K_2} \left(\sin 2\alpha - \frac{6}{K} \sin^2 \alpha \right) \sin \tan \alpha \le \frac{K_2}{6}$$
 (1.6)

$$V_{finnie} = \frac{m_1 v_p^2}{p \psi K_2} \left(\frac{K_2 \cos^2 \alpha}{6} \right) si \ tan \alpha \ge \frac{K_2}{6}$$
 (1.7)

La ecuación (1.6) se aplica para valores bajos de ángulo de impacto, en donde se asume que la partícula se aleja de la superficie mientras se produce el corte. La ecuación (1.7) se utiliza para altos ángulos de impacto en donde la velocidad de la partícula disminuye gradualmente con la penetración.

Sin embargo, cuando se produce el proceso de erosión existe un impacto múltiple de numerosas partículas sobre la superficie, que pueden originar un daño secundario. En este sentido, Tilly et al. [71] consideraron que este proceso de erosión se subdividía en dos etapas. Inicialmente se producía una muesca en el material debido al impacto de la partícula, y seguidamente, los fragmentos se proyectarían radialmente produciendo un daño secundario. La cantidad de masa erosionada en cada etapa viene definida por las ecuaciones 1.8 y 1.9:

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{v_r^2}{\emptyset}\right) \left[1 - \left(\frac{d_0}{d}\right)^{3/2} \frac{v_0}{v_r}\right]^2 \tag{1.8}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{v_r^2}{\zeta} F \tag{1.9}$$

donde ε_1 es la masa erosionada en la primera etapa y ε_2 es la masa erosionada en la segunda etapa, \emptyset y ζ son los factores de erosión correspondientes a las distintas etapas del modelo, d_0 se refiere tamaño de partícula umbral (por debajo de este valor no se produciría la erosión), v_0 muestra el valor límite por debajo del cual el impacto es puramente elástico y v_r la velocidad de la partícula.

El modelo para materiales dúctiles propuesto por Jennings et al. [72] estudia el efecto del calentamiento de la muestra al impactar las partículas abrasivas. La primera fase del estudio consiste en un análisis de las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, en las que existe deformación plástica en las superficies que se justifica a través del calentamiento producido durante el proceso de erosión. Teniendo en cuenta este fenómeno, estos autores enunciaron el siguiente modelo de erosión:

$$V_{Tilly} = \left(\frac{K_T^{5/2} G_{mol}^{1/3}}{R \rho^{1/3} k T_m \Delta H_m}\right) S \tag{1.10}$$

Donde V_{Tilly} representa el volumen erosionado por unidad de masa de partículas que impactan, K_T hace referencia a la energía cinética que se transfiere por el impacto de las partículas sobre la superficie, G_{mol} es el peso molecular del material erosionado, R es el factor de redondeo de las partículas, ρ la densidad de la muestra, K_T la conductividad térmica, T_m es la temperatura de fusión del material, ΔH_m es la entalpía de fusión del material y S el factor de escala dimensional entre el ensayo experimental y el modelo.

Hutchings [73] en 1981 presentó un modelo analítico de erosión para el impacto de partículas esféricas con incidencia normal. La principal aportación de este estudio se centra en la definición del criterio de deformación crítica como medida de la capacidad de deformación del material bajo la zona de erosión. La deformación crítica se define como el número de ciclos de fatiga necesarios para que se produzca la eliminación de material. De esta forma se define la tasa de erosión como:

$$T_{erosión} = \frac{K_{DP} \, \rho_{sustrato} \, \sigma_{abrasivo}^{1/2} v^3}{\varepsilon_c^2 \, H^{3/2}} \tag{1.11}$$

Este modelo de erosión depende de dos propiedades del material como son la dureza (H) y la deformación crítica (ϵ_c). Además, contempla otras variables como son las densidades del sustrato ($\rho_{sustrato}$) y abrasivo ($\sigma_{abrasivo}$), así como la velocidad que las partículas (v). K_{DP} es un factor que representa la proporción de material eliminado respecto del volumen de desplazado.

Posteriormente, en 1991 Sundararajan et al. [74] relacionaron la tasa de erosión con el tamaño de la zona plástica, inducida sobre el material durante el proceso de erosión a través de la ecuación 1.12.

$$T_{erosión} = L_{sund}^{3} \left(\frac{\Delta \in_{p}}{\varepsilon_{c}}\right)^{x}$$
(1.12)

donde L_{sund} es la longitud de la zona plástica, $\Delta \in_p$ es el deformación equivalente por impacto de partícula. Además, este autor se basa en la hipótesis de Hutchings e introduce el término de deformación crítica visto anteriormente.

La principal aportación fue desarrollar una expresión que permitiese calcular el tamaño de la zona plástica asumiendo que es proporcional al diámetro del cráter (D) que se forma como consecuencia del impacto de las partículas. Estos investigadores propusieron una constante de proporcionalidad χ , independiente de la velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y las propiedades del material.

$$L_{sund} = \chi D \tag{1.13}$$

Este autor iguala la energía cinética del impacto de la partícula con la energía consumida en la formación del cráter obteniendo una expresión general para L_{sund}

$$L_{sund} = rC_{sund} \left(\frac{\sigma_{abrasivo} v^2}{k_0} \right)^a \tag{1.14}$$

Esta expresión es dependiente de la densidad del abrasivo ($\sigma_{abrasivo}$) y la velocidad de las partículas (v), así como del coeficiente de resistencia a 0 K (k₀). En dicha ecuación aparecen las constantes a y C que dependen de la forma de la partícula y r el radio de la partícula [75].

Por tanto, el modelo de erosión propuesto por este autor se muestra en la ecuación (1.15). Se puede apreciar como la zona plástica que se produce en las superficies erosionadas aumenta con el ángulo de impacto y la velocidad.

$$T_{erosión} = \left(rC_{sund} \left(\frac{\sigma_{abrasivo}v^2 \sin \alpha^2}{k_0}\right)^a\right)^3 \left(\frac{\Delta \epsilon_p}{\epsilon_c}\right)^x \tag{1.15}$$

En su mayoría los modelos de erosión presentados en este apartado dependen de la velocidad de impacto de las partículas, el ángulo de impacto y las propiedades mecánicas del material, como son la dureza y la deformación crítica.

1.3. Técnicas de reparación

Las estructuras metálicas sufren un deterioro como consecuencia de la exposición frente a las condiciones meteorológicas debido a fenómenos de desgaste, corrosión y fatiga. Las actividades de mantenimiento son muy importantes para asegurar y prolongar la vida útil de estas estructuras. Cuando los componentes se han dañado, se presentan dos alternativas: su reemplazo o su reparación. El reemplazo de componentes supone altos costes además de un gran impacto negativo sobre el medio ambiente. Por otro lado, la reparación consiste en un proceso de restauración de la zona dañada para extender su vida útil en servicio. Con ello se evita la generación de residuos, siendo por tanto una alternativa más respetuosa con el medio ambiente. Además, la reparación en algunos casos se puede realizar "in situ", lo que reduce considerablemente los costes de mantenimiento [16].

Existen diversas técnicas de reparación, por lo que es necesario un estudio preliminar para determinar la técnica adecuada para aportar material de reparación con unas características, propiedades y prestaciones de servicio iguales o mejores que el componente de partida.

La **soldadura** es una técnica de fijación en la que se produce la unión de varias piezas aportando calor o mediante presión. Puede agregarse un material de aporte que tras enfriarse origina la unión y es conocido como cordón de soldadura. Se emplea para reparar defectos como grietas [76–79]. Sin embargo, durante el proceso de soldadura se producen algunos problemas relacionados con la porosidad y el agrietamiento por solidificación, lo que se traduce en un detrimento de las propiedades del material reparado [80].

El plaqueado láser es un proceso de fusión de polvo metálico o alambre en el que se emplea como fuente de calor un láser, esta fusión se lleva a cabo sobre el sustrato. Este tipo de técnica se utiliza para recubrir sustratos metálicos con carburos o aleaciones metálicas. Los ambientes corrosivos y abrasivos constituyen el campo principal de aplicación de este método de reparación [81–85]. El problema que presenta esta técnica se debe a la alta temperatura de trabajo, que provoca cambios microestructurales y de fases en el material aportado respecto del polvo de partida [86,87]. Además, se añaden otras desventajas como el alto coste de

inversión, la falta de control sobre el proceso de deposición y las altas temperatura involucradas que pueden modificar el sutrato [88].

Las técnicas de **proyección térmica de alta temperatura** proyectan de gotas fundidas o semifundidas, a través de una corriente de gas subsónico o supersónico con velocidades de hasta 1000 m/s. Al impactar sobre la superficie, las partículas se deforman adquiriendo una morfología lenticular, denominada "splat". Los sucesivos impactos producen el apilamiento de "splats" generando así el recubrimiento [23,24]. Estas técnicas de proyección térmica han constituido uno de los procesos de reparación en estructuras destinadas a las energías renovables [89,90], la industria naval [17,18], componentes de industrias del automóvil, siderúrgica [19–22], aviación [91–93] e incluso aplicaciones biomédicas [94–96].

Las técnicas tradicionales de proyección térmica se pueden clasificar según la fuente de energía que utilizan. Respecto al calor de combustión se muestran tres posibles métodos de reparación: proyección por llama ("Flame spray", FS), proyección por detonación ("Detonation gun", D-GUN), proyección de alta velocidad con oxígeno ("High velocity oxygen fuel", HVOF). Si se considera el tipo de energía eléctrica utilizada en el proceso, ésta puede ser en forma de plasma ("Plasma spray", PS) o arco ("Wire arc", WA) [97–102].

A mediados de la década de los 80's comenzó el desarrollo de la proyección térmica en frío, comúnmente conocida como "Cold Spray" (CS) por Papyrin y colaboradores [25]. Esta técnica constituye el último grupo de tecnologías de proyección térmica. Este método de reparación supuso un cambio en la filosofía de las técnicas de proyección térmica tradicionales, debido a que las partículas se proyectan a una temperatura inferior al punto de fusión de material, por lo que el proceso de unión tiene lugar en estado sólido. Posteriormente, en el año 2006 se introduce la tecnología denominada proyección térmica en frío a alta temperatura ("Warm Spray", WS), la cual trabaja en un rango intermedio de temperaturas entre las técnicas HVOF y CS mezclando el nitrógeno con el gas de combustión, presentando una serie de ventajas:

- La velocidad crítica necesaria se ve reducida como consecuencia del calentamiento.
- La oxidación del polvo de materia prima puede controlarse en comparación con las técnicas convenciones donde se fundió el polvo.

Sin embargo, el inconveniente que presenta esta técnica es que al producirse mediante un proceso de combustión presenta altos niveles de oxígeno comparado con la técnica CS [103].

La Figura 1.15 muestra los diferentes tipos de técnicas de proyección térmica en las cuales están implicadas la temperatura de la llama o del gas frente a la velocidad de las partículas. La

técnica de proyección por plasma opera a temperaturas muy superiores que las del resto de técnicas de reparación, llegando incluso hasta 8000 K, haciendo que las partículas puedan alcanzar los 15273 K. Por el contrario, el rango de temperaturas para el gas portador en la técnica de CS se sitúa en 1000 K. Ello hace que las partículas alcancen la superficie del sustrato en estado sólido o semi-sólido. Observando la otra variable del gráfico, se puede comprobar que CS y WS son las técnicas en las que las partículas alcanzar mayores valores velocidades, llegando a los 1200 m/s [104].

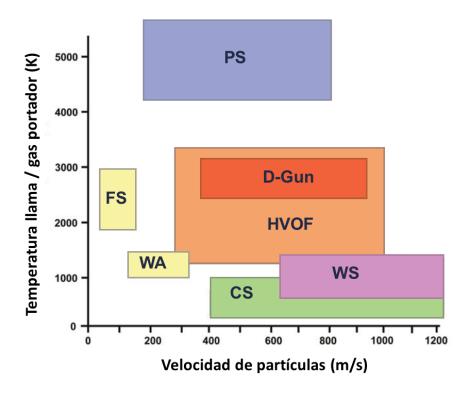


Figura 1.15 Clasificación de las técnicas de proyección térmica de acuerdo con la velocidad de las partículas y la temperatura del gas o llama [102]

Las características de los recubrimientos depositados dependen de la técnica de proyección empleada. Estas características están asociadas con la continuidad de la intercara, cohesión y espesor del recubrimiento. De esta manera, la calidad de los recubrimientos viene determinada, fundamentalmente, por la porosidad, el contenido de óxidos y las tensiones residuales. La existencia de porosidad en el recubrimiento implica una falta de cohesión del material depositado. Este fenómeno suele estar asociado a un mayor número de partículas sin fundir que quedan retenidas en el recubrimiento [105]. Por otro lado, la reacción de las partículas fundidas con ambiente atmosférico rico en oxígeno forma óxidos. Un calentamiento excesivo del material de partida puede generar la vaporización de ciertas especies más volátiles de aleación metálica generando un cambio en la composición química del recubrimiento

respecto del polvo inicial [23]. Las tensiones residuales surgen como consecuencia del proceso de contracción térmica que experimentan las partículas durante el proceso de enfriamiento. Estas tres variables afectan significativamente sobre las propiedades mecánicas, la resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y la conductividad térmica y eléctrica [106–108]. Keslová et al. [109] estudiaron la resistencia al desgaste por erosión depositando NiCr mediante varias técnicas. En el caso de aquellos recubrimientos depositados mediante HVOF se observa un alto grado de porosidad en comparación con la técnica de CS, que presentan una estructura homogénea. La tasa de desgaste frente a erosión fue mayor en el caso de los recubrimientos de HVOF indicando una mejor resistencia al desgaste los fabricados mediante CS, confirmando lo indicado anteriormente.

La técnica de CS, al contrario de las otras técnicas convencionales de proyección térmica, no provoca cambios microestructurales debido a que ésta trabaja por debajo del punto de fusión. Además, CS se caracteriza por una disminución de porosidad, disminución de las tensiones térmicas y el bajo o nulo contenido de óxido. Aunque, por otro lado, los recubrimientos de CS presentan una baja ductilidad debido a su alta dureza, y la unión interpartícula puede ser relativamente débil [23,26]. Estos recubrimientos poseen un aumento de dureza respecto al polvo de partida como consecuencia del proceso de deformación plástica que tiene lugar tras el impacto con la superficie. Además, en el caso de las técnicas de proyección térmica convencionales, la expansión y contracción térmica durante la fusión y solidificación sobre el material recubierto pueden generar grietas como consecuencia de tensiones a tracción en la superficie, lo cual genera efectos negativos sobre la vida a fatiga del material [110]. Estas tensiones se minimizan en la técnica de CS, permitiendo proyectar recubrimientos de elevado espesor.

Todo ello convierte a la técnica de CS como una alternativa para la reparación de estructuras metálicas [16,111,112].

1.3.1. Proyección térmica en frío

De una manera simplificada la técnica de proyección térmica en frío consiste en un proceso en el que partículas sólidas (de 1 a 100 μ m de diámetro) se aceleran mediante un chorro de gas supersónico pudiendo alcanzar los 1500 m/s [110,113]. El recubrimiento se forma como resultado de la deformación que sufren las partículas tras el impacto [26].

Actualmente, existen dos equipos de proyección térmica en función del método de inyección del material en la boquilla: proyección térmica en frío a baja presión ("Low Pressure

Cold Spray", LPCS) y alta presión ("High Pressure Cold Spray", HPCS). La Figura 1.16 muestra un esquema de los diferentes sistemas. En el caso de LPCS la inyección de polvos se produce en la sección divergente de la boquilla mientras que en HPCS las partículas se inyectan antes de la boquilla [114].

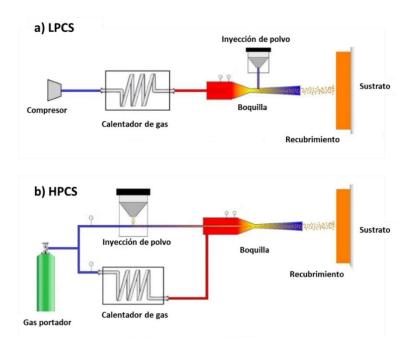


Figura 1.16 Sistemas de proyección térmica en frío. a) Proyección térmica en frío a baja presión. b) Proyección térmica en frío a alta presión.

En la ¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida. se muestran las principales diferencias entre ambos sistemas de proyección térmica respecto al tipo de gas utilizado, la presión de gas, temperatura de precalentamiento del gas y la energía cinética. Esta última es adquirida por la partícula como consecuencia de la fuerza de arrastre que le transfiere el gas portador por de la conversión de la entalpía del gas al transcurrir por la sección convergente-divergente de la boquilla. La transición brusca de sección hace que el gas se expanda rápidamente pasando a un régimen supersónico [25,110].

Tabla 1.2 Comparación de variables del proceso para los distintos métodos de inyección del material en la boquilla [114].

	LPCS	HPCS
Gas	Aire o Nitrógeno	Nitrógeno o Helio
Presión Gas (bar)	4 - 34	hasta 70
Precalentamiento Gas (°C)	550	hasta 1100
Velocidad de partícula (m/s)	300 – 900	hasta 1000

La técnica CS ha ido evolucionando a lo largo de los años y se han ido incorporando una serie de variaciones respecto de la configuración inicial. Actualmente, se presentan un total de cinco configuraciones alternativas [113,114]:

- Metalización cinética ("kinetic metallisation", KM): en comparación con la técnica original, se emplea una boquilla de barril convergente para unas condiciones de flujo estrangulado con el objetivo de obtener una velocidad de salida del gas de Mach 1, con una ligera divergencia para compensar los efectos de la fricción. En la Figura 1.17 se muestra un esquema de la boquilla de barril convergente empleada en KM y la boquilla convergente-divergente empleada en CS.

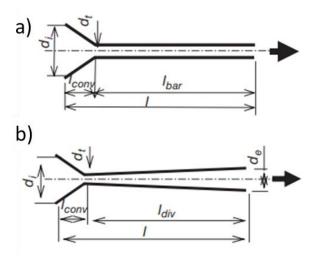


Figura 1.17 Esquema de las secciones transversales de las diferentes boquillas en CS. a) boquilla de barril convergente, b) boquilla convergente-divergente [115].

- Proyección dinámica de gas pulsado ("pulsed gas Dynamic spraying", PGDS): conlleva un precalentamiento de las partículas. De esta manera, se disminuye la velocidad crítica ya que se consigue una mayor deformación plástica manteniendo la velocidad de impacto.
- Proyección fría en vacío ("vacuum cold spray", VCS): el sustrato se introduce en un tanque a vacío aplicando una presión inferior a la atmosférica. Constituye un proceso de deposición a temperatura ambiente para la formación de una membrana cerámica densa o porosa basada en la adhesión por impacto de partículas finas.
- Método de deposición por aerosol ("aerosol deposition method", ADM) la deposición de las partículas se realiza a través de una cámara de vacío usando como gas propulsante helio o aire. Al producirse una reducción de la onda de choque en el sustrato, se consigue la deposición de partículas muy pequeñas.

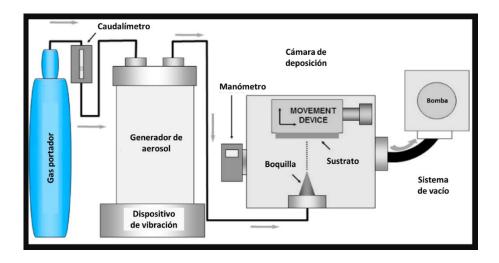


Figura 1.18 Esquema del método de deposición por aerosol, ADM [116]

- Proyección térmica por láser ("laser assisted cold spray", LACS): se acopla un láser al equipo de CS con el fin de preparar la superficie o mejorar la unión.
- Proyección fría asistida por fuerza electrostática ("electrostatic force assisted cold spray", EFACS): consiste en un aumento del impacto de las partículas a partir de un incremento de la aceleración de las partículas en presencia de un campo electrostático.

Independientemente de la configuración, la técnica de proyección fría está determinada por un conjunto de parámetros de proyección, de los que destacan [110,117,118]:

- Variables relacionadas con el gas (naturaleza, temperatura y presión).
- Condiciones de proyección como son la distancia de proyección, la velocidad transversal de la pistola y el ángulo de deposición.
- Morfología de los polvos de partida, así como su tamaño y el tipo de material.
- Las condiciones de sustrato referentes a la preparación previa a la deposición y la temperatura de trabajo.

Algunos investigadores han estudiado la influencia de estos parámetros de proyección en la calidad de los recubrimientos.

La velocidad de las partículas está determinada principalmente por la temperatura y presión del gas, así como la geometría de boquilla [25,119–123]. La aceleración de las partículas se produce fundamentalmente en la garganta de la boquilla, así como el primer tercio de la zona divergente de la misma. El aumento de presión y temperatura favorece la generación de mayores velocidades de partícula y, por consiguiente, altas velocidades de impacto. Ello dará lugar a recubrimientos con una alta tasa de deposición y calidad, que se traducirá en menor porosidad y una mayor resistencia [26].

Sin embargo, hay otros parámetros del proceso de proyección que también tienen una influencia significativa en las propiedades del recubrimiento obtenido. El trabajo desarrollado por Adachi et al. [124] concluyeron que la porosidad se veía perjudicada para valores pequeños de la distancia de proyección, esto podría estar relacionado con el fenómeno de arco de choque "bow shock" [125]. También se ha observado que el incremento en la velocidad transversal de la boquilla disminuye el espesor de recubrimiento, como consecuencia de un porcentaje inferior de porosidad y una alta tasa de deposición [126].

La morfología y tamaño de las partículas también tienen influencia en su velocidad de proyección. Li et al. [127] indicaron la existencia de una relación inversa entre la velocidad y el tamaño de las partículas de cobre. En el caso de partículas de mayor tamaño el gas portador tiene que realizar un mayor trabajo para acelerar la partícula.

Por último, la selección del tipo de gas empleado juega un papel importante. Estudios realizados por Gilmore et al. [128] determinaron que con el empleo del helio se alcanzaban mayores velocidades de la partícula frente al uso del nitrógeno; sin embargo, debido a su alto coste se prefiere el uso de nitrógeno.

1.3.2. Mecanismos de adhesión y generación del recubrimiento depositado por CS

La adhesión de las partículas se produce cuando su velocidad (v_p) excede un valor denominado velocidad crítica (v_{cr}) . Si la $v_p < v_{cr}$ las partículas rebotarían en el sustrato en el caso contrario, $v_p > v_{cr}$, ocurriría el proceso de adhesión [26,27]. La eficiencia de deposición aumenta hasta llegar a una velocidad umbral partir de la cual, el mecanismos de interacción entre las partículas cambia y se produce un fenómeno de erosión. Esta velocidad crítica depende de numerosos factores como son el tipo de material y el polvo, los parámetros del proceso, tamaño de la partícula y propiedades del sustrato. La temperatura es un factor que también influye en la velocidad crítica, disminuyéndola con su aumento. Este fenómeno puede atribuirse por el efecto de ablandamiento térmico [127]. Schmidt et al. [129] definieron la velocidad crítica dependiente de las propiedades del material y la temperatura en el momento anterior al impacto, de manera que, si se alcanzan altas velocidades superiores a la velocidad crítica, se favorece la eficiencia de deposición y se disminuye el grado de porosidad del recubrimiento.

En el caso de los metales, Reddy et al. [130] estudiaron el impacto de una partícula esférica de cobre sobre un sustrato del mismo material. Cuando la partícula impactaba con una velocidad de 500 m/s sobre el sustrato se formaba un cráter permanente (Figura 1.19).

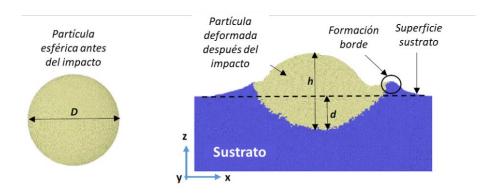


Figura 1.19 Esquema de la deformación producida como consecuencia del impacto de la partícula esférica de cobres sobre la superficie de deposición [130].

El tamaño del cráter está relacionado con la extensión de deformación existente en la superficie de deposición. Este autor define la tasa de aplanamiento, $\varepsilon_{\rm reddy}$, como la deformación por compresión que experimenta la partícula, y que se define a partir de la relación entre la altura de la partícula proyectada h, después de la deformación, y su diámetro inicial D (ecuación (1.16)):

$$\varepsilon_{reddy} = 1 - \frac{h_{particula}}{D} \tag{1.16}$$

En función de la velocidad de impacto se producirá una variación en la profundidad del cráter (d) y la tasa de aplanamiento. En función de esta tasa, este autor define tres regímenes (Figura 1.20):

- Régimen I: se sitúa en un rango de velocidades comprendidas entre 200 y 450 m/s, por tanto, al no alcanzarse la velocidad crítica se produce una unión pobre entre la partícula y el sustrato. Este régimen muestra tasas de aplanamiento entre 0,1 y 0,4.
- Régimen II: este tramo ocurre para un rango de velocidades de 450 a 550 m/s alcanzándose la velocidad crítica que se sitúa alrededor de los 500 m/s. La profundidad del cráter se satura y el flujo de material genera una mejor unión.
- Régimen III: cuando la velocidad de impacto es superior a 550 m/s, se produce una estabilización de ε_{Reddy}, es decir, que la partícula ha quedado confinada puesto que no se produce ninguna variación de la tasa de aplanamiento a pesar del continuo flujo de material.

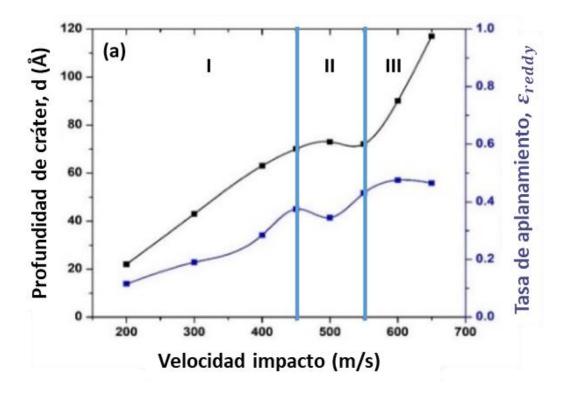


Figura 1.20 Esquema de los regímenes de acuerdo con la profundidad del cráter y la tasa de aplanamiento enunciados por Reddy et al. [130].

Como se ha comentado anteriormente, la deposición efectiva de la partícula al impactar sobre la superficie del sustrato también depende de la temperatura. En la Figura 1.21 se muestra la ventana de deposición térmica genérica en la que podemos observar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la partícula. En ella se distinguen tres regiones, que vienen limitadas por dos líneas que representan la evolución de la velocidad crítica y la variación de la velocidad de erosión en función de la temperatura. Según esta figura, cuanto mayor es la temperatura, menores son ambas velocidades. Así, para valores de velocidad de partícula dentro de la región inferior, no se produce adhesión de las partículas y, por tanto, no se generaría la deposición. Para velocidades dentro de la región superior, el impacto genera un proceso de erosión. Las velocidades comprendidas entre ambos límites muestran los valores óptimos de proyección, garantizándose la adhesión de la partícula al sustrato. Esta adhesión permite la generación del recubrimiento por apilamiento de las partículas proyectadas. Por otro lado, la Figura 1.22 muestra la ventana de deposición para una selección de metales de acuerdo con el estudio del impacto de una partícula de 25 µm de diámetro desarrollado a una temperatura de trabajo de 20 °C.

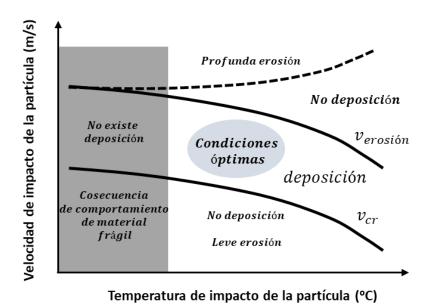


Figura 1.21 Ventana de proyección térmica dependiente de la velocidad (m/s) y la temperatura de impacto de la partícula (°C) [131]

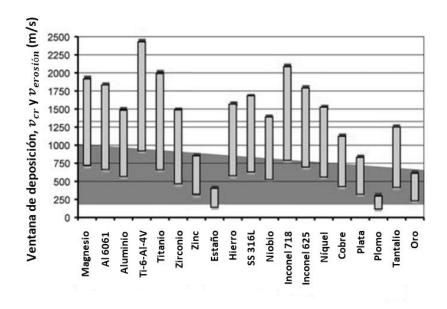


Figura 1.22 Velocidades críticas y ventanas de deposición para determinados metales. Los resultados experimentales fueron obtenidos a partir del estudio del impacto de partículas de 25 μ m de diámetro a una temperatura de 20 °C [129].

Las partículas al impactar con la superficie del sustrato con una velocidad superior al valor crítico quedan adheridas, construyendo diferentes capas por apilamiento que formarán el recubrimiento. Existen diversas teorías por las que se genera este mecanismo de unión, Assadi el al. [113] y Grigoriev el al. [132] lo asociaron a un fenómeno de inestabilidad adiabática ("Adiabatic shear instability", ASI). Este mecanismo en CS puede compararse a una soldadura

por explosión o una soldadura por pulsos magnéticos. Las altas velocidades de impacto entre la partícula y el sustrato generan la expulsión de un chorro de material "jetting" resultado de la ASI como consecuencia del aumento de la temperatura en la intercara y la deformación plástica equivalente. Los modelos proponen que se produce la generación de calor en intervalos cortos de tiempo durante el impacto. Dicho calor generado por los campos de tensión plástica permanece localizado en la intercara de contacto. Este efecto de calentamiento contribuye a la eliminación de las capas de óxidos que puedan estar presentes en la intercara [133] partículasustrato, permitiendo con ello un contacto real entre los materiales [129,134–136]. En ese momento el material actúa como un fluido viscoso [110]. Bae et al. [137] mencionaron la existencia de una zona de refuerzo térmico ("termal boost-up zone", TBZ) que se corresponde con una temperatura de transición específica antes del inicio de la ASI. Esta TBZ podría ser causada por una inestabilidad en la deformación plástica cuando se excede la capacidad de endurecimiento del material [138–140]. La ASI presenta el modelo más extendido que explica la unión en CS; sin embargo, existen otras teorías. Hassani-Gangaraj et al. [141] consideraron que la formación del "Jetting" es la clave que controla la unión y que ASI no es necesario. El "Jetting" puede generarse por la interacción de fuertes ondas de presión con la superficie libre en los bordes de las partículas. Este efecto dinámico natural ocurre cuando el impacto tiene lugar con suficiente velocidad.

Inicialmente, los modelos sólo predecían una unión metalúrgica como consecuencia del impacto de la partícula sobre el sustrato, generándose la expulsión de material eliminando la capa de óxido de la superficie y formándose este tipo de unión. El proceso de destrucción de la capa de óxido y posterior mecanismo de unión puede observarse en la Figura 1.23 Hussain et al. [142] estudiaron el impacto de partículas de cobre sobre un sustrato de aluminio introduciendo el término enclavamiento mecánico. Debido al impacto de las partículas se genera en los bordes el denominado "Jetting" que va acompañado con la formación de unos labios de aluminio, que cubren la partícula de cobre creando un enclavamiento mecánico [132].

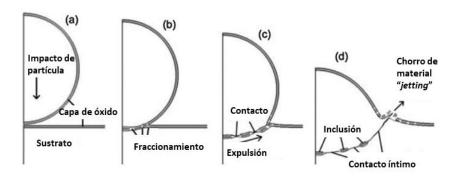


Figura 1.23 Esquema de la destrucción de la capa de óxido [143].

Muchos estudios posteriores han propuesto diferentes métodos que explican el mecanismo de unión entre la partícula y el sustrato, en el cual ambos se deforman. Dicho comportamiento resulta dependiente de la relación de propiedades mecánicas entre la partícula y el sustrato, así como de su composición química y propiedades físicas. Un estudio referente a esto se llevó a cabo por Bae et al. [138]. Estos autores plasmaron los diferentes formas de unión entre la partícula y sustrato deformados acorde a su dureza, proponiendo cuatro escenarios posibles: blando/blando, duro/duro, blando/duro y duro/blando. El análisis de las distintas condiciones se desarrolló con simulaciones del impacto de la partícula sobre el sustrato utilizando titanio (Ti) y aluminio (Al) (Figura 1.24). La comparación de la Figura 1.24 a) y b) demuestra que en el caso del aluminio se observa una deformación ligeramente superior al titanio, como consecuencia de su resistencia relativamente baja, en ambos casos se puede observar el "Jetting". En el caso de la Figura 1.24 c) y d) se evidencia un comportamiento de deformación diferente en comparación al caso anterior. Por tanto, en el caso del impacto de blando (partícula) / duro (sustrato) el mecanismo de unión predominante es la plasticidad de la partícula, sin embargo, en el impacto inverso daría lugar a un enclavamiento mecánico [144]. La morfología de las diferentes superficies muestra tasas de aplanamiento y "jetting" distintos.

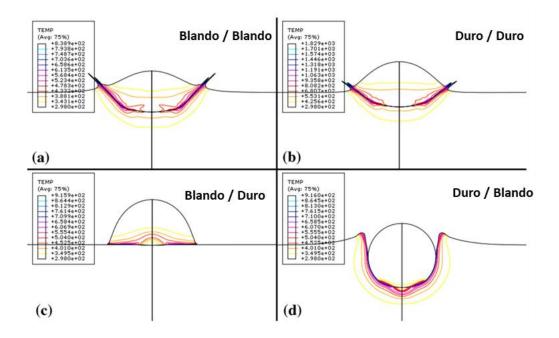


Figura 1.24 Clasificación de los cuatro casos del impacto de una partícula sobre un sustrato: a) partícula de Al sobre sustrato de Al (775m/s); b) partícula de Ti sobre sustrato de Ti (865 m/s); c) partícula de Al sobre sustrato de acero dulce (365 m/s) y d) partícula de Ti sobre sustrato de Al (655 m/s) [138].

1.4. Recubrimientos de acero inoxidable

Uno de los grandes problemas que presentan algunas estructuras metálicas es el fenómeno de la corrosión [44–46,145–147], por lo que se ha seleccionado el acero inoxidable para la reparación. Este capítulo se centra en el estado de arte de los recubrimientos de acero inoxidable depositados a través de CS. Inicialmente, se analizará como influyen los parámetros de proyección en el proceso de deposición. Seguidamente se exponen las particularidades respecto a la composición química, así como la microestructura que presentan este tipo de recubrimientos. Finalmente se analizarán las propiedades mecánicas y tribológicas según la finalidad de los recubrimientos. Por una parte, se examinarán las propiedades mecánicas como la dureza, módulo elástico y resistencia a tracción, y el comportamiento frente a erosión dentro del campo de la tribología.

1.4.1. Efectos de los parámetros de proyección

La calidad de un recubrimiento se identifica con dos características básicas como son la tasa de deposición (DE) y la porosidad. La DE se define como el cociente entre la cantidad de polvo proyectado y depositado. La optimización referente a los parámetros de proyección como son la presión y temperatura del gas, las condiciones geométricas de la boquilla y la proyección, las características de los polvos iniciales y el sustrato darán como resultado un incremento de la DE y disminución de porosidad. Por tanto, el siguiente epígrafe muestra la influencia de cada uno de estos parámetros para el caso de recubrimientos generados con polvos de acero inoxidable.

1.4.1.1. Influencia de las propiedades y características del polvo inicial

Las propiedades de los polvos de partida son muy importantes en la proyección por CS, puesto que esta técnica se desarrolla a temperaturas inferiores al punto de fusión del material.

Existen dos métodos para la preparación de polvos de aceros inoxidables: la atomización con gas; y la atomización con agua [110,148,149]. La morfología de los polvos de este tipo de aceros depende del método de preparación empleado. Esta influencia fue estudiada por Vaz et al. [150]. Para el caso de atomización con agua, se visualiza una morfología irregular. Sin embargo, se obtiene una alta esfericidad cuando los polvos se preparan mediante la atomización con gas inerte. Esta notable diferencia surge como consecuencia de la solidificación rápida que experimentan estas partículas, debido a que el proceso de atomización con agua alcanza

velocidades relativamente más altas que el de atomización con gas. Como se ha mencionado anteriormente, el nivel de oxígeno en el polvo constituye una de las claves para que se produzca la unión entre el metal y el sustrato. En este sentido, los polvos producidos a través del atomizado con gas se caracterizan por contener menores niveles de óxidos lo que favorece la adhesión de las partículas [110,148].

Huang et al. [151] depositaron SS316L con polvos esféricos con distinta distribución de partículas y polvos multiangulares, para distintas condiciones de proyección. El empleo de las partículas angulares conllevaba a una mayor velocidad de las partículas, como consecuencia del aumento del coeficiente de arrastre ("Drag Coefficient") en comparación con los polvos esféricos utilizados. Además, estos investigadores observaron que, al aumentar el tamaño de partícula, se producía un aumento de la porosidad como consecuencia de una disminución de la velocidad de proyección de la partícula [151,152].

La distribución de tamaño de las partículas está íntimamente relacionada con la porosidad y la DE. Spencer et al. [153] utilizaron diferentes tamaños de polvos individuales de 5, 10 y 22 μ m de SS316L y, por otro lado, realizaron mezclas de polvos de SS316L de 5-22 μ m y 5-10 μ m. Estos investigadores concluyeron que los polvos individuales reducían la porosidad, pero generaban problemas relacionados con el ensuciamiento de la boquilla. Sin embargo, el empleo de polvos mixtos mejoraba la densidad del recubrimiento evitando problemas relacionados con el uso de polvos finos además de una disminución de costes.

1.4.2. Influencia del tipo, temperatura y presión del gas propulsante

Los gases empleados para la deposición de aceros inoxidables son el aire [154],helio (He) [153,155–157], el nitrógeno (N₂) [124,151,152,156–160] o una mezcla de ambos [111,159]. El empleo de helio como gas propulsante favorece una disminución de la porosidad y una mejora en las propiedades mecánicas en comparación con el uso de nitrógeno [156]. Así mismo, varios autores han estudiado la combinación de nitrógeno y helio como gas propulsante [147,150]. Yeom et al. [161] estudió la deposición de SS304L sobre un sustrato del mismo material, utilizó como gases propulsantes nitrógeno y varias mezclas de nitrógeno y helio. La porosidad disminuía en un 50% para una mezcla de 50%N₂-50%He. Sin embargo, la escasa disponibilidad de helio en la atmósfera [162] junto con la complejidad del equipo, además de su alto coste económico [163] hacen que tradicionalmente la deposición por CS se desarrolle con nitrógeno.

Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para analizar el efecto de la temperatura en la deposición de aceros inoxidables por CS. Estos estudios se centran fundamentalmente en un rango de temperaturas de 27 °C hasta 1000 °C y entre 15 y 50 bares de presión [94,111,151,152,154,158,159,164–167]. El incremento de temperatura y presión del gas aumenta la aceleración de las partículas. Esto favorece un aumento de la velocidad de partículas que se traduce en una mayor deformación plástica, fomentando una alta tasa de deposición debido a una mayor tasa de aplanamiento. Huang et al. [151] depositaron recubrimientos de SS316L con partículas esféricas de distintas distribuciones de tamaño de partícula, este autor observó que como consecuencia del aumento de presión de 20 a 40 bares con una temperatura constante de 1000 °C se produce un mayor aplanamiento de la partícula tras el impacto (Figura 1.25), debido al incremento de la energía de impacto.

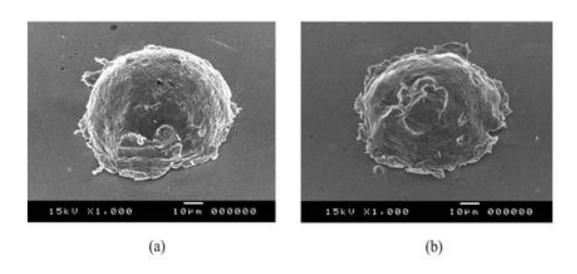


Figura 1.25 Partícula depositada de SS316L (16-45 μ m) sobre sustrato de acero inoxidable. a) 1000 °C, 20 bar. b) 1000 °C, 40 bar [151]

Sin embargo, si la temperatura de deposición no es suficiente no tendrá lugar la deformación de las partículas, y al aumentar la presión ocasionará inicialmente un proceso de erosión seguido de una débil unión entre las partículas depositadas. Por lo que resultará un recubrimiento con un alto porcentaje de porosidad y con una baja cohesión [168], es decir, habrá una alta proporción de partículas que no han alcanzado la velocidad crítica. Por tanto, se deberá proyectar dentro de un rango específico de presión y temperatura para garantizar la deposición del material proyectado [131]. Estas condiciones de proyección dependen del material depositado. Así, para el caso del acero inoxidable Schmidt et al. [129] determinó la ventana de deposición para el SS316L teniendo como valores límites 600 m/s y 1700 m/s, haciendo referencia a la velocidad crítica y la velocidad de erosión. Sin embargo, los equipos

comerciales actuales trabajan en un intervalo de 250 a 900 m/s según el diagrama de barras de la Figura 1.22 mediante una barra gris.

Los recubrimientos depositados por CS dependen no sólo de la temperatura y presión de trabajo, sino que influye considerablemente el empleo del tipo de gas propulsante empleado. La calidad de los recubrimientos depositados con helio como gas presentan, por lo general, mejores propiedades mecánicas y porosidad que los obtenidos empleando nitrógeno o aire. La causa de este hecho es fundamentalmente la alta velocidad de impacto que alcanzan las partículas. No obstante, el empleo de helio tiene un coste económico y técnico alto además de una escasa disponibilidad, por tanto, se ha fomentado el uso de nitrógeno para la deposición por CS. A continuación, se muestran diversos estudios que han utilizado nitrógeno como gas portador:

- Huang et al. [151] y Adachi et al. [124] estudiaron la influencia de las condiciones de proyección sobre recubrimientos de SS316L.
- Perard et al. [158] realizaron recubrimientos de SS304L para determinar la viabilidad del procesamiento por fricción.
- Roper et al. [160] determinaron el efecto del tratamiento de láser sobre recubrimientos de SS304L.

1.4.3. Parámetros geométricos de la boquilla y de proyección

Como ya se ha mencionado anteriormente, para que se produzca una alta eficiencia de deposición, las partículas deben acelerarse para alcanzar la velocidad crítica. Esta velocidad de las partículas depende en gran medida de una serie de variables relacionadas con la geometría de la boquilla: longitud del tramo divergente, diámetro de la boquilla, velocidad transversal de la partícula, ángulo de proyección, relación de expansión y diámetro de salida [169].

Alonso et al. [120] y Li et al. [122] optimizaron el diámetro de salida de la boquilla bajo diferentes condiciones de proyección, analizando el efecto del gas propulsante y el tamaño de la partícula, así como, la longitud del tramo divergente y el diámetro de transición de la zona convergente a divergente. La optimización de este parámetro de diseño de boquilla da lugar a un aumento de la dureza del recubrimiento como consecuencia del aumento de la velocidad de la partícula.

La influencia del ángulo de proyección está relacionada con la distribución de las partículas. Varadaraajan et al. [169] depositaron polvos de SS316L evaluando tres esquemas de inyección distintos y cuatro geometrías de boquilla. Respecto a los ángulos de inyección

estudiados (axial, 25 °, 45 ° y 90°) aquellos recubrimientos depositados a 45 ° y 90° tenían velocidades de partículas similares. Sin embargo, el ángulo de 25 ° se observaba una disminución de esta velocidad y una distribución con mayor densidad en el núcleo de la boquilla. Actualmente, la mayoría de los estudios llevados a cabo se realizan a 90 ° [126,159,168].

1.4.4. Recubrimientos de acero inoxidables con tratamientos posteriores

A pesar de ofrecer diversas ventajas, los recubrimientos depositados por CS se caracterizan por no tener una elevada porosidad [154], lo que podría atribuirse a la falta de unión entre sus "splats". Por ello, algunos investigadores han llevado a cabo trabajos integrando un proceso de tratamiento térmico posterior a la deposición, con el fin de mejorar algunas de estas características, además de la ductilidad.

Sundararajan et al. [170] presentaron una correlación entre las medidas de módulo elástico y la unión entre "splats" para recubrimientos de plata, cobre y SS 316L. Para estudiar esta correlación sometieron cada uno de los recubrimientos a un tratamiento térmico. En el caso del acero inoxidable, las micrografías obtenidas a través de SEM verificaban una disminución de los límites entre los "splats" para un tratamiento térmico de 1100 °C. Analíticamente, este hecho se justifica debido a que el módulo elástico aumenta con el incremento de temperatura en el postratamiento, es decir, el tratamiento térmico favorece la disminución de porosidad y, por tanto, el material se asemeja más al material másico sin defectos.

Algunas de las propiedades que pueden mejorarse con el postratamiento térmico son la ductilidad y la resistencia a tracción. Al-Mangour et al. [157] evaluaron el tratamiento térmico de la deposición de SS316L en un rango de temperaturas de 400 a 1100 °C con la finalidad de evaluar la dureza y la resistencia a tracción de estos recubrimientos. Observaron que el aumento de dureza muestra un punto máximo para 400 °C. Sin embargo, en el resto de las temperaturas crecientes se ocasionaba una disminución de la dureza que podría ser consecuencia de la finalización del proceso de recristalización [160].

1.4.5. Características de los recubrimientos de acero inoxidable

1.4.5.1. Composición química y estructural

La técnica CS trabaja por debajo del punto de fusión del material, por lo que no se producen cambios de fases microestructurales ni de composición química sobre los recubrimientos proyectados [110].

Los recubrimientos de acero austenístico presentan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con ausencia de óxidos en la superficie del material proyectado, [88,145,152,158,163,164]. Sin embargo, se ha observado la aparición de fases ferríticas en los polvos de partida que no aparecen en los recubrimientos [167]. Borchers et al. [171] depositaron SS316L para diferentes distribuciones de grano agrupándolos en finos (-22 µm), medios (-45+15 μm) y gruesos (-177+53 μm). A través de los análisis de XRD visualizaron un pico asociado a la aparición de ferrita, aunque en los recubrimientos, este pico desaparecía frente a la gran proporción existente de fase austenítica. Esto puede explicarse debido a la menor ductilidad que presenta la fase ferrítica con estructura BCC respecto de la austenítica. Las fases con estructura BCC rebotan en el sustrato o, al ser ferromagnéticas, se adhieren a partículas ferromagnéticas resultando un recubrimiento puramente austenítico. Estos autores llevaron a cabo un ensayo de compactación directa explosiva sobre el mismo material, los resultados obtenidos no mostraron la existencia de la fase austenítica. La composición química de los recubrimientos en comparación con los polvos de partida no cambia significativamente [172]. No obstante, Belgroune et al. [156] observaron en los análisis de energía de dispersión de rayos X (EDX) una variación respecto al contenido de oxígeno que dependía del gas propulsante utilizado en recubrimientos de SS316L. Observaron un aumento del 3% de oxígeno empleando nitrógeno, frente al 1.9 % usando helio.

1.4.5.2. Microestructura y mecanismo de unión

La Figura 1.26 muestra la microestructura de los recubrimientos proyectados a través de CS. Los recubrimientos depositados por CS se caracterizan por la deformación de las partículas formando "splats", caracterizados por una forma elongada, consecuencia de una gran deformación de las partículas y que pueden visualizarse a través de un ataque que revele los bordes de grano [150,173]. En la imagen de SEM (Figura 1.26) se muestra la microestructura observada en un corte transversal de 316L depositado sobre S355J2, donde se pueden observar zonas oscuras entre las intercaras de las partículas. Algunas de estas intercaras se muestran interrumpidas, resultado de una mayor cohesión entre las partículas. Dentro del "splat" se observan zonas brillantes referentes a los límites de grano. Por otro lado, las zonas oscuras que se pueden observar muestran la porosidad aparente del recubrimiento [171].

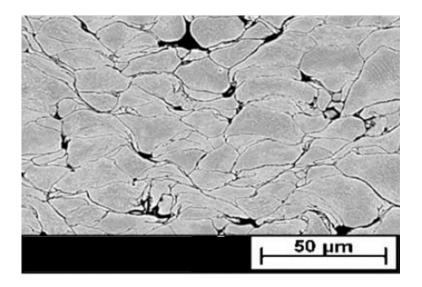


Figura 1.26 Micrografía SEM de recubrimiento de SS316L atacado con gliceregia usando nitrógeno como gas propulsante, velocidad de 600m/s y una distribución de partícula <22μm) [171]

Un estudio realizado por Sova et al. [152], sobre adherencia de recubrimientos proyectados con distinta granulometría de polvos de partida, obtuvo valores similares de adherencia, concluyendo que no existe una dependencia con el tamaño de polvo. Respecto al gas propulsante empleado, Yin et al. [174] no observaron una influencia en el uso del nitrógeno y del helio en la estructura del grano.

Sin embargo, el aumento de la temperatura de proyección produce una mejora en el ablandamiento térmico, una mayor deformación de impacto de la partícula y activación de la superficie, facilitando el mecanismo de unión. Por tanto, el incremento de temperatura favorece la compactación en los recubrimientos y, por tanto, una disminución de espesor [168].

Xie et al. [175] apreciaron una mejora en la adhesión de los recubrimientos de SS316L sobre el sustrato del mismo material, como resultado de un precalentamiento del sustrato desde 400 °C a 700 °C.

1.4.6. Tensiones residuales

Al evaluar los recubrimientos las tensiones residuales deben tenerse en cuenta debido a que afectan al comportamiento del recubrimiento en la resistencia al desgate o la vida de fatiga. En el caso de recubrimientos depositados por CS, el impacto de las partículas proyectadas en el proceso de deposición genera principalmente tensiones residuales de compresión. Estas tensiones actúan inhibiendo el inicio de grietas y postponen su formación y propagación [110].

Se ha observado que las características de los recubrimientos dependen en gran medida de los parámetros de proyección, siendo uno de éstos el empleo de helio o nitrógeno como gas

propulsante. Yeom et al. [161] observó la variación de tensiones residuales realizando proyecciones con distintas mezclas de ambos gases. El estudio muestra que al aumentar el porcentaje de He se generan mayores tensiones residuales, debido a una mayor velocidad de las partículas.

1.4.7. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de acero inoxidable

1.4.7.1. Dureza

Las técnicas de nanoindentación [156,159,168] y microindentación [151,152,155,158,172,175] se han utilizado en múltiples investigaciones para determinar la dureza de los recubrimientos proyectados mediante CS. La dureza del recubrimiento es superior en comparación con los polvos de partida, esto se debe fundamentalmente al efecto de endurecimiento que se origina tras el impacto de las partículas sobre la superficie proyectada [151]. Por tanto, al aumentar la temperatura del gas aumenta la velocidad de impacto, lo cual conlleva a una mayor dureza del recubrimiento [159].

Villa et al. [168] realizaron una matriz de indentaciones sobre el corte transversal de un recubrimiento de SS316L. En esta matriz la dureza varía según la localización de la medida, observándose valores bajos de dureza en los límites de "splats" que presentaban una unión débil o presencia de poros. Además, la dureza dentro del "splat" se relacionaba con el grado de deformación de las partículas, siendo los valores superiores a los del material másico.

El empleo de helio o nitrógeno da lugar a pequeñas diferencias en la dureza del recubrimiento. En el caso del helio, al alcanzar mayores velocidades de impacto se genera un mayor efecto de endurecimiento, generando unos valores de dureza relativamente superiores frente al uso de nitrógeno [156,159].

El tamaño de las partículas del polvo de partida también influye en la dureza del recubrimiento. Sova et al. [152] examinaron la microdureza de diferentes recubrimientos obtenidos a partir de diferentes tamaños de partícula. Los resultados muestran que la microdureza es superior para aquellas partículas de mayor tamaño. Esto puede justificarse por el aumento de endurecimiento debido a su mayor energía de impacto.

Algunas investigaciones han determinado que un precalentamiento del sustrato origina un leve aumento de la dureza. Este caso fue estudiado por Xie et al. [175] variando su dureza

desde 170 a 200 Hv $_{0.5}$, para un precalentamiento del sustrato de 400 °C y 700 °C, respectivamente.

1.4.7.2. Módulo elástico

El módulo elástico se ha evaluado mediante diferentes técnicas como los ensayos de nanoindentación, utilizando una punta de diamante Berkovich [154,156,176,177], o por ensayo de flexión en tres puntos [164].

La presencia de porosidad u otros defectos en el recubrimiento disminuyen el valor del módulo elástico [176]. Un aumento de la temperatura permite alcanzar mayores velocidades de proyección [151], ocasionando un recubrimiento más compacto y, por tanto, obteniendo una mayor aproximación al valor de módulo elástico de un material másico [156,164].

1.4.7.3. Resistencia a tracción

La resistencia a tracción en los aceros inoxidables se estudia siguiendo las recomendaciones de la norma estándar No. 14B, JIS Z2201 [151,178] y la norma estándar ASTM E8.

Huang et al. [151] analizaron la evolución de la resistencia a tracción respecto de la temperatura del gas. Con esta finalidad depositaron SS316L en un intervalo de temperaturas de 600 °C y 800 °C. Para realizar el ensayo de tracción se separó el recubrimiento del sustrato y se mecanizo en una probeta plana normalizada de tracción uniaxial (Figura 1.27). Los resultados obtenidos de estas investigaciones mostraron que los recubrimientos depositados por CS presentan una menor resistencia a tracción y una baja ductilidad comparados con el material másico. El aumento de temperatura del gas dio lugar a recubrimientos con una mayor elongación, como consecuencia de mayores velocidades de impacto de la partícula y menores tensiones debidas al efecto de ablandamiento. También se observó un aumento en la resistencia a tracción como resultado del aumento de temperatura del gas propulsante. No obstante, hay que resaltar que esta propiedad mecánica está afectada por los defectos que posea el material depositado. Posteriormente, este autor realizó un tratamiento térmico posterior de los recubrimientos de SS316L calentando durante 4 horas en un intervalo de temperaturas de 400 °C a 1000 °C. Se muestra que, al aumentar la temperatura, se producía una mejora en la resistencia a tracción y la ductilidad del material. Sin embargo, estos valores siguen siendo menores que los obtenidos para el material SS316L [178,179].

El empleo de nitrógeno o helio también influye sobre la resistencia a tracción y ductilidad del recubrimiento. Al-Mangour et al. [157] estudiaron uniones débiles en recubrimientos

depositados con helio, los cuales habían sido tratados térmicamente en un rango de temperaturas de 400 °C a 1100 °C. En comparación con los recubrimientos depositados con nitrógeno, observaron un aumento de la resistencia de tracción y una mejor ductilidad.

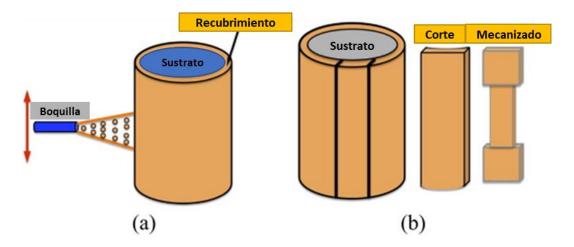


Figura 1.27 a) Esquema de la formación del recubrimiento de SS316L sobre el sustrato. b) Proceso de elaboración de las probetas destinadas a ensayos de tracción [151]

1.4.8. Propiedades tribológicas de los recubrimientos de acero inoxidable

El comportamiento tribológico es importante desde el punto de vista de la vida en servicio de las estructuras metálicas que se encuentran expuestas a las condiciones meteorológicas. Estas estructuras sufren procesos de desgaste continuo por erosión como consecuencia del impacto de partículas en suspensión sobre el material. Sin embargo, debido a que la técnica CS es bastante reciente, en comparación con las técnicas convencionales, existen escasas investigaciones al respecto. Es más, actualmente, no existen estudios previos de la medida de erosión sobre recubrimientos de acero inoxidable depositados por CS.

La resistencia al desgaste de los materiales dúctiles, está dominada por la deformación plástica que, tradicionalmente, está ligada a la dureza del recubrimiento [180]. García-Rodríguez et al. [181] evaluaron el comportamiento al desgaste de recubrimientos de acero inoxidable 316L depositados por HVOF cambiando el número de capas depositadas de 1 a 4. Los ensayos se realizaron en un tribómetro utilizando como contracuerpo una bola de acero bajo en carbono AISI 1010 de 6 mm de diámetro, para dos cargas diferentes de 2N y 10N con velocidades de 0,16 y 0,04 m/s. Observaron que el número de capas favorecía la dureza, obteniendo de 3,6 a 4,2 GPa para el máximo número de capas. Esto se reflejó en la resistencia al desgaste, ya que aquellos recubrimientos que presentaron mayor dureza ofrecieron mejor resistencia al desgaste. Con respecto a la carga aplicada, las tasas de desgaste se redujeron en un 90% cuando

la carga se redujo de 10N a 2N. Belgroune et al. [156] determinaron la tasa de desgaste de los recubrimientos de acero inoxidable AISI 316L depositados por CS utilizando un tribómetro de alta temperatura. El contracuerpo era una bola de acero 100C6 con un diámetro de 6 mm. Se seleccionó la configuración de bola deslizante continua sobre disco para realizar las pruebas de desgaste a diferentes cargas que oscilaron entre 2N y 5N. Estos autores utilizaron nitrógeno como gas propulsor a 650°C y 30 bares para depositar acero inoxidable 316L sobre aluminio (2017A). En este estudio se reportaron tasas de desgaste entre 8x10⁻⁴ mm³/N·m y 10x10⁻⁴ mm³/N·m para las diferentes cargas. Villa et al. [168] realizaron un estudio sobre la resistencia al desgaste de recubrimientos de 316L, proyectados en frío a 800°C y 40 bar sobre un sustrato de aluminio, a través del ensayo de la rueda de goma. Estos autores observaron una mejora en la resistencia al desgaste con respecto al sustrato. La tasa de desgaste del recubrimiento 316L fue de $0.9 \cdot 10^{-4}$ mm³/N·m mientras que este parámetro fue de $2.8 \cdot 10^{-4}$ mm³/N·m para el sustrato de aluminio. Este estudio confirmó los beneficios de aplicar un recubrimiento de acero inoxidable para mejorar la resistencia al desgaste de aceros poco resistentes a la corrosión. Fellah et al. [182] analizaron el comportamiento tribológico del acero inoxidable AISI 316L para implantes quirúrgicos. El comportamiento tribológico se evaluó mediante pruebas de desgaste oscilante bajo configuraciones de bola sobre disco y punzón sobre disco. Las pruebas de desgaste se programaron bajo diferentes condiciones de carga normal aplicada y velocidad de deslizamiento. El comportamiento observado para ambos ensayos de desgaste sugirió que el mecanismo de desgaste y fricción durante las pruebas fue el mismo. Se reportaron tasas de desgaste de $7,23\cdot10^{-3}$, $9,56\cdot10^{-3}$ y $15,05\cdot10^{-3}$ mm³/N·m para 1 mm/s de velocidad de deslizamiento bajo cargas normales de 3, 6 y 10 N, respectivamente. Estas tasas de desgaste eran aún mayores al aumentar la velocidad de deslizamiento. Ji et al. [183] estudiaron el comportamiento frente al desgaste de recubrimientos amorfos basados en Fe multicapa depositados sobre acero inoxidable 316L mediante láser. Llevaron a cabo ensayos de desgaste oscilante imponiendo una carga de contacto de 10 N a una frecuencia de 1 Hz con una amplitud de 8 mm. El tiempo de duración total fue de 60 min y todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Se seleccionó una bola de alúmina con un diámetro de 8 mm como contracuerpo durante el deslizamiento. Estos autores obtuvieron un valor de 1·10⁻⁵ mm³/N·m para la tasa de desgaste de 316L.

Todos estos resultados muestran que la tasa de desgaste depende en gran medida de las condiciones del ensayo. Esto demuestra que la tasa de desgaste de un recubrimiento no es una propiedad intrínseca del material, sino que se ve afectado por otros fenómenos. La determinación de la tasa de desgaste a escala macro se ve fuertemente afectada por los defectos

presentes en la microestructura de los recubrimientos, tales como porosidad, falta de cohesión entre los "splats", presencia de óxidos o rugosidad.

1.5. Simulación del proceso de erosión

La degradación de algunas estructuras metálicas se debe al impacto de las partículas que se encuentran en suspensión en el aire, en un proceso de erosión [41]. En este sentido, la simulación ofrece la posibilidad de poder predecir el comportamiento que tendrán los materiales frente al desgaste erosivo. Por tanto, el siguiente epígrafe muestra los aspectos relevantes respecto a la simulación del proceso de erosión entre los que se encuentran: el modelo de material (incluyendo el modelo de fallo en cada caso), el tipo de contacto partícula sustrato y el efecto de la geometría de la partícula.

1.5.1. Modelos de material

Uno de los modelos de material más empleados para simular el fenómeno de erosión en materiales dúctiles ha sido el **modelo de Jonhson-Cook (JC)** [184–193]. Este modelo de plasticidad empírico considera los efectos del endurecimiento por deformación, el endurecimiento por alta velocidad de deformación y el ablandamiento térmico [27,129,144]. La tensión equivalente de Von Misses $\overline{\sigma}$ para este modelo se formula mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{\sigma} = (A + B(\dot{\bar{\varepsilon}}^{pl})^n [1 + C \ln (\dot{\bar{\varepsilon}}^{pl}/\dot{\bar{\varepsilon}}_0^{pl})] (1 - T^{*m})$$
(1.17)

donde $\dot{\epsilon}^{\rm pl}$ representa la velocidad de deformación plástica equivalente, $\dot{\epsilon}^{\rm pl}/\dot{\epsilon}^{\rm pl}_0$ indica la velocidad de deformación plástica equivalente normalizada (normalmente con una velocidad de deformación de 1.0 s⁻¹). A, B, C y m son constantes del material, n representa el exponente de endurecimiento y T* se refiere a la temperatura del material que depende de la temperatura ambiente ($T_{\rm amb}$) y el punto de fusión del material ($T_{\rm fusión}$):

$$T^* = (T - T_{amb})/(T_{fusi\acute{o}n} - T_{amb})$$

$$\tag{1.18}$$

En la ecuación (1.17), el primer bloque se refiere a la tensión en función de la deformación para $\dot{\bar{\epsilon}}^{pl}/\dot{\bar{\epsilon}}_0^{pl}=1$ y $T^*=0$. Las expresiones del segundo y tercer bloque son dependientes de la velocidad de deformación y la temperatura, respectivamente [184]. El modelo de JC puede

complementarse con un modelo de fallo que permitiría simular el material eliminado durante el proceso de erosión. Este modelo se enuncia como:

$$\dot{\bar{\varepsilon}}_{D}^{pl} = [d_1 + d_2 \exp(-d_3 \eta)[1 + d_4 \ln \dot{\bar{\varepsilon}}^{pl} / \dot{\bar{\varepsilon}}_0^{pl})](1 + d_5 T^*)$$
(1.19)

siendo η la tensión triaxial y d_1 - d_5 constantes. El daño tiene lugar cuando el parámetro $D=\sum \frac{\Delta \hat{\epsilon}^{pl}}{\hat{\epsilon}_D^{pl}}$ alcanza el valor 1. Iniciado el daño, se produce una pérdida progresiva de la rigidez del material. El material es eliminado una vez se alcance el valor umbral de rigidez [184,187–189]. El modelo de JC requiere de una gran variedad de ensayos experimentales para la obtener todas y cada uno de los parámetros que lo controlan.

En el caso de los recubrimientos proyectados por CS, determinar las variables del modelo JC es difícil, por tanto, se han aplicado otros modelos como el de plasticidad cinemática ("plastic kinematic", PK) [194–196] o el de plasticidad lineal por tramos ("piece wise linear plasticity") [197].

El modelo plastic kinematic (PK) se utiliza para evaluar la respuesta elastoplástica en materiales isótropos, además de ofrecer la posibilidad de incluir el efecto de la velocidad de deformación a través del modelo de Cowper-Symonds [194]. La ecuación constitutiva (1.20) engloba ambos modelos:

$$\sigma_{y} = \left(1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{C}\right)^{1/p}\right) \left(\sigma_{0} + \beta_{PK} E_{p} \varepsilon_{eff}^{p}\right) \tag{1.20}$$

donde σ_Y es el límite elástico dinámico, σ_0 se refiere al límite elástico estático y ε_{eff}^p es la deformación plástica equivalente. β_{PK} hace referencia al comportamiento isótropo de endurecimiento tomando valores entre 0 y 1. C y P son constantes del modelo de Cowper-Symonds y $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación [194,198]. La eliminación del elemento ocurre cuando se alcanza la deformación crítica equivalente impuesta en el modelo.

Sin embargo, el **modelo piece wise linear plasticity** permite desarrollar una respuesta más precisa, al introducir las curvas tensión deformación del material, además de los efectos de la velocidad de deformación y daño [198]. A continuación, se enuncia la ecuación referente a la función de plastificación por la cual se rige el método:

$$\phi = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \frac{\sigma^2}{3} \le 0 \tag{1.21}$$

 S_{ij} representa la tensión desviadora y σ es la tensión correspondiente a una deformación tabulada. σ puede ser introducida a través de la curva tensión-deformación o puede implementarse un modelo de fallo Cowper-Symonds definiéndose entonces como:

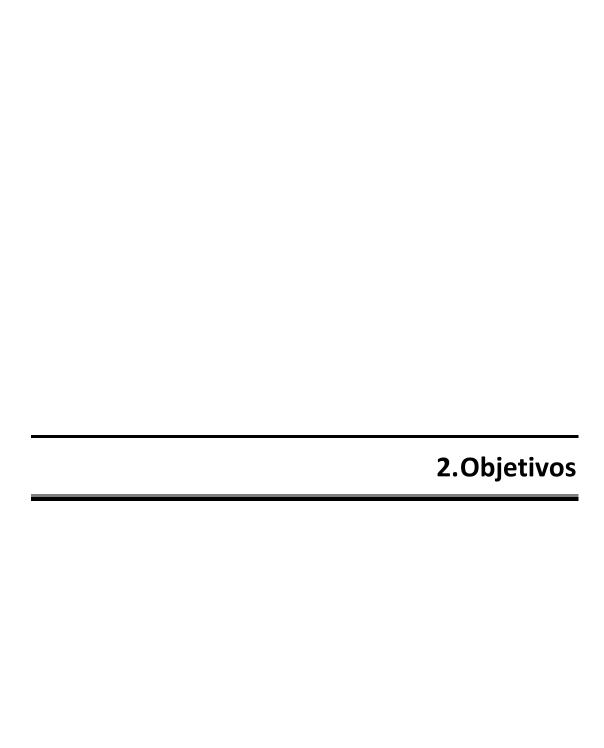
$$\sigma = \beta (\sigma_Y + E_p \, \varepsilon_{eff}^p) \tag{1.22}$$

 β es un factor dependiente de la velocidad de deformación, σ_Y es el límite elástico del material, E_p es el módulo de endurecimiento plástico y ϵ_{eff}^p es la deformación plástica equivalente [197].

1.5.2. Influencia de los parámetros de simulación en materiales dúctiles

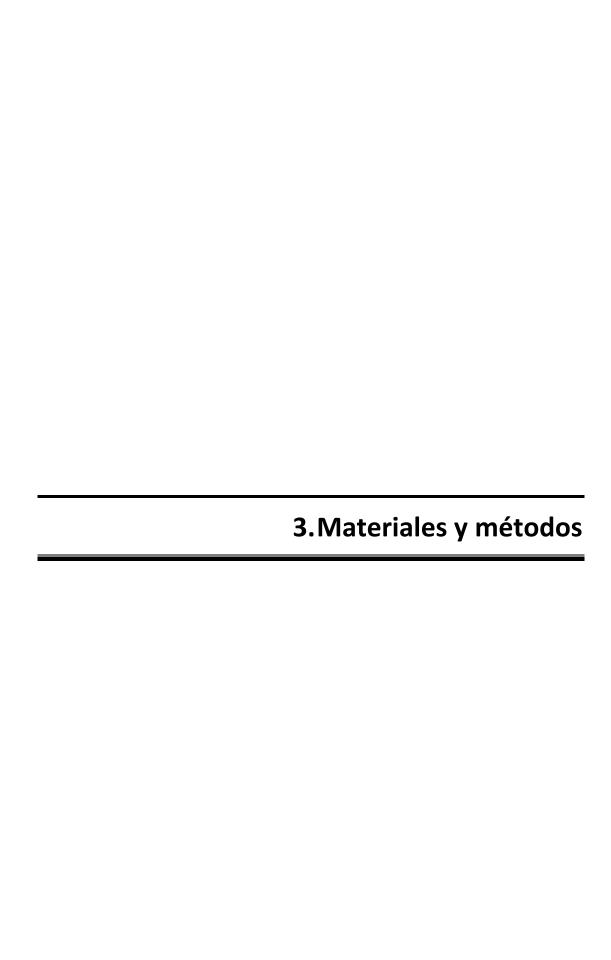
El fenómeno de erosión depende de la morfología y del comportamiento de las partículas erosivas durante el proceso de impacto [191]. Esta dependencia fue estudiada por Chen et al. [199]. Estos autores realizaron la simulación del impacto de partículas con diferente morfología (triángulo, cuadrado y círculo) sobre una muestra de cobre. Las partículas triangulares generaban una mayor erosión en el material simulado comparadas con las demás geometrías, como consecuencia de su menor área de contacto. Además, estos investigadores evaluaron la influencia de la rotación de las partículas.

Wang et al. [185,186] aplicaron un modelo de JC para la aleación de Ti-6Al-4V, reproduciendo el fenómeno de erosión. La simulación del proceso de erosión incluía el impacto de al menos 5 partículas esféricas de 500 µm de diámetro que impactan sobre una capa de partículas SPH (smoothed particle hydrodynamics), que constituyen un método computacional para simular la dinámica de medios continuos. Emplearon un contacto erosivo entre nodos y superficie (eroding nodes to surface), modificando la velocidad y ángulo de impacto de las partículas. Kumar et al. [197] emplearon el modelo "piece wise linear plasticity" en el impacto de una única partícula sobre la aleación de Ti-6Al-4V. En este caso, se aplicó un contacto de superficie a superficie y las partículas tenían 100 µm de diámetro. Ambos estudios reportaron que mayores velocidades de partículas abrasivas ocasionaba tasas de erosión superiores, debido a la transformación de energía cinética en energía de deformación [191]. Además, se estableció un ángulo de máxima erosión alrededor de 30-40°, respaldado por ensayos experimentales [200,201].



El objetivo principal de esta tesis es analizar las posibilidades de implementar la tecnología de CS en la reparación y mantenimiento de estructuras metálicas, mediante la deposición de recubrimientos de acero inoxidable 316L. Para alcanzar este propósito se realizan una serie de tareas específicas que serán desarrolladas a continuación:

- Caracterizar los recubrimientos desde un punto de vista microestructural. Esta
 tarea se realizará mediante difracción de rayos X, microscopía óptica y
 microscopía de barrido electrónico. Con ello se pretende relacionar las
 condiciones de deposición con las características morfológicas y
 microestructurales de los recubrimientos.
- Estudiar las propiedades mecánicas de los recubrimientos. Esta tarea se elaborará
 con el objetivo de determinar la dureza, módulo elástico y las curvas tensión
 deformación. Para ello se utilizarán técnicas de indentación.
- 3. Evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente a procesos de degradación mecánica. Se desarrollarán ensayos a nivel microscópico y macroscópico con el propósito de simular las condiciones reales a las que el material se somete. Por tanto, los experimentos van dirigidos a evaluar la resistencia frente a fenómenos de desgaste por procesos de microrayado (nivel microscópico) y por desgaste frente al chorro de partículas (nivel macroscópico).
- 4. Analizar las respuestas frente a los ensayos de desgaste con la finalidad de determinar los mecanismos responsables durante la degradación mecánica. Se pretende relacionar la microestructura observada con la respuesta tribológica de cada uno de los recubrimientos.
- 5. Predecir el desgaste por chorro de partículas mediante simulaciones de elementos finitos, así como estudiar la influencia del ángulo de impacto de las partículas sobre este tipo de desgaste.
- 6. Evaluar la viabilidad de utilizar CS en la reparación de estructuras metálicas para el sector del transporte.



En la presente investigación, los recubrimientos objeto de estudio se depositaron sobre placas de acero al carbono estructural S355J2. Estos recubrimientos se fabricaron proyectando polvo de acero inoxidable 316L, seleccionando distintos parámetros de deposición en un equipo de proyección fría ("Cold Spray", CS). Se estudiaron los distintos recubrimientos, así como el material masivo, para comparar las propiedades obtenidas.

El principio de este capítulo se centra en la presentación de los materiales de partida empleados para la fabricación de los recubrimientos. Seguidamente se describe el procesado de los recubrimientos, incluyéndose de manera breve la selección de los parámetros de proyección.

En el cierre del capítulo, se procederá a describir las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales. Difracción de Rayos X ("X-Ray Diffraction", XRD), microscopía óptica ("Optical Microscopy", OM) y microscopía electrónica de barrido ("Scanning Electron Microscopy", SEM) y microanálisis de rayos X (Energy Dispersive X, EDX) nos permiten la caracterización microestructural. El estudio de las propiedades mecánicas (módulo elástico, dureza y curvas tensión-deformación) se realizó a través de ensayos de nanoindentación. Por último, se realizó un estudio tribológico a escala microscópica a través de ensayos de rayado, y a escala macroscópica a través de ensayos de erosión, que pueden aparecer durante la vida útil en servicio de los recubrimientos.

3.1. Materiales

3.1.1. Material en polvo

Acero inoxidable 316L

Los recubrimientos se fabricaron a partir de polvo de acero inoxidable 316L. Este acero inoxidable se obtuvo por atomización en estado líquido. El centro de proyección térmica de la Universidad de Barcelona (CPT) estudió la morfología que presentan las partículas, como se muestra en la Figura 3.1 esta morfología es multiangular. La distribución del tamaño de partícula se muestra en Figura 3.2, oscilando en el intervalo -50+15 µm. Su composición química se muestra en la Tabla 3.1.

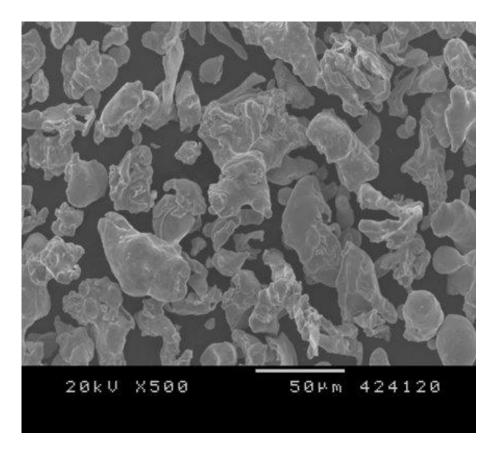


Figura 3.1 Imagen de SE del aspecto superficial de las partículas.

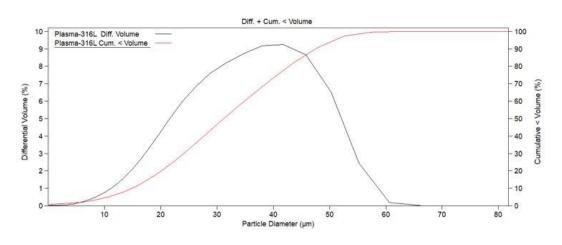


Figura 3.2 Distribución del tamaño de partícula.

Tabla 3.1 Composición química del polvo de acero inoxidable 316L.

316 L	Cr	Ni	Мо	Si	Fe	Cu	Mn
Composición	14,7-	11,5-	1,8-1,9	0,7-0,9	Bal.	0,23-	0,09-
(%)	15,5	12,0				0,25	0,18

Sustrato: Acero estructural al carbono S355J2

Los recubrimientos se depositaron sobre placas de 50 mm x 50 mm x 6 mm de acero estructural al carbono S355J2.

El acero estructural es una aleación de hierro, carbono y pequeñas cantidades de otros elementos químicos como pueden ser el fósforo, azufre o silicio. En la Tabla 3.2 se muestra la composición química del acero al carbono estructural S355-J2.

Tabla 3.2 Composición química del acero al carbono estructural S355J2.

S355J2	С	Mn	Si	Cu	Р	S	Fe
Composición (%)	0,22	1,6	0,55	0,55	0,025	0,025	Bal.
Composición (70)	max	max	max	max	max	max	Dui.

3.2. Procesado de recubrimientos

3.2.1. Selección de parámetros de fabricación de recubrimientos de acero inoxidable 316L

Los recubrimientos estudiados en este trabajo de investigación se fabricaron por el Centro de Proyección Térmica (CPT, Universitat de Barcelona), con un equipo Plasma Giken PCS 1000 (Saitama, Japón) utilizando nitrógeno como gas de proceso. Los parámetros de proyección se recogen en la Tabla 3.3.

Para la selección de los parámetros de proyección, se hizo un estudio bibliográfico previo. Adachi et al. [124] estudiaron recubrimientos de acero inoxidable 316L para un intervalo de temperaturas del gas propulsante comprendido entre 500-800 °C, una presión de 25 a 35 bares y varias distribuciones de tamaño partículas. Estos recubrimientos se proyectaron sobre acero inoxidable 316L y se utilizó nitrógeno como gas propulsante. Los recubrimientos para una condición de proyección de 800 °C en un intervalo de presión de 30-35 bar poseían una menor porosidad. Un estudio similar fue dirigido por J. Huang et al. [151]. En este caso, la distribución de temperaturas osciló entre 600 y 1000 °C, trabajando en un intervalo de presión de 20 a 40 bares. Se utilizó polvo para la proyección esférico y multiangular. En el caso multiangular se obtuvo una velocidad de partícula más alta lo que dio lugar a una mejor eficiencia. Además, se observó que a medida que aumentaba la presión y la temperatura, se obtenía una disminución

de porosidad y un aumento de dureza, debido al efecto de endurecimiento que sucede durante el proceso de deposición. Bandar et al. [202] y Al-Mangour et al. [166] desarrollaron recubrimientos de acero inoxidable 316L cuya finalidad fue biomédica, utilizando como parámetros de proyección 700ºC y 40 bar.

La Tabla 3.3 pone de manifiesto que los recubrimientos analizados en este trabajo fueron depositados por CS a temperaturas superiores a 1000 °C y presiones de 50 bares, no habiendo sido evaluados previamente por otros autores.

Tabla 3.3 Parámetros de fabricación de recubrimientos de acero inoxidable 316L.

Temperatura (°C)	Presión del gas	Muestra	Gas utilizado	Distancia de	Flujo	Velocidad	Número de
()	(bar)		utilizado	proyección			capas
800	40	CS_800_40					
	50	CS_800_50					
	60	CS_800_60					
	70	CS_800_70					
900	40	CS_900_40					
	50	CS_900_50			35	500	
	60	CS_900_60					
	70	CS_900_70	N2	25 mm	g/min	mm/s	4
	40	CS_1000_40			9,	, 0	
1000	50	CS_1000_50					
	60	CS_1000_60					
	70	CS_1000_70					
1100	50	CS_1100_50					
	60	CS_1100_60					
	70	CS_1100_70					

3.3. Caracterización microestructural

3.3.1. Difracción de Rayos X

La XRD es una técnica utilizada para la caracterización microestructural de los materiales. Nos permitió identificar las fases cristalinas presentes, así como la modificación de la estructura

cristalina que pudieran darse como resultado de la interacción de las partículas con el sustrato. Se empleó un difractómetro de rayos X (Philips PW3040/00 X`pert MPD/MRD). Se analizó la superficie los recubrimientos y los polvos de partida utilizados. Para la adquisición de los patrones de difracción se empleó radiación Cu (K α) con longitud de onda, λ = 1.54 Å, realizándose un barrido de 10 – 115º. Los difractogramas adquiridos se indexaron utilizando la base de datos del "International Center for Difracction Data" (ICDD), mediante el programa de análisis WebPDF-4+.

3.3.2. Preparación metalográfica

Para analizar los recubrimientos por OM y SEM, se prepararon secciones transversales y cenitales de los recubrimientos depositados para cada condición de proyección, según la norma ASTM E3-95. Se empleó una microcortadora de precisión Buehler Isomet 5000 para realizar el corte del material. Las secciones transversales y cenitales se embutieron en caliente (180°C) con resina fenólica conductora "Duroplast" en una prensa automática Buehler Simplimet 1000. El proceso de desbaste y pulido se llevó a cabo con una pulidora Buehler Ecomet 250. En primer lugar, se procedió a un proceso de desbaste húmedo con lijas de SiC de distinta granulometría según la sucesión 320 grit – 600 grit – 1200 grit. Seguidamente se realizó un proceso de pulido, esta etapa se llevó a cabo mediante suspensiones de diamante de 9 μ m – 6 μ m – 3 μ m – 1 μ m, disminuyendo la velocidad de rotación de los paños de pulido y aumentando el tiempo de exposición en la transición de los distintos paños de pulido.

Para analizar la microestructura del recubrimiento, se empleó un ataque con reactivo acético de gliceregia (30 mL HCl, 20 mL CH_3 -COOH, 10 mL HNO_3 y 4 gotas de glicerol) durante 30 segundos.

3.3.3. Microscopia óptica

Para determinar la medida de los espesores y el grado de defectos presentes en los distintos recubrimientos se empleó el microscopio óptico Motic BA310 Met-T (Motic, Xiamen, China) equipado con una cámara digital Moticam 3.0 MP. Para ello se tomaron imágenes en varias zonas de la muestra, tratando de abarcar todo el recubrimiento. Posteriormente, estas imágenes se analizaron a través del programa de análisis de imagen Motic Images Advanced 3.2. La medida del espesor se determinó a través de un mínimo de 10 imágenes, obteniéndose el espesor como el promedio de todas las medidas. De igual forma, se procedió al análisis de porosidad, determinada a partir de la superficie ocupada por los poros respecto a la superficie total del recubrimiento, para cada zona en cuestión.

3.3.4. Microscopia electrónica de barrido

El estudio de la microestructura, incluyendo morfología y composición de los recubrimientos, se realizó con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S3400N (Hitachi, Tokio, Japón), equipado con un detector de microanálisis EDX Brucker XFlash 5010 (Brucker). Para analizar la composición de los materiales se obtuvieron imágenes en condiciones de alto vacío con detectores de electrones secundarios ("secondary electron", SE) y electrones dispersados ("backscattered electron", BSE).

El análisis de la microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió identificar la morfología de las partículas tras el proceso de proyección térmica, así como determinar posibles mecanismos de degradación mecánica durante los ensayos de erosión y rayado. Para ello se adquirieron imágenes de las superficies erosionadas y surcos de rayado.

3.4. Caracterización mecánica

3.4.1. Ensayos de indentación instrumentada

El ensayo de indentación instrumentada consiste en aplicar una fuerza determinada a un indentador con propiedades conocidas que se pone en contacto con la superficie del material que se pretende caracterizar. La relación entre la fuerza aplicada y la huella producida en la superficie es función de las propiedades del material ensayado y se utiliza como medida de su comportamiento. En un ensayo de indentación instrumentada se registra de manera continua y simultánea la fuerza aplicada y el desplazamiento del indentador en el interior del material. A partir de este registro fuerza-penetración pueden extraerse propiedades como la dureza (H) y el módulo elástico (E). Para un material elástico las ramas de carga y descarga deberán coincidir, por el contrario, todo material que experimente deformación plástica, por muy leve que sea, se caracteriza porque las ramas de carga y descarga siguen caminos diferentes. La Figura 3.3 muestra el esquema de una curva típica fuerza-desplazamiento para un ensayo de indentación sobre un material elasto-plástico. La carga P hace referencia a la fuerza aplicada a través del indentador y h es el desplazamiento relativo a la superficie inicial sin deformar.

En el proceso de carga se asume un comportamiento elástico-plástico que da lugar a una huella permanente. Sin embargo, en la rama de descarga el comportamiento es elástico asociado a la recuperación del material. Existen cuatro parámetros básicos de las curvas fuerzadesplazamiento que son: la carga máxima aplicada, $P_{máx}$, el desplazamiento máximo, $h_{máx}$, la

rigidez de contacto S, definida como la pendiente de la rama de descarga medida en el punto de carga máxima, y h_f, profundidad residual [203].

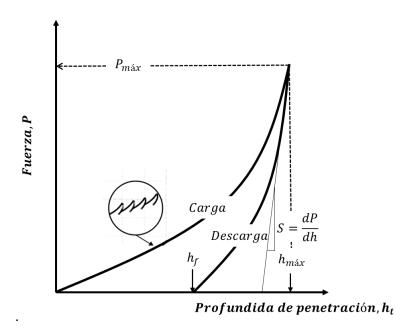


Figura 3.3 Curva fuerza-desplazamiento para un ensayo de indentación, identificación de los parámetros más importantes.

El procedimiento más extendido para analizar los datos de nanoindentación es el propuesto por Oliver y Phar [203] en 1992. Estos investigadores se basaron en el método expuesto por Donner y Nix [204], quienes determinaron el tamaño de área de contacto a partir de la rama de descarga para un indentador plano. Donner et al. [204] consideraron que el área de contacto permanecía constante cuando el indentador se retiraba. Esta aproximación no es válida para indentadores como la punta de diamante Berkovich, puesto que la descarga presenta cierta curvatura. El método descrito por Oliver y Phar [203] sugiere que el proceso que ocurre en la rama de descarga es puramente elástico y que la punta Berkovich puede considerarse como un indentador cónico con un semi-ángulo de ϕ = 70,3°.El desplazamiento del último punto de contacto, h_s , puede describirse a partir de los modelos de indentación de un semi-espacio plano elástico mediante indentadores rígidos de geometría simple. Estos modelos definen h_s a partir de parámetros que se pueden extraer de las curvas fuerza-desplazamiento:

$$h_{S} = \in \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \tag{3.1}$$

Donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador, $P_{m\acute{a}x}$ es la fuerza máxima del ensayo de indentación y S es la rigidez de contacto. En el caso de tener un indentador cónico ε =0,72 siendo ε =0,75 para un paraboloide de revolución y ε =1 para el caso de indentador plano. Los estudios experimentales, realizados sobre las curvas de descarga utilizando punta Berkovich, mostraron que el comportamiento de esta punta se asemejaba al de un paraboloide de revolución, por lo que su valor correspondía a 0,75 [203].

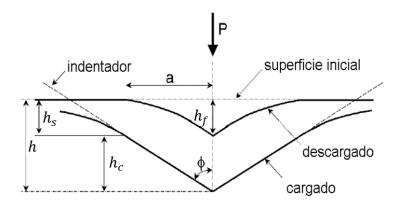


Figura 3.4 Identificación de los parámetros significativos de la geometría de contacto para el proceso de descarga.

El modelo de Oliver y Phar [203] determina la profundidad de contacto h_c entre el indentador y el material a través de la pendiente de la curva de descarga S. La profundidad de contacto se puede visualizar en la Figura 3.4, y se define como la distancia entre la máxima penetración del indentador y el último punto de contacto entre la superficie de la muestra indentada y el indentador, en el instante de aplicación de la carga máxima.

La profundidad de contacto entre el indentador y el material viene definida porla siguiente ecuación:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \in \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \tag{3.2}$$

La dureza puede determinarse como el cociente entre la carga máxima y el área de contacto proyectada:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_c} \tag{3.3}$$

El área de contacto, A_c , puede determinarse a partir de h_c . Para el caso de un indentador Berkovich ideal viene dada por:

$$A_c = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 65,27^\circ = 24,5 h_c^2$$
 (3.4)

De esta manera, para el caso de un indentador Berkovich, la dureza puede definirse como [205]:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{24,5 \ h_c^2} \tag{3.5}$$

La ecuación (3.4) asume una geometría ideal del indentador Berkovich. Lograr esta condición es imposible, por lo que se realizará una corrección del área para el indentador con geometría no ideal. El área real, se obtendrá a través de un procedimiento de calibración sobre un material en el que son conocidas sus constantes elásticas. Se procederá a realizar indentaciones con diferentes cargas y profundidades de contacto sobre un material patrón, para obtener los parámetros A_c y h_c .

El módulo elástico del material se puede determinar a través de la relación que existe entre el área de contacto y la rigidez de contacto:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A_c} \tag{3.6}$$

donde β es un parámetro adimensional que está relacionado con las desviaciones de rigidez como consecuencia de la falta de simetría axial para indentadores piramidales. Este parámetro es de 1,034 para el caso de un indentador Berkovich. E_{eff} representa un módulo elástico efectivo que considera que los desplazamientos elásticos se producen tanto en el indentador como en la muestra. Es por ello, por lo que este módulo se define a través del coeficiente de Poisson, v, y el módulo elástico del material, E, y, por otro lado, el coeficiente de Poisson del indentador v_i y su módulo elástico, E_i , mediante la ecuación (3.7(3.7).

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i} \tag{3.7}$$

Como se ha visto previamente, la determinación del módulo elástico y de la dureza supone la medida de la rigidez de contacto, S, a carga máxima. Existe una técnica basada en la

medida continua de la rigidez ("Continuous stiffness measurement", CSM) que consiste en la aplicación de una fuerza armónica que se superpone a la carga ascendente nominal (figura 3.4). En cada una de las pequeñas descargas se determina la rigidez del contacto y, a partir de ella, el módulo de elasticidad, E, y la dureza, H. Esta técnica permite determinar la evolución de ambas propiedades con la profundidad de indentación [206].

La técnica de CSM ha revelado una variación de la dureza con el tamaño de la indentación en el caso de materiales elasto-plásticos. Es un fenómeno que consiste en la disminución de la dureza con el aumento de la profundidad de penetración, o alternativamente, un aumento de la dureza para profundidades pequeñas [208,209].. En la Figura 3.6 se muestran dos curvas representativas de la evolución de la dureza con la profundidad de penetración para el acero al carbono S355J2 y el acero inoxidable SS316L. Este fenómeno ha sido previamente estudiado por diferentes investigadores. De todos ellos destaca el realizado por Nix y Gao [209]. En este trabajo, estos autores achacan este comportamiento a la generación de dislocaciones sobre el material indentado durante el proceso de aplicación de la carga. En su trabajo, proponen un modelo que permite obtener un valor de dureza asintótica, no afectada por la presencia de dislocaciones y que podría asemejarse al valor de dureza que se obtendría de una indentación a escala macroscópica.. A continuación, se describirá la metodología de Nix y Gao [206] con la finalidad de determinar la dureza asintótica del material, que representa la verdadera dureza de indentación.

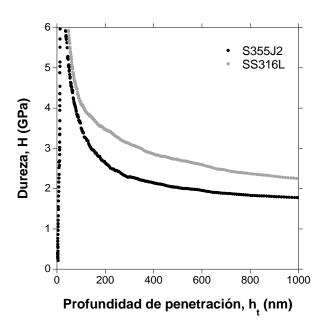


Figura 3.5 Dependencia de la dureza con el desplazamiento para los materiales másicos.

El estudio desarrollado por Nix et al. [206] se fundamenta en el modelo simple de dislocaciones geométricamente necesarias. Este modelo considera ensayos de indentación con punta cónica como se observa en la Figura 3.6. Para simplificar el problema a estudiar, asumen que dicha indentación se acomoda sobre bucles circulares de dislocaciones geométricamente necesarias con un vector de Burgers (b) normal al plano de la superficie. A medida que el indentador entra en contacto con la superficie, las dislocaciones geométricamente necesarias permiten acomodar el cambio de forma permanente en la superficie. También se forman otro tipo de dislocaciones que fueron determinadas por Asbhy et al. [207] y que se denominan dislocaciones almacenadas estadísticamente que también contribuyen a la resistencia a la deformación. Estas últimas controlan el índice de endurecimiento del material cuando su densidad excede la de las geométricamente necesarias.

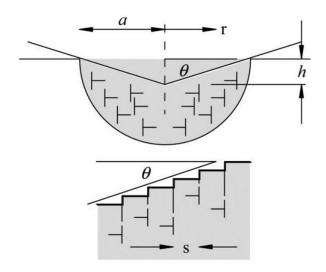


Figura 3.6 Dislocaciones geométricamente necesarias a través de un indentador de punta cónica. Las dislocaciones que se originan pueden describirse como bucles circulares.

La aplicación del método de Nix y Gao permite definir la dureza asintótica del material. Para ello el ángulo θ entre la superficie del indentador cónico y el plano de la superficie puede escribirse en función del radio de contacto, a, la profundidad de penetración del indentador, h, mediante la expresión 3.8:

$$\tan\theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s} \tag{3.8}$$

de donde s representa el espacio entre los pasos de deslizamiento individuales como se muestra en la Figura 3.6. Si λ es la longitud del bucle de la dislocación generada, dicha longitud

se puede relacionar con la profundidad de penetración y el radio de contacto a través del vector de Burgers (b):

$$\lambda = \int_0^a \frac{h}{ba} 2\pi r \, dr = \frac{\pi ha}{b} \tag{3.9}$$

En el cálculo de la densidad de dislocaciones geométricamente necesarias se puede admitir que los bucles son hemisféricos con un volumen, V, definido por el contacto de radio a:

$$V = \frac{2}{3}\pi a^3 \tag{3.10}$$

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta \tag{3.11}$$

La ecuación (3.11) mostraría la densidad de dislocaciones geométricamente necesarias a partir de las ecuaciones (3.9) y (3.10).

A través de la relación de Taylor [208] se pueden estimar las tensiones tangenciales, como consecuencia del proceso de indentación, las cuales será proporcionales a la raíz cuadrada de la densidad de dislocaciones generadas:

$$\tau = \alpha_{NixGao} \mu b \sqrt{\rho_G + \rho_S} \tag{3.12}$$

Definiéndose ρ_G como la densidad de dislocaciones geométricamente necesarias, ρ_S la densidad de dislocaciones almacenadas estadísticamente, μ representa el módulo tangente, ρ_S es el vector de Burgers y ρ_S es una constante que vale 0,5 para todo el análisis a desarrollar. Aplicando el factor de ρ_S de Von Mises a la tensión tangencial y el factor 3 de Tabor [209] para transformar la tensión en dureza, se tienen las siguientes relaciones:

$$\sigma = \sqrt{3} \tau \tag{3.13}$$

$$H = 3 \sigma \tag{3.14}$$

De esta manera y utilizando las ecuaciones (3.11) y (3.12), se puede definir la siguiente relación para la dureza medida mediante indentación, H:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \tag{3.15}$$

De donde, H₀, hace referencia a la dureza asintótica y se define:

$$H_0 = 3\sqrt{3} \,\alpha_{NixGao} \,\mu b \sqrt{\rho_S} \tag{3.16}$$

Por tanto, H_0 es la dureza debido a las dislocaciones almacenadas estadísticamente, en ausencia de las dislocaciones geométricamente necesarias.

Este método, propuesto por Nix y Gao se ha utilizado para determinar la dureza de los recubrimientos, así como del material másico y sustrato, tanto en el corte transversal como cenital.

En este trabajo, los ensayos de indentación instrumentada, se realizaron sobre las secciones transversales de las muestras. Para ello se utilizó un nanoindentador Agilent G200 usando como indentador una punta de diamante tipo Berkovich. En la Figura 3.7¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. se muestra un esquema geométrico del indentador utilizado. La punta de diamante Berkovich tiene un radio del orden de 50-100 nm y posee tres caras piramidales, una de ellas forma 65,3° respecto al eje vertical de indentación, presentando la misma función de área-profundidad que un indentador Vickers.

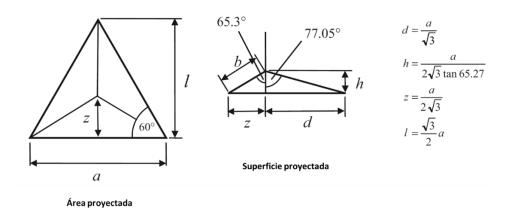


Figura 3.7 Esquema geométrico del indentador punta de diamante Berkovich [205].

Además, dichos ensayos se han realizado con el método de medida continua de la rigidez fijando una amplitud de oscilación del desplazamiento de 2 nm y una frecuencia de 35 Hz. La función del área de contacto se calibró mediante ensayos sobre el material másico de acero

inoxidable e imponiendo un módulo elástico de 190 GPa y un coeficiente de Poisson de 0,3 (SS316L, E = 190GPa). Sobre los recubrimientos se realizaron matrices de 10x10 indentaciones, con una distancia entre huellas de indentación de 50 μ m y una profundidad de penetración de 1000 nm.

3.4.2. Indentación con punta esférica. Curvas tensióndeformación.

El comportamiento elástico-plástico incluyendo el índice de endurecimiento se obtuvieron a partir del análisis de las curvas tensión-deformación, obtenidas bajo el contacto de un indentador esférico con la superficie objeto de estudio.

Al contrario de lo que ocurre con los indentadores piramidales, los indentadores esféricos inducen en el material indentado una deformación que aumenta con la profundidad de penetración. Por consiguiente, este tipo de indentadores resultan ser ideales para poder estimar la curva tensión-deformación de un recubrimiento mediante la técnica de indentación instrumentada.

Las teorías de indentación se basan en el modelo propuesto por Hertz [210] determinado para el contacto sin fricción entre dos sólidos elásticos isotrópicos. La teoría elástica de Hertz para una indentación esférica permite establecer una relación entre la fuerza de indentación, P, y el desplazamiento elástico, h_e, a través de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} R_i^{1/2} h_e^{3/2} \tag{3.17}$$

donde R_i representa el radio del indentador.

Sin embargo, cuando el proceso de indentación se realiza sobre un material elásto-plástico, se observa una respuesta elástica inicial a bajas cargas seguida de deformaciones elasto-plásticas. Al alcanzar la carga máxima, $P_{máx}$, la profundidad de penetración del indentador respecto de la superficie libre del material indentado es $h_{máx}$. Si en este punto la muestra se descarga, se obtiene una huella residual de profundidad h_f . Si la carga $P_{máx}$ se vuelve a aplicar sobre la misma posición anterior, el proceso de recarga es elástico a lo largo toda la distancia y, por tanto, cumple la ecuación de Hertz:

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} R_{eff}^{1/2} h_e^{3/2}, a = \sqrt{R_{eff} h_e}$$
 (3.18)

Donde a es el radio de contacto, P es la carga de indentación y h_e la profundidad de indentación elástica (Figura 3.8), y E_{eff} es el módulo elástico efectivo. Hay que resaltar que, puesto que el proceso de descarga se realiza tras haber deformado permanentemente la superficie inicial, el contacto ya no es entre esfera y plano, sino entre esfera y plano deformado. Por ello, en la ecuación (3.18), R_{eff} es un radio de curvatura compuesto entre el radio de la impresión residual R y el radio del indentador Ri. Las expresiones asociadas a R_{eff} y E_{eff} vienen dadas por la ecuación (3.19), donde E y R son el módulo elástico y radio del indentador, respectivamente.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i} , \qquad \frac{1}{R_{eff}} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R}$$
 (3.19)

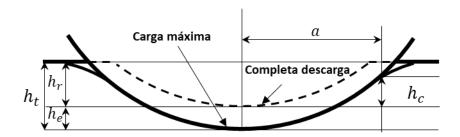


Figura 3.8 Esquema de la indentación esférica.

A partir de este modelo, se puede expresar el módulo elástico efectivo en función del radio de contacto, a, y de la rigidez de contacto, S:

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} = \frac{S}{2a} \tag{3.20}$$

$$A_c = \pi a^2 \tag{3.21}$$

El radio de contacto se obtiene utilizando la geometría del indentador esférico como:

$$a = \sqrt{2h_cR_i - h_c^2} \tag{3.22}$$

$$h_c = h_t - \frac{3P}{4S} \tag{3.23}$$

donde S representa rigidez de contacto, obtenida a través de la pendiente de la rama de descarga en la carga máxima de indentación P, A_c es el área de contacto proyectada, h_c es la distancia desde el círculo de contacto hasta la profundidad máxima de penetración y, h_t , es la profundidad de penetración total en la carga máxima.

Esta teoría de Hertz permite establecer una relación lineal entre la tensión de indentación y la deformación de indentación definida como:

$$\sigma_{ind} = \frac{4 E^*}{3\pi} \varepsilon_{ind}$$
, siendo $\sigma_{ind} = \frac{P}{\pi a^2}$, $\varepsilon_{ind} = \frac{a}{R_{eff}} = \frac{h_e}{2,4 a}$ (3.24)

La principal limitación de la medida de la deformación de indentación según la ecuación (3.24), es que se limita a indentaciones puramente elásticas. Por ello, Pathak et al. [211] propusieron una alternativa para definir la tensión y deformación para el caso de indentaciones sobre materiales elasto-plásticos. Según estos autores, la teoría de Herz [210] para una indentación elástica podría transformarse en:

$$\sigma_{ind} = \frac{P}{\pi \ a^2} \tag{3.25}$$

$$\varepsilon_{ind} = \frac{h_t}{2.4 \, a} \tag{3.26}$$

Los ensayos experimentales se realizaron con el equipo nanoindentador G200 (Agilent, USA) mediante el uso de dos puntas esféricas de diámetros, $5~\mu m$ y $500~\mu m$. El módulo de CSM se utilizó para llevar a cabo el análisis del ensayo definiendo ciclos de carga y descarga con una frecuencia de 35~Hz con una penetración de 2~nm.

3.4.3. Ensayos de adherencia

Para determinar la adherencia del recubrimiento se empleó un equipo de adhesión (Positest AT-A Adhesion Tester, DeFelsko, Corporation, NY, USA), de acuerdo con la norma ASTM D4541.

Se emplearon sufrideras circulares con un diámetro de 10 mm, la cual que se pegaron al recubrimiento con un adhesivo (Araldite AV 170 GB) con una resistencia de adhesión de 76 \pm 7 MPa, en este caso la medida obtenida representará un límite inferior de la adherencia. La fuerza

se aplica perpendicularmente a la superficie del recubrimiento con la finalidad de arrancar la sufridera y recubrimiento del sustrato. La presión a la cual se desprende el recubrimiento y el tipo de fallo que se produce nos permite obtener información acerca de la adherencia del recubrimiento. La medida obtenida proporciona una medida de la adhesión del recubrimiento.

3.5. Caracterización tribológica

Las estructuras metálicas se encuentran expuestas a condiciones meteorológicas, que causan diversos fenómenos de degradación sobre las superficies siendo uno de estos la erosión [212]. En este sentido, la caracterización tribológica pretende detectar los mecanismos de degradación que surgen en estas estructuras metálicas. El presente objetivo se llevará a cabo a escala microscópica mediante ensayos de rayado, y a escala macroscópica a través de ensayos de erosión por chorro de partículas.

3.5.1. Ensayos de rayado

Los ensayos de rayado permiten determinar el comportamiento local frente al desgaste a escala microscópica. El estudio experimental se fundamenta en el método descrito por Verdi et al. [213]. Se empleó un nanoindentador Agilent G200 con una punta Berkovich de radio 50 nm, el ensayo se realiza utilizando como frente la cara del indentador. Inicialmente, se realiza un ensayo preliminar sobre el material masivo para determinar las condiciones de rayado. Se utilizaron fuerzas de 20 mN, 30 mN y 40 mN; así como velocidades de rayado de 10 μ m/s, 20 μ m/s y 40 μ m/s. Finalmente, tras el análisis de este estudio preliminar se concluye que la carga a aplicar será de 30 mN y una velocidad de 10 μ m/s. Para cada muestra se realizaron 5 ensayos de rayado con una longitud de 300 μ m y una distancia de separación de 60 μ m entre ellos (Figura 3.9).

En este método se puede distinguir cuatro etapas como se observa en la Figura 3.9a:

- Perfil inicial: la punta del indentador mapea la superficie de la muestra con una carga ligera de 50 μN. El objetivo es la adquisición de la topografía inicial z_0 de la muestra antes de que se produzca el proceso de rayado.
- Perfil de desgaste: en esta etapa el indentandor aplica una fuerza normal constante F_N
 hasta alcanzar la longitud de rayado L. El equipo de indentación elabora un registro del
 surco generado z₅ en función de la distancia de rayado.

- *Perfil residual*: finalizado el proceso de rayado el indentador vuelve a su posición inicial con una carga ligera de 50 μ N registrándose el perfil residual z_r respecto de la distancia de rayado, habiéndose producido la recuperación elástica del material.
- *Perfil transversal*: la topografía del surco residual transversal se ha sido medido aplicando una carga ligera de 50 μ N. Esta etapa se realiza en dirección perpendicular a la dirección de rayado. En cada ensayo de rayado se ha efectuado un perfil transversal a una longitud de L/2.

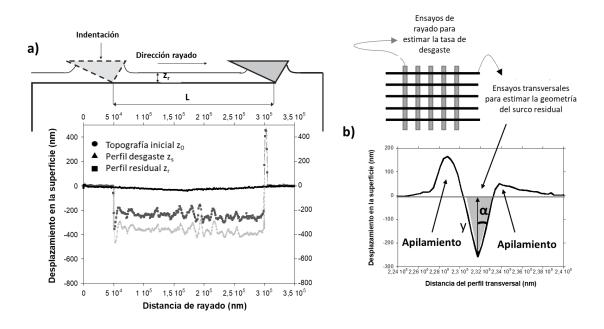


Figura 3.9 a) Perfil transversal del surco generado tras el proceso de rayado, b) Representación del perfil transversal del surco residual.

Además, se realizaron perfiles transversales adicionales para determinar las características geométricas del surco residual (Figura 3.9b). Estos ensayos se realizaron con una fuerza de 0.1 mN. Se dispusieron 5 ensayos transversales a una distancia de $60 \mu m$, con una longitud total de $350 \mu m$. En la representación del perfil transversal del surco residual se distinguen geometrías casi triangulares sobre la superficie libre del recubrimiento. El área triangular debajo de la superficie libre, resaltada en color gris en la Figura 3.9, representa el material desplazado por unidad de longitud de rayado. Esta zona se caracteriza por el semiángulo α , que es consecuencia del paso del indentador durante el proceso de rayado. Este área representa el material desplazado que, en cada instante, se incorpora al proceso de desgaste. Por lo tanto, la suma de estas áreas generadas a lo largo del rayado da el volumen total de material desplazado. Para el cálculo se considera únicamente la longitud del rayado cuyo perfil no se ve afectado por los defectos (porosidad o falta de continuidad del material).

Luego, el volumen del surco residual por unidad de distancia de rayado, V_r , se calculó utilizando la ecuación (3.27).

$$v_r = \int_0^L \tan \alpha \, y^2 dx \tag{3.27}$$

Determinado el volumen residual, se puede calcular la tasa de desgaste a través de la ecuación de Archard's [11]:

$$k = \frac{v_r}{F_N L} \tag{3.28}$$

3.5.2. Erosión por chorro de partículas

En las infraestructuras civiles se producen fenómenos de desgaste como consecuencia del impacto de partículas en suspensión sobre las superficies. Este mecanismo de degradación se denomina erosión. El daño ocasionado sobre la superficie de la muestra dependerá de diversas variables del sistema. En referencia al material abrasivo los parámetros serán la geometría y el tamaño de las partículas, su velocidad, el ángulo de impacto y el flujo de partículas. Por otro lado, dependerá de propiedades mecánicas de la muestra como la densidad y dureza.

El mecanismo de erosión en los materiales metálicos dúctiles está dominado por la deformación plástica. El objetivo será definir un modelo que permita describir dicho mecanismo de degradación, determinando el volumen de material eliminado y teniendo en cuenta los parámetros mencionados.

Para describir el mecanismo de erosión, inicialmente se analizará el impacto de una partícula rígida sobre una superficie [41] (Figura 3.10). Este estudio parte de la suposición de que la partícula no se deforma y que el problema es cuasi-estático, es decir, que se desprecian los efectos dinámicos. El impacto de la partícula está definida por la fuerza de contacto que ejerce la partícula sobre la superficie. Transcurrido el contacto inicial de la partícula, , ésta penetra en la superficie una distancia x generando un área de contacto A(x), definida por la geometría de la partícula. La colisión de las partículas provoca la deformación plástica de la superficie, induciendo una presión media en el área de contacto que coincide con la dureza, H.

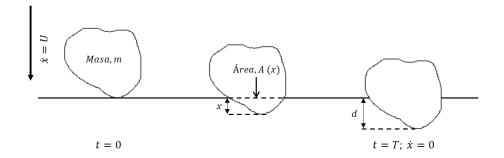


Figura 3.10 Impacto de una partícula rígida sobre una superficie plana con un ángulo de incidencia normal [41].

La fuerza que se opone a la deformación plástica y que actúa sobre el área de contacto se iguala a la fuerza obtenida por la ecuación de movimiento de la partícula de masa m:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -HA(x) (3.29)$$

La partícula finalmente habrá penetrado una distancia d, siendo V el volumen final de indentación. El trabajo de la fuerza que se opone es igual a la variación de la energía cinética de la partícula, que se mueve con una velocidad inicial v:

$$\int_0^d H A(x) dx = \frac{1}{2} m v^2 \tag{3.30}$$

A partir de la igualdad (3.30) y considerando la dureza constante, es posible obtener una expresión para el volumen final de material desplazado:

$$V = \frac{m v^2}{2H} \tag{3.31}$$

Durante el proceso de penetración, el material desplazado puede eliminarse o puede depositarse alrededor de la indentación en forma de apilamiento o hundimiento. Por consiguiente, solo una fracción, K, del material desplazado se elimina de forma efectiva. De este modo, la masa de material eliminado resulta:

masa de material eliminado =
$$K \rho \frac{m v^2}{2H}$$
 (3.32)

Siendo ρ la densidad del material y m la masa de partículas incidentes sobre la superficie en el proceso de erosión.

En la Figura 3.11 se representa la relación entre masa perdida de material y la masa incidente de partículas en un ensayo característico de erosión. Como se puede apreciar en dicha figura, la cantidad de partículas incidentes sobre la muestra es proporcional a la masa de material eliminado. Dependiendo de los materiales, las partículas erosivas pueden quedar embebidas en el inicio del proceso de erosión, lo que hace que se genere una ganancia de masa sobre el material erosionado. Este fenómeno se representa en la parte inicial de curva (b) representada en la Figura 3.11 (b). Los materiales dúctiles, como los estudiados en este trabajo, tienen un comportamiento lineal sin apreciarse este inicio de embutición de partículas [41].

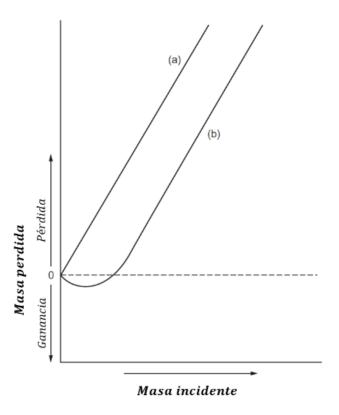


Figura 3.11 Dependencia de la pérdida de masa en la superficie frente a la masa total de partículas abrasivas que se producen en el impacto[41]. a) Relación proporcional entre la masa pérdida de partículas y partículas incidentes. b) Fenómeno de acumulación de partículas incidentes en la superficie del material erosionado.

La relación entre la masa pérdida por la muestra y la masa incidente de partículas abrasivas, permite definir la tasa de erosión, T_{erosión}:

$$T_{erosión} = \frac{Masa\ de\ material\ eliminado}{Masa\ de\ partículas\ incidentes\ en\ la\ superficie}$$
 (3.33)

$$T_{erosión} = K \rho \frac{v^2}{2H} \tag{3.34}$$

El modelo de erosión definido en la ecuación (3.34) refleja únicamente algunos de los factores que controlan el fenómeno de erosión. Aunque no se tiene en cuenta la dependencia la geometría de las partículas cuando estas impactan sobre la superficie, la orientación de las partículas o el ángulo de impacto. De hecho, en el caso de los materiales dúctiles la masa perdida depende en gran medida del ángulo de impacto, alcanzándose un valor máximo para un ángulo θ en torno a 20° - 30° como se observa en la Figura 3.12.

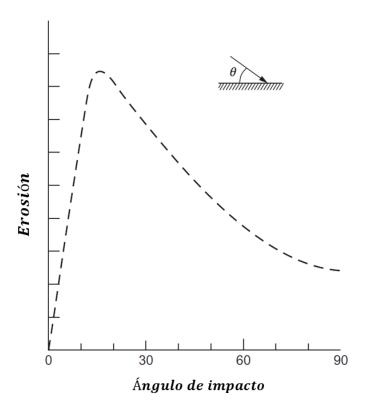


Figura 3.12 Dependencia de la tasa de erosión frente al ángulo de impacto para materiales dúctiles[64].

En el caso particular de los metales, el estudio del impacto de las partículas con un ángulo de 30° muestra el resultado de tres tipos de daño:

- **"Ploughing"**: es el resultado del impacto de partículas redondeadas que al colisionar con la superficie generan desplazamientos de material hacia los lados.
- **Corte I:** debido a una partícula angular que rueda hacia delante durante el contacto, originando levantamiento del material en el borde de la indentación.
- **Corte II:** fruto del impacto de la partícula angular rodando hacia atrás en el proceso de erosión, arrancando el material.

Finnie et al. [54] estudiaron la dependencia de la velocidad de las partículas durante el proceso de erosión proponiendo la siguiente expresión para la tasa de erosión:

$$T_{erosión} = K_1 \rho \frac{v^n}{H} f(\theta)$$
 (3.35)

K depende de la geometría de la partícula y de la fracción de partículas que actúan provocando un daño de corte sobre el material. El término $f(\theta)$ representa la dependencia del proceso de erosión con el ángulo de incidencia que se muestra en la Figura 3.12 y n es el exponente de velocidad que varía entre 2 y 2,5 dependiendo del ángulo de impacto θ .

Este modelo predice el proceso de erosión para bajos valores del ángulo de impacto, donde predomina el efecto de corte. Hutchings et al. [215] analizaron el caso del impacto de partículas esféricas a incidencia normal. Al no estar dominado por corte, se asumió que el mecanismo de erosión, estaba controlado por una deformación plástica crítica. De esta forma, Hutchings et al. propusieron una nueva expresión para la tasa de erosión que viene dada, por:

$$T_{erosión} = \frac{K_2 \rho \sigma^{1/2} v^3}{\varepsilon_c^2 H^{3/2}}$$
 (3.36)

Donde σ es la densidad de las partículas abrasivas y ϵ_c es la deformación crítica.

Este fenómeno se ha reproducido en el laboratorio utilizando un equipo de erosión MTDA fabricado por Microtest, utilizando como material abrasivo partículas de alúmina (Figura 3.13),. Las partículas de alúmina tienen un diámetro de 50 µm y geometría multiangular. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, de acuerdo con la norma ASTM G76 [216]. Las partículas de alúmina, almacenadas en un recipiente cilíndrico, se aceleraron mediante una corriente de aire a presión en dirección a la boquilla de salida. La distancia entre la boquilla y la muestra fue de 10 mm y la presión utilizada para efectuar los ensayos de 3 bar. Los tiempos de ensayo fueron 10, 15, 20, 25 y 30 minutos. Se desarrollaron ensayos de erosión a incidencia normal e incidencia angular de 60°, de esta forma se pudo observar el efecto del ángulo sobre los mecanismos de desgaste activados en el proceso de erosión.

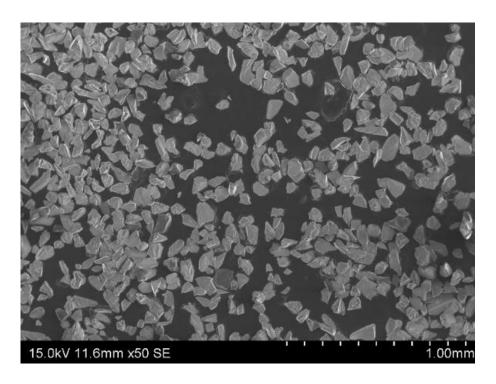


Figura 3.13 Imágenes de SE tomadas con el SEM de las partículas de alúmina impactadas sobre el recubrimiento.

La limpieza de las muestras se llevó a cabo a través de un baño de ultrasonidos sumergiendo la muestra en acetona durante 5 minutos. El ensayo experimental se realizó introduciendo la muestra en una bolsa cerrada herméticamente, con la finalidad de determinar el flujo de partículas. La pesada de la muestra se realiza antes y después del ensayo de erosión en una balanza Metler-Toledo con una precisión de 10⁻⁵ g, determinándose el material eliminado del proceso de erosión mediante la diferencia de pesada.

La tasa de erosión T_{erosión} se obtuvo de forma experimental mediante la representación de la masa pérdida frente a la masa incidente de partículas, la tasa de erosión será la pendiente de la recta de ajuste lineal.

3.5.2.1. Medida de la velocidad de partículas

El proceso de erosión está influenciado por diversos parámetros, como se ha visto anteriormente, uno de ellos es la velocidad de las partículas. Este parámetro está afectado por la geometría y orientación de las partículas, y principalmente por la presión del gas portador cuya finalidad es acelerar las partículas para generar su impacto sobre la superficie.

La velocidad de las partículas se midió siguiendo el método desarrollado por Tortuero et al. [68] a través de una cámara FASTCAM SA-X2 tipo 1000K-M2 (Photon USA Inc., San Diego, CA, EE. UU.) a 100000 fps (320x128 pixeles). Con la finalidad de amplificar el flujo de partículas se

utilizó un objetivo macro Sigma 105 mm f / 2,8 (relación de reproducción de 1: 1.5, Sigma Corporation, Kabushiki Gaisha Shiguma, Japón). El esquema experimental desarrollado en este trabajo se puede observar en la Figura 3.14. La luz blanca es escogida para iluminar el haz de partículas. Como se puede apreciar en la Figura 3.14 la cámara se coloca en el lado opuesto a una cierta distancia, de esta forma la imagen del flujo de partículas se enfoca cuando la lente está completamente extendida, siendo la distancia de enfoque macro 1:1. La interacción de la luz con las partículas genera una imagen en la cámara que permite visualizar las partículas, aplicando un contraste y brillo apropiados. Se elabora una selección de diferentes fotogramas por segundo hasta obtener imágenes claras de partículas individuales. A partir de la distancia recorrida por estas partículas en dos fotogramas consecutivos, y el tiempo transcurrido entre ambos, es posible estimar la velocidad media de las partículas durante el proceso de erosión. Solo se seleccionaron partículas que se movían en la misma dirección en dos fotogramas consecutivos para determinar esta velocidad.

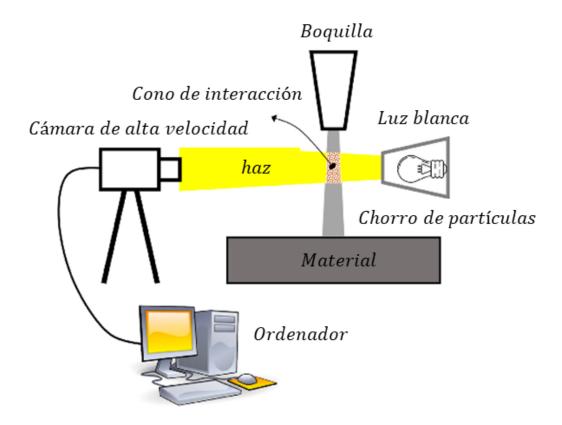


Figura 3.14 Montaje experimental para medir la velocidad de las partículas de erosión [68].

3.6. Simulación del proceso de erosión por chorro de partículas

Es importante predecir el daño por erosión causado por el impacto de partículas sólidas para evaluar la vida útil en servicio de la estructura metálica, teniendo en cuenta la dureza del material una de las propiedades mecánicas más representativa. Además, este fenómeno de erosión depende de una serie de parámetros que afectan a como se desarrolla la erosión. Estas variables son: el ángulo de impacto, la velocidad, la forma y las propiedades de las partículas. Generalmente, tanto las propiedades del material como el ángulo de impacto de las partículas influyen en la proporción del material eliminado por corte o por deformación plástica. En este sentido, el modelo propuesto se pretende alimentar de las propiedades mecánicas obtenidas de acuerdo con los ensayos experimentales que se han desarrollado. Este modelo de simulación del proceso de erosión pretende reproducir el ensayo experimental, se simula a través de un análisis explícito en 3D mediante el programa ANSYS/LS-DYNA, siendo el objetivo principal del estudio la determinación de la deformación crítica que aparece en la ecuación (3.36) propuesta por Hutchings [215]. Definida la deformación crítica para el material, se obtendrá la función f(θ) que expresa la dependencia del comportamiento frente a erosión dependiente del ángulo de impacto.

3.6.1. Construcción del modelo de simulación: elemento y mallado

En el proceso de erosión intervienen una gran cantidad de partículas que inciden sobre la superficie del material, simular esta gran cantidad de partículas sería inviable desde el punto de vista computacional. Por lo que se ha intentado simplificar el problema, reproduciendo la simulación de una única partícula que incide sobre la superficie.

Inicialmente se debe determinar el tamaño de elemento, por tanto, se realiza un análisis de sensibilidad. Para ello se simulará un cubo de lado 50 mm, que simulará la partícula abrasiva de alúmina. La partícula impacta sobre un paralelepípedo rectangular de dimensiones 200mm de largo, 80 mm de ancho y 50 mm de altura, que simulará el sustrato S355J2 con una deformación crítica de 0,15. Chen et al. [199] simularon mediante un modelo dinámico a microescala la influencia de la forma, el tamaño, la velocidad y el ángulo de impacto de partículas sobre el proceso de erosión. Para el impacto de una única partícula cuadrada realizaron la rotación de 0°, 20° y 45° respecto del eje z, obteniendo la mayor tasa de erosión el ángulo de rotación de 45°. Por tanto, para el análisis de sensibilidad se ha impuesto esta rotación, al ser a

priori la condición más agresiva. La simulación da como resultado la fracción de volumen erosionado con el tiempo. Esta fracción de volumen erosionado (FS) hace referencia a la cantidad de elementos que han alcanzado la deformación de fallo y, por tanto, han sido eliminados del volumen total. La Figura 3.15 muestra el FS para cada tamaño de elemento impuesto. En esta figura, se puede observar que la FS es sensible hasta un tamaño de elemento de 2, a partir del cual se alcanza un valor asintótico para el cual ya no hay efecto del tamaño de elemento en el valor de la FS por el impacto de una partícula. Por lo tanto, se escogió un tamaño de elemento de 2 para realizar la simulación. El número de elementos fue de 100 para la dimensión de longitud, 40 para la anchura y 25 para la altura.

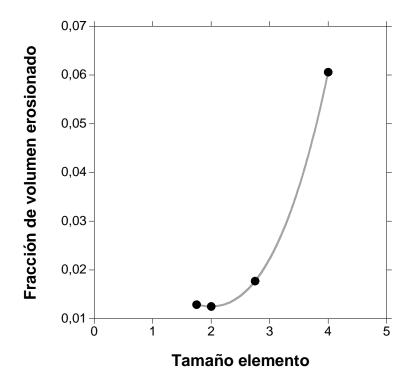


Figura 3.15 Análisis de sensibilidad para la determinación del tamaño de elemento.

Debido a que las partículas impactan con diferentes orientaciones sobre la superficie, inicialmente se analiza el impacto de una única partícula angular con diferentes rotaciones de la partícula respecto a los ejes x, y, z. Además, se realizan combinaciones entre los distintos ejes (Figura 3.16), suponiendo que dicha orientación de la partícula fuese preferente en el proceso de erosión. La finalidad de este proceso es analizar la influencia de la orientación de las partículas sobre la tasa de erosión para distintos ángulos de incidencia (30°, 45°, 60° y 90°), con la finalidad de obtener la evolución del proceso de erosión respecto del ángulo de impacto. En total se realizan unas 36 simulaciones. La misma simulación se realiza con una partícula esférica de 50 mm de diámetro para analizar si existe algún comportamiento similar con el conjunto de

simulaciones realizadas con partícula angular con diferentes orientaciones, con la finalidad de simplificar el proceso de erosión.

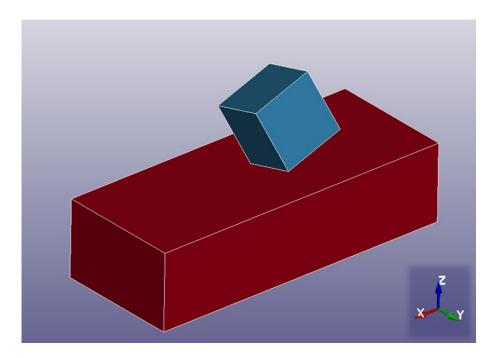


Figura 3.16 Representación esquemática de la simulación del impacto de una partícula angular en incidencia normal sobre el sustrato S355J2 para una orientación de 20° respecto del eje x e y.

El elemento empleado es un hexaedro cuadrático de ocho nodos, el cual presenta seis grados de libertad referentes a los desplazamientos de los ejes x, y, z; así como a las rotaciones de 78stos. Se ha escogido este tipo de elemento debido a su precisión para pequeñas deformaciones, aunque presenta tendencia al bloqueo volumétrico. Este bloque volumétrico se define como la rigidez excesiva de los elementos cuando el material está cerca de ser incomprensible, es decir, se aproxima a un Poisson igual a 0,5. La solución que proporciona el método de elementos finitos desestima enormemente los desplazamientos a medida que el coeficiente de Poisson aumenta, debido a que las funciones de interpolación de elementos finitos no pueden aproximarse de manera precisa a un campo de deformación que conserva el volumen. Estas funciones de interpolación pueden hacer que la deformación volumétrica desaparezca en algunos de los puntos del elemento. Para corregir este bloqueo volumétrico se emplean los modos de "Hourglass". Estos modos son distorsiones de elementos que tienen energía de deformación cero, y se aplican en elementos sólidos con un único punto de integración [217].

3.6.2. Modelo de material

Las partículas que se emplearon para realizar los ensayos experimentales de erosión eran de alúmina. Por consiguiente, se puede considerar que tiene un comportamiento de sólido rígido caracterizado por la densidad y el módulo de elasticidad. Las propiedades de las partículas se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Propiedades del material utilizadas para el modelo de simulación

Propiedades	Abrasivo	Muestra	
Material	Alúmina	SS316L	S355J2
Densidad (ρ)	3950	8000	7850
	kg/m³	kg/m³	kg/m³
Módulo de elasticidad (G)	340 GPa	181 GPa	210 GPa
Coeficiente de Poisson (v)	0,22	0,3	0,3

Por el contrario, el recubrimiento o material másico tiene un comportamiento elastoplástico, por tanto, el modelo de material utilizado en la simulación fue el de un modelo de plasticidad lineal (piece wise linear plasticity). En este modelo de material, las tensiones desviadoras deben satisfacer la función de plastificación dada por la ecuación 3.37. Además, este modelo tiene en cuenta los efectos de la velocidad de deformación y de daño [198]. La función de plastificación viene expresada por la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \frac{\sigma_y^2}{3} \le 0 \tag{3.37}$$

donde S_{ij} son las tensiones desviadoras y σ_y es el límite elástico que se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\rm y} = \beta (\sigma_0 + E_{\rm p} \, \varepsilon_{\rm eff}^{\rm p})$$
 (3.38)

donde E_p es el módulo tangente, σ_0 es el límite elástico inicial del material, ϵ_{eff}^p es la deformación plástica equivalente y β es el factor dependiente de la velocidad de deformación.

Si la función de plastificación se satisface, entonces, se aceptan las tensiones desviadoras. Si por el contrario esta función no se cumple, se calcula un incremento de deformación plástica siguiendo la ecuación (3.39).

$$\Delta \varepsilon_{\text{eff}}^{\text{p}} = \frac{\left(\frac{3}{2} S_{ij}^* S_{ij}^*\right)^{1/2} - \sigma_{\text{y}}}{3G + E_{\text{p}}}$$
(3.39)

Repitiéndose el proceso de forma iterativa hasta que se verifique la ecuación 3.37, obtenido así las tensiones desviadoras.

El modelo de fallo se define mediante una deformación plástica equivalente de fallo. Cuando la deformación plástica alcanza este valor, el elemento se elimina del cálculo. Por tanto, esta deformación plástica equivalente de fallo (ϵ_{eq}) coincide con la deformación crítica (ϵ_c) establecida en el modelo de erosión de Hutchings [218].

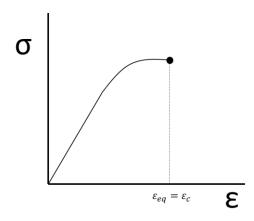


Figura 3.17 Representación gráfica del modelo de fallo a través de una curva tensión deformación.

3.6.3. Condiciones de contorno e iniciales

Las condiciones de contorno hacen referencia a las restricciones impuestas al modelo de simulación. En este sentido, la partícula es un sólido rígido que no tiene impedido los desplazamientos, así como las rotaciones. Sin embargo, el paralelepípedo tiene impedidos todos los desplazamientos y las rotaciones en los nodos situados en su contorno. Respecto, a las condiciones iniciales se fijó la velocidad de la partícula en 80 m/s de acuerdo con los ensayos experimentales y se definieron los vectores de velocidad respecto de los diferentes ángulos con el fin de obtener la influencia del ángulo de impacto sobre la FS.

3.6.4. Contacto partícula material

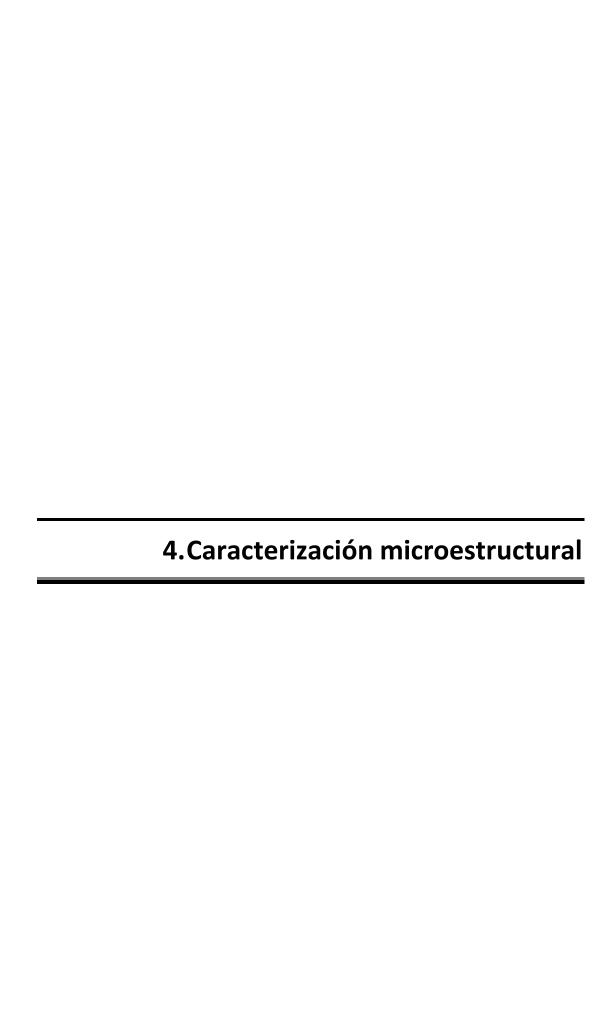
Para seleccionar el tipo de contacto entre la partícula y la superficie se deben cumplir una serie de requisitos. Por un lado, el contacto que se establezca debe permitir el contacto de la superficie de la partícula con la superficie del material. Y, por otro lado, el tipo de contacto debe permitir incluir una subrutina de daño o eliminación de los elementos de contacto según un determinado criterio basado en la deformación y/o tensión. Respecto al tiempo de simulación,

el valor que se fija debe permitir que se produzca la separación de la partícula y la superficie del material como consecuencia del impacto. Esto aseguraría que se ha impuesto un tiempo suficiente para que puedan eliminarse todos los elementos según el criterio de fallo impuesto.

3.6.5. Determinación de la deformación crítica

El principal objetivo de la simulación consiste en la determinación del valor de deformación crítica que definió Hutchings [215]. Por tanto, este valor de deformación de fallo supone una incógnita en nuestra simulación.

La resolución de esta incógnita se lleva a cabo mediante un proceso iterativo de comparación entre el coeficiente relativo experimental y el simulado para el proceso de erosión. Por un lado, el coeficiente relativo experimental se define como el cociente del volumen erosionado con incidencia angular (60°) respecto del ángulo de impacto de 90°, Por otro lado, se obtendrá el coeficiente relativo de la simulación, que se determinará como el cociente entre el FS para un ángulo de impacto de 60° respecto al de 90°. Por tanto, se irá ajustando el valor de deformación crítica hasta que ambos coeficientes relativos sean similares. Además, el ajuste de este parámetro permite obtener la evolución de la tasa de erosión respecto del ángulo de impacto. Por lo que finalmente, se han realizado en torno a 100 simulaciones siendo el tiempo de simulación para cada una de 45 minutos.



Este epígrafe muestra un análisis de las características microestructurales de los recubrimientos fabricados, así como de los materiales de partida. Se pretende estudiar la evolución microestructural de los recubrimientos de acuerdo con las distintas condiciones de proyección. La caracterización microestructural es de gran importancia al correlacionarse con el comportamiento de los materiales frente a los fenómenos de degradación.

El sustrato S355J2 empleado es un acero con bajo contenido de carbono al manganeso. La microestructura del S355J2 se compone de una matriz de ferrita (hierro α) y un bajo contenido de perlita (Figura 4.1 a). La imagen incluida en la Figura 4.1 permite ver la estructura de la perlita formada por capas o láminas alternas de hierro α y cementita. La composición del acero estructural estudiado por EDX, incluye fundamentalmente hierro y carbono mostrando pequeñas trazas de cobre como puede observarse en la Figura 4.1 b.

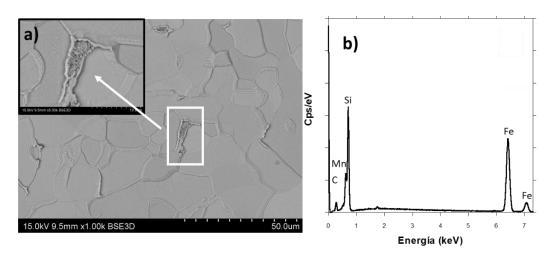


Figura 4.1 a)Micrografía en contraste de BSE del sustrato S355J2 atacada con gliceregia para revelar la microestructura. Identificación de perlita. b) EDX del sustrato S355J2.

Las partículas de SS316L que se utilizaron para la proyección mediante CS se muestran en la Figura 4.2. La morfología observada es irregular, presentando una distribución de tamaño de partícula que oscila en el intervalo de -50+15 μm. En la Figura 4.3 se analiza, a través del EDX, la composición química del polvo de SS316L. Esta aleación de acero fundamentalmente está compuesta por Cr y Ni, observándose en menor porcentaje elementos químicos como el Si, Cu, Mn y Mo [219,220] de acuerdo con la medida nominal que se ha indicado en el capítulo de metodología.

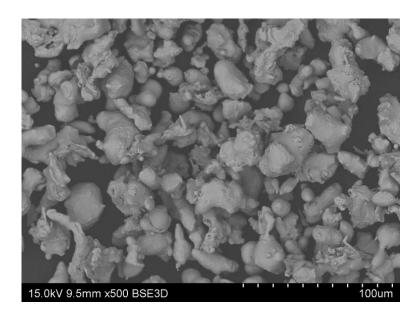


Figura 4.2 Micrografía obtenida del SEM del polvo de partida de SS316L.

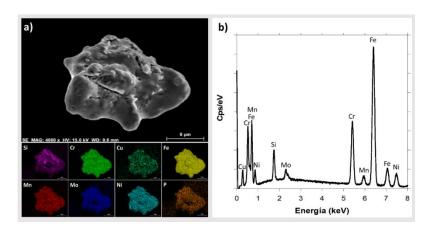


Figura 4.3 a) Mapa de composición de la partícula de SS316L. b) Análisis de EDX de la partícula de SS316L.

Los recubrimientos de SS316L proyectados de acuerdo con las condiciones de proyección indicadas en el capítulo de metodología, presentan el DRX de la Figura 4.4 que permite diferenciar las distintas fases presentes en los recubrimientos. Todos los recubrimientos proyectados incluyen una única fase austenítica (Fe γ) sin presencia de óxidos. Esta microestructura coincide con la observada por varios investigadores como Yeom et al. [221] y Villa et al. [168]. Estos autores estudiaron las microestructura de los polvos iniciales y de los recubrimientos a través de un análisis de DRX, observando que no existía un cambio microestructural.

La Figura 4.5 presenta los valores de espesor de las distintas condiciones de proyección. Se aprecia una disminución relativa del espesor al aumentar la presión durante el proceso de proyección. Sin embargo, no se aprecia un cambio significativo del espesor como resultado del alcance de mayores temperaturas de deposición. Todos los recubrimientos muestran espesores

por encima de 400 μm, a excepción de la condición de 1000°C y 70 bares. Existen varias circunstancias que pueden explicar esta tendencia: la eficiencia del proceso de proyección, la energía de impacto de las partículas y su capacidad de deformación.

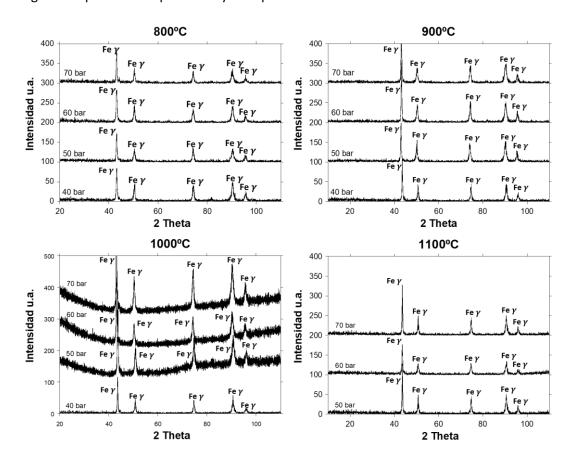


Figura 4.4 DRX sobre recubrimientos proyectados mediante CS.

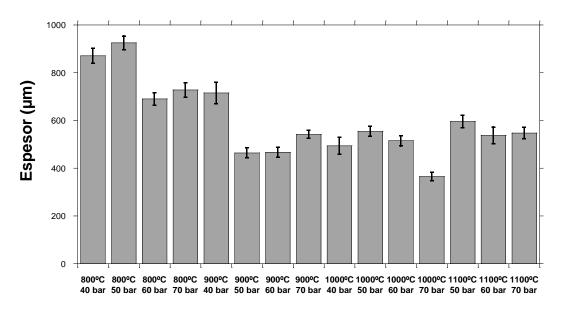


Figura 4.5 Medidas de espesor obtenidas mediante Motic Image Advanced 3.2. para las distintas condiciones de proyección.

En la Figura 4.6 se presentan los valores de eficiencia de deposición para distintas condiciones de temperatura y presión. La eficiencia de deposición se define como la relación entre la masa depositada y la masa total proyectada en forma de partículas. De acuerdo con la Figura 4.6, a medida que la temperatura y presión de proyección aumentan, se produce una mejora en la eficiencia de deposición. Esta hipótesis fue presentada por Villa et al. [168]. Los bajos valores de eficiencia de deposición se deben a que las partículas no alcanzan la velocidad crítica y, por tanto, no se produce la adhesión entre ellas [26]. Aunque si nos fijamos en los valores de espesor, esta tendencia sería la contraria. Por tanto, la eficiencia de deposición no sería el único parámetro que podría justificar el espesor obtenido.

Otro fenómeno que puede influir en el valor del espesor del recubrimiento puede ser la velocidad de las partículas. El aumento de temperatura y presión posibilita el alcance de mayores velocidades de impacto de la partícula sobre el sustrato. Además, el aumento de temperatura implica una disminución del límite elástico, por tanto, esto beneficia a una mejor compactación entre partículas [168]. Conforme a la Figura 4.5, se obtiene el máximo valor de espesor para la condición de 800°C y 50 bares, y el menor para la condición de 1000°C y 70 bares. La equiparación entre ambas condiciones destaca el posible efecto de compactación ligado a una mayor temperatura y presión. Sin embargo, es de suponer que este fenómeno de compactación alcance un valor de saturación, a partir del cual no aparezca un efecto significativo sobre el espesor. Esta suposición podría darse a partir de los 900°C.

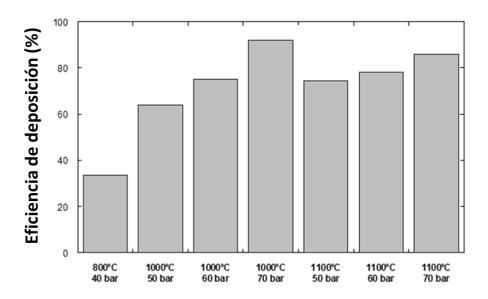


Figura 4.6 Eficiencia de deposición para distintas condiciones de temperatura y presión.

La Figura 4.7 muestra las secciones transversales de los recubrimientos que presentan el máximo y mínimo espesor. Ambas espesores muestran diferencias respecto a la distribución de defectos, entendiendo como defectos la porosidad, la falta de continuidad o la aparición de grietas. La Figura 4.7a revela una cantidad de defectos más acusada en la zona superior del recubrimiento, mientras que estos defectos son menores en zonas cercanas a la intercara, mostrando una mayor uniformidad. Sin embargo, esta variación de porosidad no se observa en el caso de 1000°C y 70 bares. La Figura 4.8 permite visualizar la variación de porosidad observada entre la condición de 800°C - 40 bares y 1100° - 60 bares a través de las secciones transversales. Estas imágenes parecen señalar que la cantidad de defectos es mayor para el recubrimiento de 800°C - 40 bares.

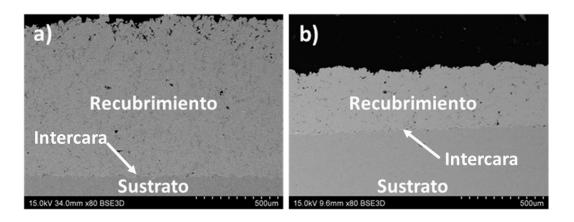


Figura 4.7 Secciones transversales de los recubrimientos proyectados por CS. a) 800°C y 50 bares, b) 1000°C y 70 bares.

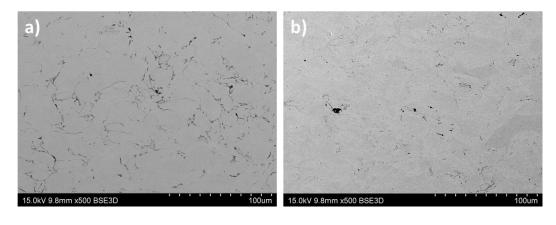


Figura 4.8 Secciones transversales de los recubrimientos proyectados por CS. a) 800°C y 40 bares b) 1100° y 60 bares.

Las medidas de los defectos presentes en los recubrimientos se presentan en la Figura 4.9. Se observa una ligera disminución de la presencia de defectos a medida que aumenta la presión. Sin embargo, para los materiales depositados de 1100°C no se aprecia una variación significativa con la presión. Este resultado consolida la hipótesis de compactación, por tanto,

mayores temperaturas y presiones conducen a recubrimientos con una baja cantidad de defectos y alta cohesión entre partículas [26,168]. Adachi et al. [124] proyectaron polvos de SS316L con una distribución granulométrica de -50+10 μm sobre un sustrato de la misma aleación, para temperaturas comprendidas entre 500 y 800°C con presiones de 25 a 35 bares. Este estudio muestra una disminución gradual de los defectos, en este caso porosidad fundamentalmente, a medida que aumentan los parámetros de proyección, obteniendo una reducción de hasta el 90% para los recubrimientos depositados a 800°C y 35 bares.

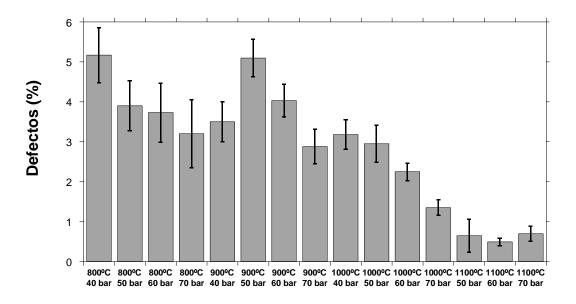


Figura 4.9 Medidas de los defectos presentes en los recubrimientos realizadas mediante Motic Image Advanced 3.2. para las distintas condiciones de proyección.

A continuación, se analizará la intercara de los distintos recubrimientos proyectados a diferentes temperaturas y presiones, estudiadas mediante SEM. La Figura 4.10 muestra la intercara de los recubrimientos a 800°C. En general, se muestra una buena unión entre el recubrimiento y el sustrato para cada una de las presiones, no obstante, albergan pequeñas diferencias entre ellos. La intercara a 40 bares (Figura 4.10 a) se caracteriza por un perfil suave que presenta hendiduras de baja profundidad resultado del impacto de las partículas de SS316L sobre el sustrato, alcanzándose una profundidad en torno a las 10 µm. Para la presión de 50 bares (Figura 4.10 b) dicho perfil de la intercara es similar al analizado anteriormente. Sin embargo, se pueden observar signos relacionados con el fenómeno de "jetting", necesario para que se produzca la adhesión entre las partículas de SS316L y el sustrato. Este fenómeno también se identificado para la condición de 60 bares (Figura 4.10 c), presentando una forma aserrada en su perfil con discontinuidades puntuales en la intercara. La intercara obtenida en la deposición a 70 bares (Figura 4.10 d) exhibe una mayor presencia de discontinuidades en la intercara y un perfil aserrado que se genera por los impactos de las partículas. El aumento de

presión acentúa las muescas generadas debido al mayor impacto de las partículas sobre la superficie del sustrato. La Figura 4.11 presenta las intercaras de los recubrimientos proyectados a una temperatura de 900°C. Estos recubrimientos destacan por importantes signos de "jetting" provocados por el impacto de las partículas sobre la superficie. La capacidad de deformación plástica del sustrato se ve favorecida y, por tanto, se dan las condiciones idóneas para obtener una buena adherencia. Las intercaras no mostraron discontinuidades para las condiciones de 40 y 50 bares (Figura 4.11 a y b). Sin embargo, estos defectos aparecieron para el resto de las presiones de trabajo (Figura 4.11 c y d). La Figura 4.12 muestra los recubrimientos para una temperatura de 1000°. En concreto la Figura 4.12a presenta un perfil suave en el caso de 40 bares, en el que no se detectan discontinuidades y sin signos de "jetting". En cambio, al aumentar la presión aparecen signos relacionados con el "jetting". Algunas discontinuidades se observan para el caso de 50 bares (Figura 4.12 b), no apareciendo para el resto de las presiones (Figura 4.12 c y d). Por último, la Figura 4.13 recoge la condición de proyección de 1100°C. El efecto de la presión sobre esta temperatura no es significativo observándose una morfología de intercara similar para las presiones anteriores. El fenómeno de "jetting" es apreciable para todas las condiciones de proyección. Aunque, el recubrimiento proyectado a 50 y 70 bares presente un perfil suave con menor presencia de signos de "jetting".

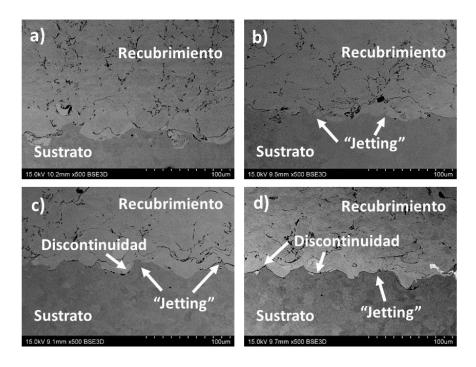


Figura 4.10 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición de 800°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares.

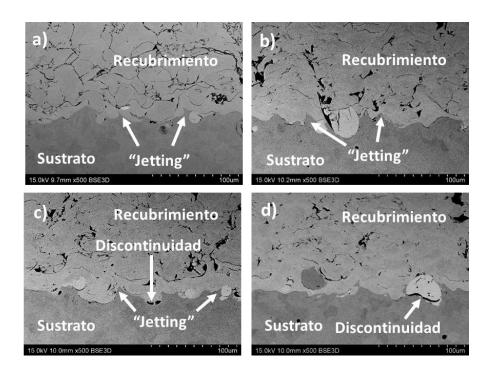


Figura 4.11 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición de 900°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares.

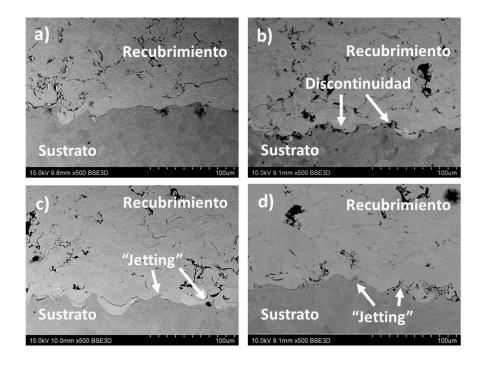
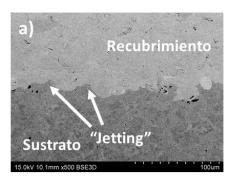
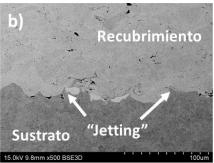


Figura 4.12 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición de 1000°C para distintas presiones. a) 40 bares, b) 50 bares, c) 60 bares y d) 70 bares.





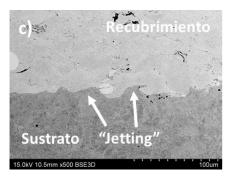


Figura 4.13 Imágenes en contraste BSE de la intercara de los recubrimientos para la condición de 1100°C para distintas presiones. a) 50 bares, b) 60 bares y c) 70 bares.

La cohesión de los recubrimientos se estudia mediante las secciones transversales de los recubrimientos obtenidas mediante SEM. Las figuras 4.14 a 4.17 muestran las secciones transversales de los recubrimientos depositados para las temperaturas y presiones analizadas en esta tesis. Además, en cada una de estas figuras se ha incluido un detalle de un área representativa para cada recubrimiento. Todos los recubrimientos se constituyen por apilamiento de las partículas que tras el impacto con el sustrato se deforman plásticamente. Estas partículas incorporadas al recubrimiento tras sufrir un alto grado de deformación se conocen como "splats". La severa deformación de las partículas fue evidente para todos los recubrimientos. Sin embargo, no se observaron diferencias sustanciales en la disposición del apilamiento de los "splats", la matriz de los límites entre "splats" o la morfología de los "splats", lo que no revela un efecto significativo de las condiciones de proyección en la microestructura de los recubrimientos. Borches et al. [222] analizaron la microestructura de recubrimientos de acero inoxidable 316L depositados por proyección térmica en frío a una temperatura de 500°C y 25 bares, utilizando nitrógeno como gas propulsor. Analizaron la microestructura de muestras de recubrimientos de acero 316L pulverizados en frío atacadas mediante SEM. Observaron que las intercaras partícula-partícula parecían oscuras y los límites de grano dentro de las partículas eran brillantes. Además, algunas zonas entre "splats" se interrumpieron, lo que indica una alta cohesión entre los "splats" y una alta resistencia del recubrimiento. Las figuras 3.14 a 3.17

muestran una apariencia similar, coincidiendo con la descripción realizada por Borches et al. [222].

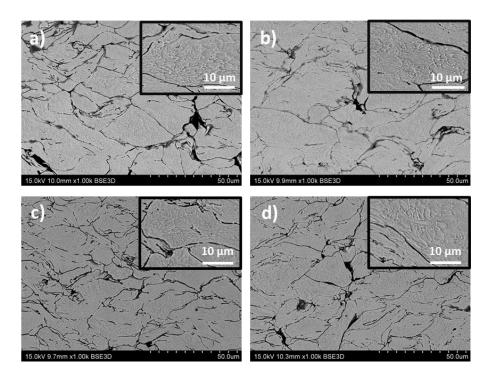


Figura 4.14 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 800°C y 40 bar, b) 800°C y 50 bar, c) 800°C y 60 bar, d) 800°C y 70 bar

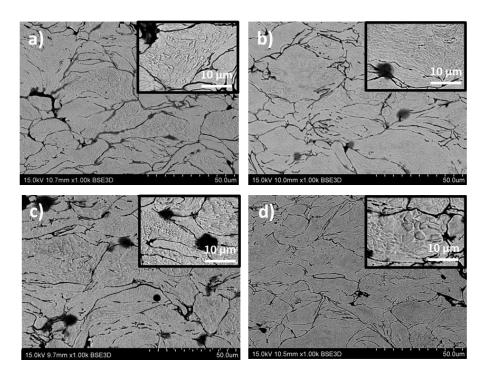


Figura 4.15 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 900°C y 40 bar, b) 900°C y 50 bar, c) 900°C y 60 bar, d) 900°C y 70 bar.

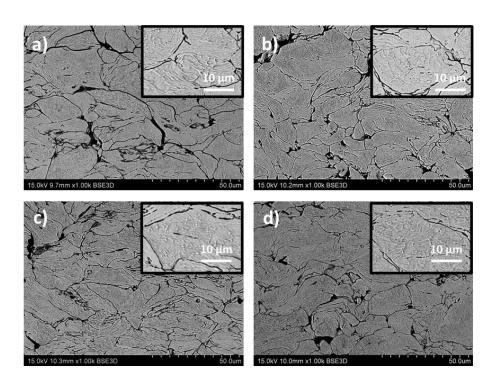


Figura 4.16 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 1000°C y 40 bar, b) 1000°C y 50 bar, c) 1000°C y 60 bar, d) 1000°C y 70 bar.

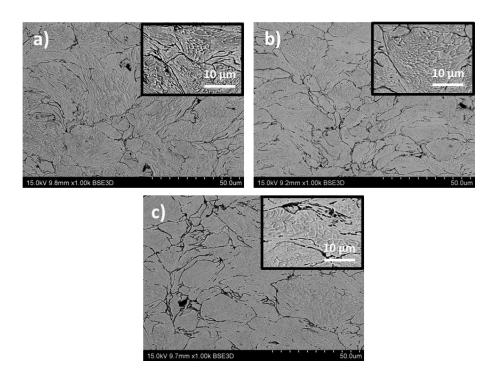


Figura 4.17 Imágenes en contraste BSE del corte transversal del recubrimiento de SS316L proyectado por CS, revelada con gliceregia. a) 1100°C y 50 bar, b) 1100°C y 60 bar, c) 1100°C y 70 bar.

Los granos que forman la parte interna de los "splats" muestran una morfología equiaxial en todos los recubrimientos. Sin embargo, se forman granos elongados en la frontera de "splat"

debido a la gran deformación plástica que se produce durante el proceso de deposición. El grado de deformación plástica del "splat" se ha obtenido a través del factor de forma, calculado a partir del cociente de la diagonal menor entre la mayor. En la Figura 4.18 se muestran los factores de forma para los distintos recubrimientos. Se puede observar que no existe una diferencia significativa entre las distintas condiciones de proyección. Este factor confirma la escasas diferencias que se apreciaron en las imágenes tomadas en el SEM al solaparse las desviaciones estándar.

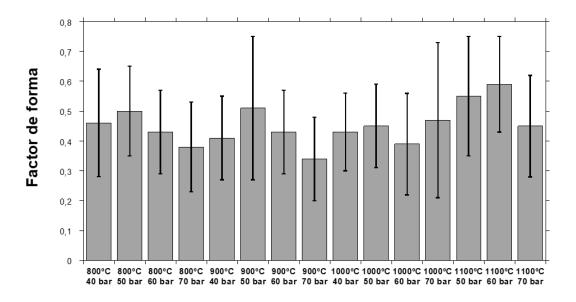


Figura 4.18 Factor de forma para las distintas condiciones de proyección

Por tanto, a través del análisis de la microestructura se podría decir que aquellos recubrimientos con un alto porcentaje de defectos, una mala cohesión entre "splats" y que presenten una baja compactación en la formación del recubrimiento, no serían óptimos para reparas las estructuras metálicas dañadas. Estas características serían reunidas para los recubrimientos que han sido depositados a la temperatura de proyección de 800°C.



Para la caracterización mecánica de los recubrimientos, se ha recurrido a la técnica de indentación instrumentada. A partir de los ensayos realizados y datos de las curvas fuerzas desplazamiento, se ha determinado el módulo elástico y la dureza de los materiales. Así mismo, se han realizado ensayos de indentación esférica con el objetivo de obtener la curva tensión deformación de todos los recubrimientos y de los materiales másicos. Los resultados obtenidos de la indentación instrumentada se han analizado y discutido con la ayuda de la caracterización microestructural para determinar posibles correlaciones con los parámetros de proyección.

5.1. Indentación instrumentada

Los ensayos de indentación instrumentada se llevaron a cabo sobre los cortes transversales y cenitales de los recubrimientos, además de realizarse sobre el material másico SS316L y el sustrato S355J2. Como se ha descrito en el capítulo de metodología, estos ensayos se llevaron a cabo hasta profundidades de penetración de 1000 nm. La finalidad de ejecutar dichos ensayos se encuentra en la obtención de las propiedades mecánicas de los recubrimientos, en concreto dureza y módulo elástico.

Para un material isótropo y homogéneo se sabe que debe existir una relación lineal entre la rigidez de contacto y la profundidad de penetración [205,223]. De esta manera, para este tipo de materiales, cualquier pérdida de linealidad es debida a la presencia y/o efecto de defectos como porosidad, grietas, falta de continuidad, etc. Por consiguiente, para asegurar que las propiedades mecánicas que se obtienen son las propias del material y que no están afectadas por faltas de continuidad o cualquier otro fenómeno no intrínseco al mismo, es necesario que se cumpla dicha relación lineal. Por consiguiente, esta tendencia debe obtenerse también sobre los recubrimientos. Ello garantizaría que los datos extraídos de los ensayos de indentación reflejan el comportamiento real del material. En la Figura 5.1 se muestra la variación de la rigidez de contacto con la profundidad de penetración obtenidas de dos ensayos representativos, uno sobre el acero al carbono (Figura 5.1a) y el otro sobre el acero inoxidable (Figura 5.1b). En ambas figuras, se observa que los materiales presentan dicha linealidad con valores de regresión de 0,99972 y 0,99971 para el acero bajo al carbono y el acero inoxidable, respectivamente.

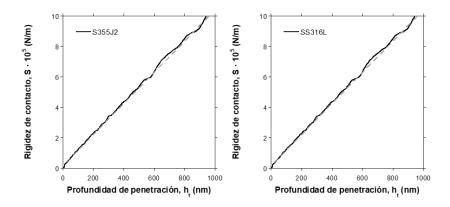


Figura 5.1 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo representativo para el material másico (SS316L) y el sustrato (S355J2).

Las Figuras 5.2 a 5.5 muestran la relación existente entre la rigidez de contacto y la profundidad de penetración para los distintos recubrimientos. En la mayoría de ellos se observa una relación lineal hasta la profundidad máxima de penetración. Sin embargo, en algunas condiciones de proyección, se produce una pérdida de linealidad de la rigidez de contacto a partir de una determinada profundidad de penetración. Para los recubrimientos proyectados a 800°C se observa un buen ajuste lineal de la rigidez de contacto para presiones de proyección de 50, 60 y 70 bares, hasta la profundidad máxima de penetración fijada en los ensayos de indentación. Sin embargo, en los recubrimientos proyectados a 40 bares se observa una pérdida de linealidad a partir de 700 nm. Este mismo comportamiento se ha observado en los recubrimientos proyectados a 900°C, aunque la presión de 50 bares parece que existe una pérdida lineal que se va acentuando a partir de los 500 nm. En el caso de los recubrimientos depositados a 1000°C, las presiones de 50, 60 y 70 bares muestran una clara tendencia lineal. Sin embargo, para 40 bares la pérdida de linealidad se produce a partir de los 600 nm de penetración. Para la temperatura de proyección de 1100°C, los recubrimientos presentan una linealidad para todos los recubrimientos. Esta pérdida de linealidad que se observa en algunos recubrimientos puede deberse a defectos presentes en la microestructura de los recubrimientos como pueden ser la porosidad, la falta de continuidad o agrietamiento en el recubrimiento. De acuerdo con la microestructura observada en el capítulo anterior, los recubrimientos depositados para una presión de 40 bares presentaban una falta de cohesión entre "splats". En el caso de 900°C y 50 bares se caracterizó por un porcentaje alto de defectos.

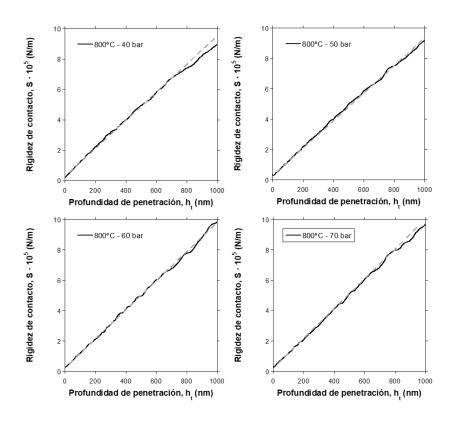


Figura 5.2 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 800°C.

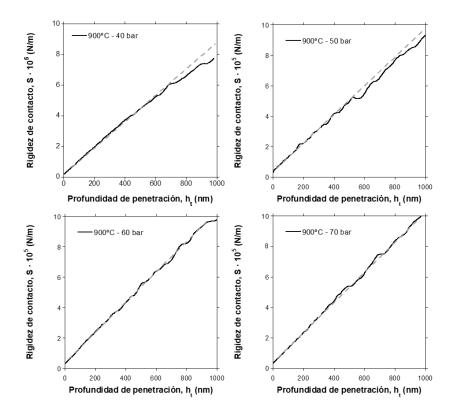


Figura 5.3 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 900°C.

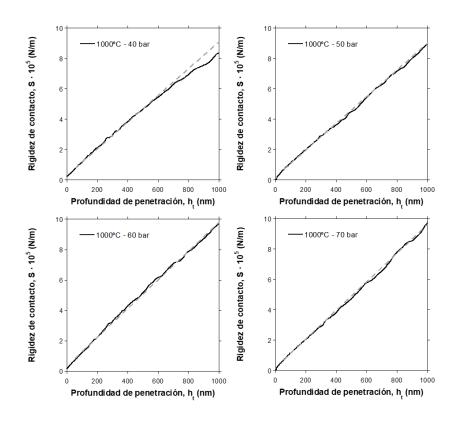


Figura 5.4 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 1000°C.

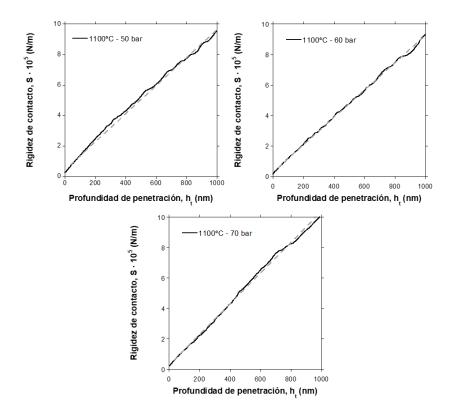


Figura 5.5 Rigidez de contacto frente a la profundidad de penetración en un ensayo representativo para los recubrimientos proyectados a la temperatura de 1100°C.

Teniendo en cuenta que la rigidez de contacto se tiene que mantener lineal frente a la profundidad de penetración, sólo los datos de la indentación instrumentada pertenecientes a los tramos lineales de cada uno de los recubrimientos son utilizados para la determinación de las propiedades mecánicas.

En primer lugar, el método de indentación basado en la medida continua de la rigidez (CSM) permite obtener la evolución del módulo elástico respecto con la profundidad de penetración. La Figura 5.6 representa los valores de módulo elástico para ambos materiales másicos. Como se puede observar, esta propiedad mecánica se mantiene constante en el intervalo de 200 a 1000 nm, obteniéndose un valor de 209 ± 7 GPa y 181 ± 9 GPa para el sustrato S355J2 y el acero inoxidable 316L, respectivamente. Seitl et al. [224] estudiaron las propiedades mecánicas de varios tipos de aceros al carbono, dentro de los cuales se situaba el S355J2. Los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con la norma EN 10002-1, obtuvieron un módulo elástico de $205,4 \pm 7,4$ GPa. Valores similares para esta propiedad fueron reportados en otros trabajos. [225–228]. Respecto al SS316L, varios investigadores obtuvieron módulos elásticos en torno a 190 GPa a través de ensayos de tracción uniaxial [229–231].

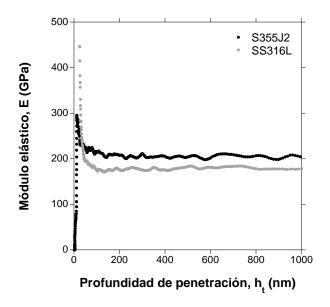


Figura 5.6 Variación del módulo elástico respecto a la profundidad de penetración para los materiales másicos.

En el caso de los recubrimientos, en los que se ha observado una pérdida de rigidez de contacto a partir de una determinada profundidad de penetración, la evolución del módulo elástico se ha restringido sólo al rango de profundidades de penetración para las cuales la rigidez de contacto presentó una tendencia lineal. La Figura 5.7 presenta un ensayo representativo de la variación de módulo elástico frente a profundidad de penetración para cada condición de

proyección. Se puede observar que el valor permanece constante con la profundidad de penetración.

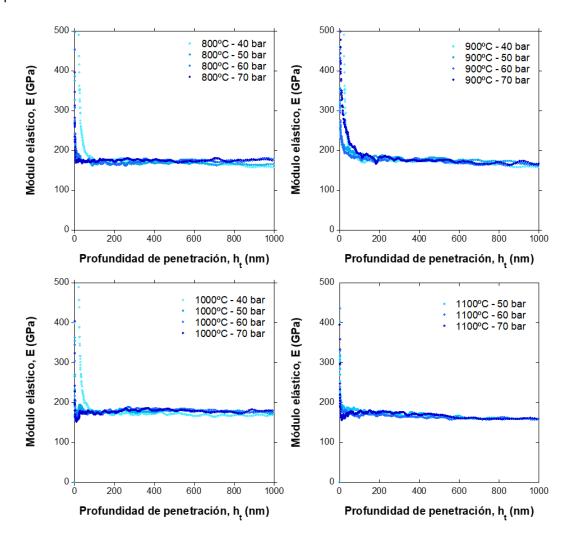


Figura 5.7 Ensayo representativo de variación del módulo elástico respecto a la profundidad de penetración para las distintas condiciones de proyección.

La Figura 5.8 muestra los resultados del módulo elástico obtenidos para cada condición de proyección, tanto en el corte transversal como en el cenital del recubrimiento. Para facilitar la comparativa, en la gráfica correspondiente se ha incluido el valor del módulo elástico del SS316L mediante una línea horizontal y el área de color gris representa la desviación estándar. Respecto a los cortes transversal y cenital, no se aprecian diferencias significativas entre ambos. Por tanto, se podría decir que el material tiene un comportamiento isótropo. Además, se obtienen valores de módulo elástico de acuerdo con los estudios reportados por otros investigadores [229–232].

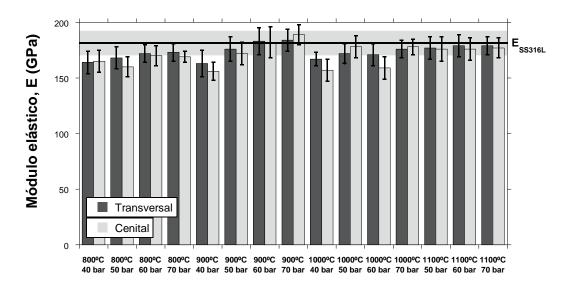


Figura 5.8 Módulo elástico para las diferentes condiciones de proyección, además del material másico representado por una línea continua como E_{SS316L}.

En segundo lugar, los ensayos de indentación también proporcionaron la evolución de dureza frente a la profundidad de penetración. En la Figura 5.10 se presenta la disminución de dureza con la profundidad de penetración para los materiales másicos y recubrimientos. Por tanto, debido a esta variación se debe aplicar el modelo Nix-Gao [206] para obtener el valor asintótico de la dureza. La media de los valores de dureza asintótica de los recubrimientos junto con sus desviaciones estándar se representa en la Figura 5.11. Además, se muestran los valores de dureza para ambos materiales másicos identificados a través de una línea horizontal. El valor de dureza asintótica obtenida fue de 2 ± 0.1 GPa y 1.5 ± 0.2 GPa para el SS316L y el S355J2 respectivamente. Szala et al. [233] midieron la dureza Vickers del S355J2 obteniendo un valor de 155 ± 5 HV. Muthukumaran et al. [234] obtuvieron una dureza de 195 HV para el SS316L mediante ensayo de microdureza. Varios estudios han reportado resultados similares para ambos materiales másicos [235,236].

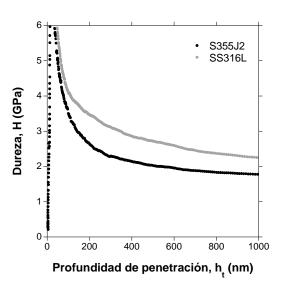


Figura 5.9 Representación de la dureza frente a la profundidad de penetración para los materiales másicos.

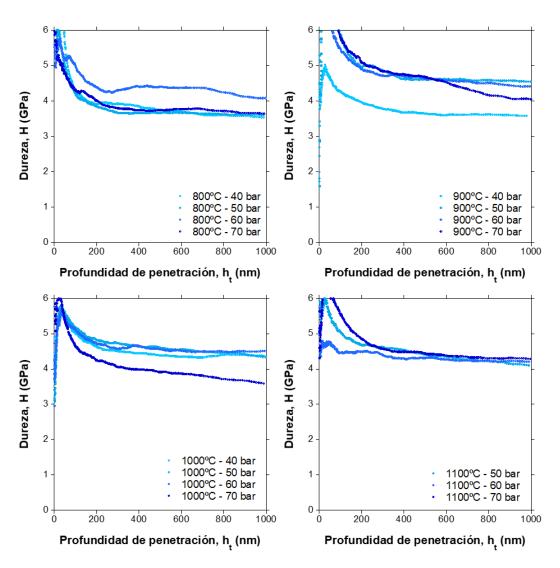


Figura 5.10 Ensayo representativo de la variación de la dureza frente a la profundidad de penetración para las distintas condiciones de proyección.

La Figura 5.11 presenta los valores de la dureza asintótica en una doble barra para cada condición de proyección fruto de los diversos cortes realizados, transversal y cenital. En el caso de los recubrimientos, estos manifestaron una dureza superior al material masivo. El aumento de esta propiedad mecánica se debe a la deformación plástica que experimentan las partículas tras el impacto con el sustrato [129]. Meng et al. [237] evaluaron la influencia de la temperatura en la microestructura y propiedades de los recubrimientos de SS304L sobre acero mediante CS. Se utilizaron temperaturas de proyección de 450 a 550°C con nitrógeno como gas propulsante. Los autores indican que existe una diferencia de dureza con respecto a los polvos iniciales como consecuencia de la deformación plástica que se produce durante el proceso. A medida que aumentan los parámetros de proyección correspondientes a temperatura y presión, se genera una mayor velocidad de impacto, lo que favorece una mayor deformación plástica y por tanto un aumento de la dureza. La dureza medida en los polvos fue de 171,6 ± 9 HV50, mientras que los recubrimientos tenían una dureza en torno a 250 HV_{200} . Sin embargo, estos autores no observaron variaciones significativas en cuanto a la dureza de los recubrimientos con el aumento de temperatura. Huang et al. [238] proyectaron recubrimientos de SS316L con diferentes distribuciones de partícula por CS. Estos autores indican que existe una variación en la velocidad de las partículas de 150m/s cuando la presión aumenta de 20 a 40 bares para una temperatura de 1000 °C. Concluyen que el alcance de mayores velocidades de partícula tiene como resultado un aumento de tasa de eficiencia del 70% al 98%, y una dureza Vickers que se incrementa de 300 a 400 HV₃₀₀ para una temperatura de proyección de 1000 °C. Resultados similares han sido obtenidos por AlMangour [26] y Li et al. [165].

Sin embargo, varios trabajos de investigación no han observado variaciones significativas en la dureza a escala micro por el incremento de temperatura y presión. Villa et al. [168] depositaron recubrimientos de SS316L sobre Al-7075-T6 usando nitrógeno como gas propulsante. La temperatura de proyección en este trabajo varía entre 600°C y los 800°C con unas presiones de trabajo de 20 y 40 bares. La dureza obtenida no mostró una diferencia significativa en comparación con las condiciones de proyección. Adachi et al. [124] evaluaron el efecto de las condiciones de proyección en recubrimientos de SS316L usando nitrógeno como gas propulsante. El estudio fue desarrollado para temperaturas de 500°C a 800°C y presiones de 25 a 35 bares. El incremento de las condiciones de proyección afectó en gran medida la porosidad y espesor del recubrimiento. Sin embargo, no se observaron variaciones en la dureza. Ambas investigaciones reportaron valores de dureza para estos recubrimientos de alrededor 4 GPa. Si observamos el valor medio de la dureza se aprecia una ligera tendencia a medida que aumenta la presión y temperatura de proyección, sin embargo, de acuerdo con las barras de

error esta dureza asintótica no muestra diferencias significativas. Esto podría corroborar que el factor de forma de los "splats" que se calculó en el capítulo 4 del análisis de microestructura no presente diferencias entre los diversos recubrimientos.

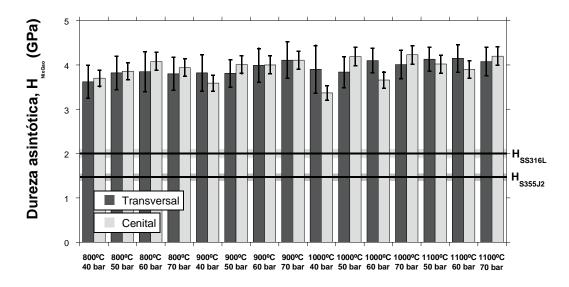


Figura 5.11 Dureza asintótica obtenida por aplicación del método Nix Gao [206] para las distintas condiciones de proyección.

5.2. Indentación con punta esférica. Curvas tensióndeformación

Es difícil caracterizar un material únicamente obteniendo sus módulos elásticos y sus durezas. Por lo que para obtener más información se recurre al comportamiento elástico-plástico el material. Este comportamiento puede ser definido a través de las curvas tensión deformación. El análisis de estas curvas nos puede arrojar luz sobre la influencia de los parámetros de proyección. Las curvas tensión-deformación de los materiales pueden obtenerse a través de los ensayos de indentación instrumentada con punta esférica. En este trabajo, la rama elástica se determinó a través de ensayos con punta esférica de 500 μm de radio, mientras que para la obtención de la rama plástica se utilizó un indentador de radio 5 μm. Los valores de tensión de indentación y deformación de indentación se calcularon a partir de las ecuaciones (3.25) y (3.26) [211]. En la Figura 5.12 se representan las curvas tensión deformación agrupadas por temperatura de proyección. En las gráficas, también se incluyen las curvas correspondientes a los materiales másicos con el objetivo de realizar un estudio comparativo con los recubrimientos.

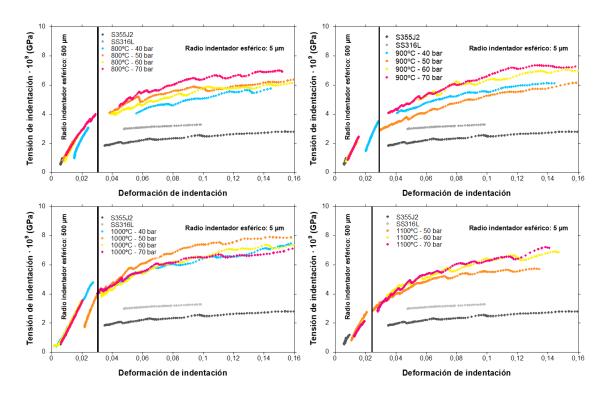


Figura 5.12 Representación de una curva tensión-deformación característica para las distintas condiciones de proyección, así como los materiales másicos.

En las correspondientes curvas tensión-deformación de indentación se diferencian dos zonas. La zona de la izquierda, para valores de deformación inferiores a 0,03, representa el comportamiento elástico del material; y la derecha, para deformaciones superiores, el comportamiento plástico. La rama elástica permite determinar el módulo elástico (E) aplicando la ley de Hooke y suponiendo un material isótropo, homogéneo con un comportamiento elástico y lineal dentro de esta zona. El módulo elástico obtenido para los materiales másicos fue de 198 \pm 28 GPa para el S355J2 y de 170 \pm 12 para el SS316L. Los valores obtenidos son similares a los resultados obtenidos mediante el ensayo de nanoindentación realizado con la punta Berkovich y los reportados por trabajos previos [225-231]. Ello permitió validar tanto el método de obtención de las curvas mediante indentación esférica como las ecuaciones empleadas para determinar la tensión y la deformación. De igual forma, se evalúan los módulos elásticos para los distintos parámetros de proyección respecto a temperatura y presión. En la Figura 5.22 se muestra una comparativa entre los módulos elásticos obtenidos mediante las indentaciones con punta Berkovich y mediante indentador esférico. Tal y como se observa en la Figura 5.22, no se aprecian diferencias significativas de los valores de módulo elástico obtenidos con ambos indentadores.

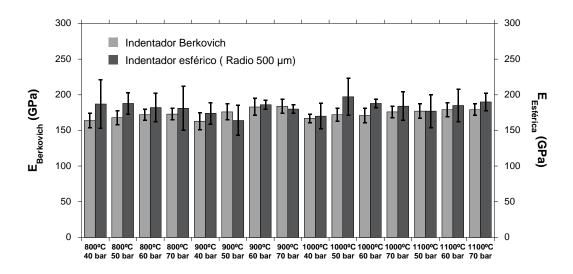


Figura 5.13 Comparativa de los valores de módulo elástico obtenidos mediante indentación instrumentada e indentación esférica para las distintas condiciones de proyección.

Por otro lado, la zona derecha, para deformaciones superiores a 0,3; representa el comportamiento plástico del material. Analizando las curvas de la Figura 5.12, se puede observar que para las temperaturas de proyección de 800°C y 900°C existe un ligero efecto de la presión. Cuanto mayor es la presión de proyección mayor es la capacidad del recubrimiento para absorber energía, soportando, por tanto, mayores tensiones. Sin embargo, esta tendencia deja de ser apreciable para 1000°C y 1100°C.

Estas curvas proporcionan una información completa del comportamiento mecánico tanto de los materiales másicos como de los recubrimientos. Por tanto, a través de estas curva también se puede determinar la dureza que se obtendría de un ensayo con un indentador piramidal, si la deformación que induce en el material es conocida. Se sabe que la punta Berkovich impone una deformación constante del 8% [205]. Para esta deformación, las curvas tensión-deformación de los materiales másicos predicen un valor de dureza de 2,39 ± 0,08 GPa y 2,91 ± 0,21 GPa para el sustrato S355J2 y el SS316L, respectivamente. Ambos valores resultaron ser superiores a los determinados para la indentación con la punta Berkovich. La Figura 5.14 muestra una comparativa de las durezas mediante ambos métodos. En esta gráfica se puede observar que la dureza obtenida para todos los recubrimientos mediante la curva tensión deformación es superior a la del ensayo de indentación realizado con la punta Berkovich.

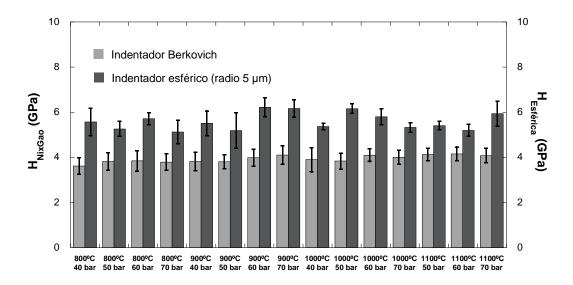


Figura 5.14 Comparativa de durezas para las distintas condiciones de proyección obtenido de las diferentes técnicas, indentación instrumentada e indentación esférica.

Esta discrepancia ha sido previamente tratada por otros investigadores. Swadener et al. [239] realizaron ensayos de nanoindentación sobre una aleación de Iridio con diferentes indentadores esféricos (radios de 14 μm, 69 μm, 122 μm, 318 μm y 1600 μm) empleándose el módulo de medición continua de la rigidez. Estos autores observaron que la dureza aumenta rápidamente debido a la transición del régimen elástico al plástico, siendo este fenómeno más acentuado cuanto menor era el radio del indentador esférico, tal y como puede observarse en la Figura 5.15. La variación de dureza para un mismo valor de deformación de indentación, representado mediante la relación a/R Esta discrepancia ha sido previamente tratada por otros investigadores. Swadener et al. [239] realizaron ensayos de nanoindentación sobre una aleación de Iridio con diferentes indentadores esféricos (radios de 14 μm, 69 μm, 122 μm, 318 μm y 1600 μm) empleándose el módulo de medida continua de la rigidez. Estos autores observaron que la dureza aumenta rápidamente debido a la transición del régimen elástico al plástico, siendo este fenómeno más acentuado cuanto menor era el radio del indentador esférico, tal y como puede observarse en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.. La variación de dureza para u n mismo valor de deformación de indentación, representado mediante la relación a/R siendo ael radio de contacto y R el radio del indentador, muestra un efecto del tamaño de indentación. En este sentido, Qu et al. [240] propusieron un modelo analítico simple para la indentación esférica que permite determinar la dureza de indentación en función del radio del indentador. Dicho trabajo se desarrolló a partir del estudio experimental realizado por Swadener et al. [239] para una aleación de Iridio y la utilización de indentadores esféricos con diferentes radios. Estos autores basaron su trabajo en el modelo de dislocaciones de Taylor [208] para una indentación esférica y la teoría del continuobasada en el gradiente de deformación plástica (CMSG) [241].

Predijeron la variación de dureza de la indentación esférica frente a la relación a/R a través del modelo teórico de indentación de Johnson [242] y mediante un análisis de elementos finitos basados en el modelo CMSG, con el objetivo de determinar el efecto de tamaño de indentación. Los resultados obtenidos por ambos enfoques se muestran en la ¡Error! No se encuentra el o rigen de la referencia.. En la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.a las líneas discontinuas muestran la predicción mediante el modelo de Johnson, mientras que los puntos representan los valores experimentales reportados por Swadener et al. [239] para diferentes radios del indentador. Se puede observar que los valores de dureza predichos por el modelo de Johnson son inferiores a los resultados experimentales. Esto demostraría que dicho modelo teórico no es válido para el caso de indentadores de radios pequeños. Por otro lado, en la ¡Error! N o se encuentra el origen de la referencia. b se muestra la predicción de la dureza respecto a la relación de radios mediante simulaciones por elementos finitos. De nuevo, la predicción está representada por una línea continua mientras que los puntos se refieren a los valores experimentales. Estos resultados muestran que dicha predicción concuerda en la mayoría de los indentadores esféricos, a excepción del radio de 14 µm. Por tanto, los resultados experimentales junto con las predicciones de las simulaciones les permitieron proponer un modelo de analítico de indentación para la determinación de la dureza, estableciendo una relación analítica entre la dureza de indentación (H), el radio de contacto (a) y el radio del indentador (R). Establecieron que la dureza podría ser expresada como:

$$H = \sqrt{H_0^2 + 141 \,\alpha^2 G^2 \frac{b}{R}} \tag{5.1}$$

donde H_0 sería la dureza asintótica sin tener en cuenta el efecto del radio del indentador, α es un coeficiente que depende del material, μ es el módulo elástico transversal y b es el vector Burgers. Para un indentador de radio grande $R\gg 141~\alpha^2\left(\frac{G}{H_0}\right)^2b$, el efecto del radio del indentador desaparece y H coincidiría con H_0 . En el caso del Iridio, se muestra que dicho efecto desaparece cuando $R\gg 50~\mu m$.

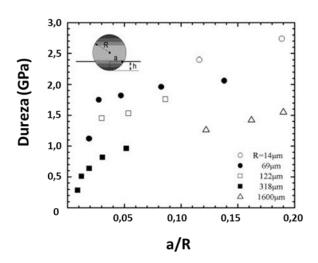


Figura 5.15 Variación de dureza para el Iridio respecto la relación de radios para diferentes indentadores esféricos [239,240]

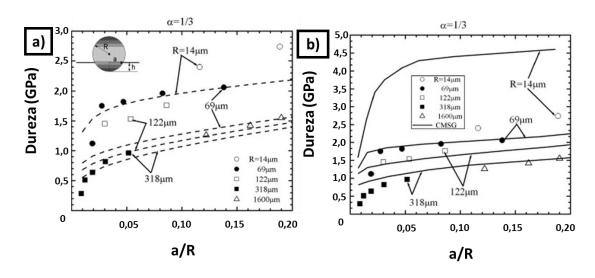


Figura 5.16 Dureza obtenida a partir de la indentación esférica respecto a la relación de radios a/R para la aplicación de a) Modelo Johnson basado en el modelo CMSG b) Simulación a través de elementos finitos basado en el modelo CMSG [240]

Por tanto, la discrepancia observada en la Figura 5.14 respecto a las durezas obtenidas para las curvas tensión deformación podría deberse a un efecto del tamaño del radio del indentador. A partir de la ecuación (5.1) y teniendo en cuenta que anteriormente ha sido calculada la dureza asintótica y que la dureza con un indentador Berkovich se puede obtener a partir de la curva tensión-deformación para un valor de deformación del 8%, se puede obtener el coeficiente α. Para ello, es necesario conocer el vector de Burgers, cuyo valor es de 2,46·10⁻¹⁰ m [243] y 2,50·10⁻¹⁰ m [244] para los materiales másicos S355J2 y SS316L, respectivamente; y el valor del módulo elástico transversal, cuyo valor es de 85 GPa [243] y 82 GPa [245] para el S355J2 y el SS316L, respectivamente. La ¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida. muestra

los resultados obtenidos del coeficiente α . Wen et al. [243] reportaron un valor de 0,25 para el S355J2 para dicho coeficiente y Swadener et al. [239] indicaron que dicho coeficiente se situaba entre 0,3 a 0,6 para metales. Por tanto, los valores obtenidos para el S355J2 y SS316L están en concordancia con los valores reportados en bibliografía. En el caso de los recubrimientos, se procede a la aplicación del mismo método para la obtención del coeficiente α , asumiendo que ni el vector Burgers ni el módulo transversal cambia respecto del material másico, ya que no existe cambio microestructural en el proceso de proyección. Tal y como se observa en la Tabla 5.1 los valores del coeficiente oscilan entre 0,5 y 0,75; estos coeficientes son superiores respecto al material masivo debido a la mayor dureza que muestran los recubrimientos.

Tabla 5.1 Valores del coeficiente α integrado en la ecuación (5.1 para las distintas condiciones de proyección y los materiales másicos.

Condición Proyección	α
800-40	0,67
800-50	0,57
800-60	0,67
800-70	0,54
900-40	0,63
900-50	0,56
900-60	0,75
900-70	0,73
1000-40	0,58
1000-50	0,76
1000-60	0,65
1000-70	0,56
1100-50	0,55
1100-60	0,50
1100-70	0,68
S355J2	0,25
SS316L	0,33

Una vez determinado el coeficiente α es posible obtener el radio a partir del cual este efecto de tamaño del radio del indentador desaparecería. Para ello, se determina la relación $141~\alpha^2\left(\frac{G}{H_0}\right)^2 b$, y se compara el valor obtenido con el del radio de indentador empleado para obtener la rama plástica, que fue de 5 μ m. En la Figura 5.17 se muestra con una línea horizontal el radio del indentador esférico y en columnas, los radios calculados para los materiales. Se

puede observar que todos están próximos a dicho valor de 5 μ m. Por tanto, existe un efecto de tamaño del radio del indentador.

Por consiguiente, la rama plástica de las curvas tensión deformación son corregidas a través de la ecuación (5.2:

$$\sigma_{corregido}^2 = \sqrt{\sigma_{TD}^2 - 141 \,\alpha^2 \mu^2 \frac{b}{R}} \tag{5.2}$$

donde σ_{TD} representa la tensión de indentación obtenida a través de las ecuaciones (3.25) y (3.26) [211], los valores de coeficiente α serían los calculados anteriormente (Tabla 5.1) y el radio sería de 5 μ m. La Figura 5.18 se muestra dicho régimen plástico sin efecto del tamaño del radio del indentador.

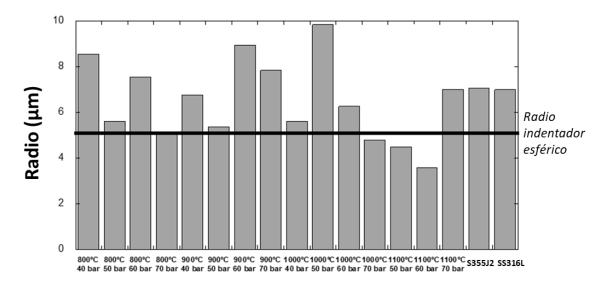


Figura 5.17 Valores del radio del indentador esférico que implican un efecto del tamaño para todos los materiales.

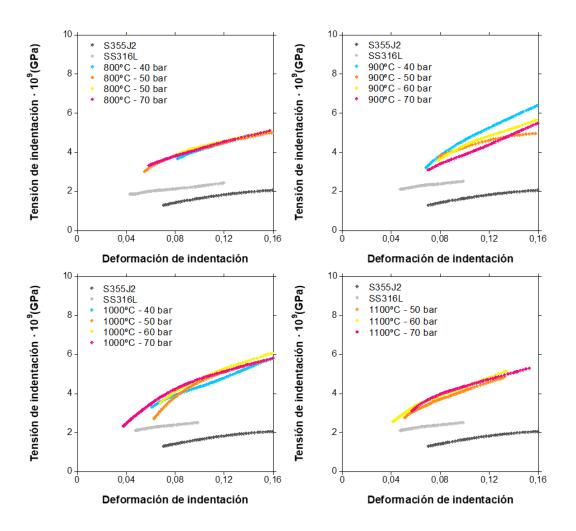


Figura 5.18 Gráficas del régimen plástico corregido para las distintas condiciones de proyección y los materiales másicos.

Existen diversos modelos empíricos de plasticidad que explican el comportamiento dentro del régimen plástico del material. En nuestro caso, las curvas tensión deformación se pudieron ajustar a una ley de Hollomon [246]. :

$$\sigma = K \varepsilon^n \tag{5.3}$$

donde K es una constante y n el coeficiente de endurecimiento. Aplicando dicha ley sobre las curvas tensión-deformación de los ensayos de indentación, se puede obtener el coeficiente de endurecimiento para los materiales analizados. En la Figura 5.19 se representan los índices de endurecimiento de todos los materiales. Así, para el caso del SS316L se obtuvo un valor de $0,27\pm0,05$ y $0,45\pm0,10$ para el S355J2, representados mediante una línea horizontal con su respectiva desviación estándar mediante el área sombreada en color gris. Kim et al. [247] y Yetna N'Jock et al. [248] determinaron las propiedades mecánicas de diversos metales mediante ensayos de tracción uniaxial. Ambos autores reportan valores de índice de endurecimiento para

aceros estructurales situados entre 0,16 y 0,34. Beghini et al [232] obtuvieron un índice de endurecimiento de 0,28 para el SS316L, Kim et al. [247] obtuvieron el mismo índice de endurecimiento para el caso del SS316L. Los resultados experimentales mediante indentación esférica muestra un índice de endurecimiento ligeramente superior para el S355J2, sin embargo, para el SS316L está en concordancia con lo estudiado por otros autores [232,247].

Las curvas tensión deformación corregidas (Figura 5.18) no presentan diferencias significativas respecto a los parámetros de proyección. Respecto a los índices de endurecimiento (Figura 5.19), todos los recubrimientos presentan mayores valores que el material masivo SS316L. Aunque con respecto al S355J2, los resultados se pueden considerar similares si se tiene en cuenta la desviación estándar que dicho material presenta.

A la vista de los resultados obtenidos mediante indentación, podemos decir que no se observa una clara influencia de los parámetros de proyección en el índice de endurecimiento de los recubrimientos analizados.

El estudio se completó con la realización de ensayos de microdureza Vickers. Esta microdureza se midió con la ayuda de un microdurómetro Buehler 2101 empleando un indentador Vickers y aplicando una carga de 100 gf. Se realizaron matrices de 25 huellas de forma aleatoria, sobre el corte transversal de cada muestra. Los resultados de los valores de microdureza obtenidos se relacionaron con la cantidad de defectos presentes en los recubrimientos (Figura 5.20). Se puede observar que existe una cierta correlación entre la cantidad de defectos y la dureza Vickers. Para las condiciones de 1000°C y 1100°C, cuanto mayor es la temperatura de proyección menor es la proporción de defectos y mayor es el valor de microdureza. El aumento de la presión de proyección da como resultado una menor cantidad de defectos y una mayor dureza. Si bien la condición de 70 bares muestra un comportamiento similar a los resultados obtenidos para 60 bares, hay que tener en cuenta que la presión de trabajo de 70 bares supondría proyectar al límite del equipo. Respecto a la temperatura de proyección de 800°C, no se muestran diferencias significativas dada la heterogeneidad que presentan estos recubrimientos. Sin embargo, 900°C parece suponer una etapa de transición en la cual parece observarse este efecto de la presión. Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, el comportamiento macroscópico de los recubrimientos está fuertemente influenciado por la presencia de los defectos. Por consiguiente, este resultado debe tenerse en consideración a la hora de realizar cualquier ensayo de caracterización a escala macroscópica.

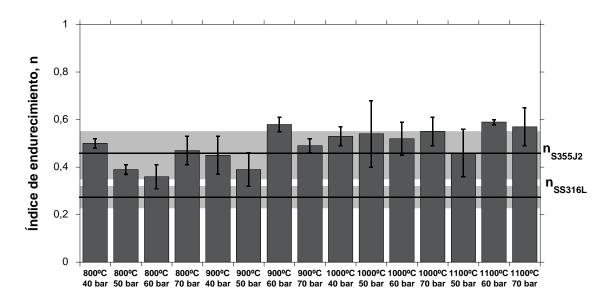


Figura 5.19 Índices de endurecimiento obtenidos mediante el ajuste de Hollomon sobre el régimen plástico de los distintos materiales incluyendo los materiales másicos y los recubrimientos.

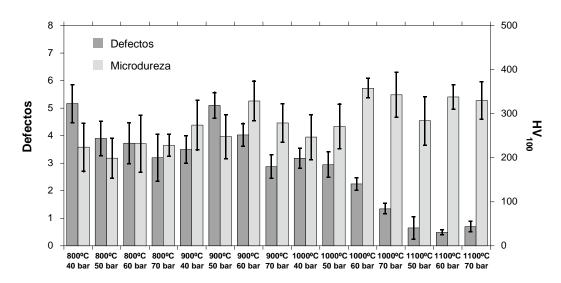


Figura 5.20 Relación de la cantidad de defectos detectados en los recubrimientos frente a la microdureza para una matriz de huellas aleatorias en el corte transversal.



La vida en servicio de las estructuras metálicas está afectada por la exposición de estos componentes a los fenómenos meteorológicos. En este sentido, el impacto de las partículas sobre la superficie genera en algunas ocasiones signos de rayado a escala local. Por tanto, sería interesante estudiar el comportamiento tribológico a través de ensayos de rayado, permitiéndonos clasificar el tipo de mecanismo de desgaste que está teniendo lugar. La metodología que se emplea permite calcular el volumen eliminado durante el proceso de rayado, determinando la tasa de desgaste e identificando los mecanismos presentes durante el proceso de rayado.

Los principales parámetros que varían en un ensayo de rayado son la velocidad de rayado a lo largo del surco y la carga de aplicación del indentador. Como se mencionó en el capítulo 3 de metodología, la longitud del surco fue de 300 µm. Para la selección de la velocidad de rayado y carga, se realizan previamente unos ensayos preliminares combinando ambos parámetros. La Figura 6.1a presenta los resultados de volumen eliminado por unidad de distancia, esta gráfica describe una relación proporcional directa entre el volumen eliminado respecto a la carga del indentador. Sin embargo, la velocidad del indentador no presenta diferencias significativas en relación con el cálculo de los volúmenes eliminados debido a las desviaciones estándar que se muestran. La correlación existente entre la fuerza y el volumen eliminado está relacionada con la ecuación de Archard's [214]. Por tanto, esta ecuación verifica la tendencia lineal que existe entre el volumen eliminado y la carga aplicada. La Figura 6.1b verifica la dependencia de la tasa de desgaste respecto de la fuerza aplicada en el indentador.

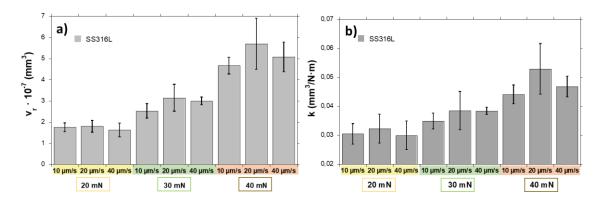


Figura 6.1 a) Representación del volumen eliminado por unidad de distancia sobre el material másico SS316L, variación de velocidad y carga del indentador, b) Representación gráfica de la tasa de desgaste calculada para las distintas velocidades y cargas del indentador sobre el material másico SS316L.

Ante estos resultados, la velocidad seleccionada fue de $10~\mu m/s$ al no considerarse un parámetro que afecte a la tasa de desgaste. Respecto a la carga del indentador, se adoptó por 30~mN como fuerza a aplicar para realizar los ensayos de rayado. Se descartó la carga de 20~mN

puesto que al ser un valor tan pequeño podría generar perdidas en la resolución de las medidas. En la Figura 6.2 se muestran los valores de las tasas de desgaste obtenidas mediante Archard [214] considerando las distintas condiciones de proyección, una velocidad de rayado de 10 μ m/s y una carga de indentador de 30 mN.

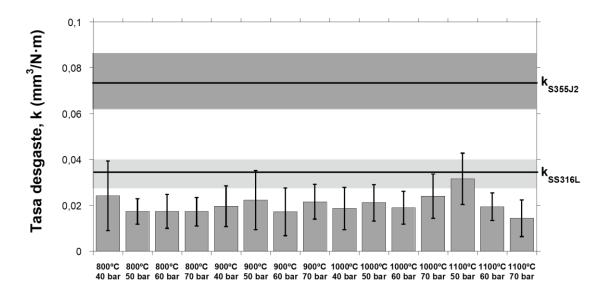


Figura 6.2 Tasas de desgaste para las distintas condiciones de proyección para una velocidad de 10 μ m/s y una carga de 30 mN.

Las líneas horizontales en la Figura 6.2 muestran las tasas de desgaste del sustrato y el material másico, incluidas en un área que representa su desviación estándar. La aplicación del SS316L produce una mejora de la resistencia del sustrato frente al desgaste. Además, todos los recubrimientos poseen tasas de desgaste similares o incluso menores que el SS316L. Los valores medios de desgaste se sitúan alrededor de los 2·10⁻² mm³ (N·m)⁻¹, a excepción del recubrimiento proyectado a 1100°C y 50 bares que poseen una menor resistencia frente al rayado. El efecto de la presión tiene mayor implicación sobre los recubrimientos proyectados a 1100°C, puesto que se observa una disminución progresiva respecto al aumento de presión. Sin embargo, este efecto no es visible para el resto de los rangos de temperaturas. Por otro lado, no se observa que exista un efecto de la temperatura en la tasa de desgaste al presentar valores similares.

En la Figura 6.3 y Figura 6.4 se observan los surcos de rayado realizados sobre los recubrimientos a distintas condiciones de proyección, para una carga de 30 mN y una velocidad de 10 μ m/s. Las imágenes del OM revelan la presencia de un resquebrajamiento del material a lo En la Figura 6.3 y Figura 6.4 se observan los surcos de rayado realizados sobre los recubrimientos a distintas condiciones de proyección, para una carga de 30 mN y una velocidad de 10 μ m/s. Las imágenes del OM revelan la presencia de un resquebrajamiento del material a lo largo del surco de rayado en algunos recubrimientos. Este fenómeno puede deberse a la

existencia de porosidad, grietas o fronteras débiles entre "splats" generados en el proceso de formación del recubrimiento. La deformación tiende a concentrarse cerca de las discontinuidades del material lo que podría explicar este resultado. Además, la iniciación y propagación de grietas se ve facilitada por la presencia de estos defectos.

La condición de 800°C se caracteriza por la aparición de resquebrajamiento en la mayoría de los surcos de rayado que se han analizado. Este resultado estaría relacionado con la falta de cohesión entre "splats" que se observó en el análisis microestructural del capítulo 4. Este mismo fenómeno es característico en los recubrimientos proyectados a 900°C, aunque en este caso podría deberse tanto a la falta de cohesión entre "splats" como a porosidades presentes en los materiales. En concreto las condiciones de trabajo de 50 y 60 bares destacan por la presencia de resquebrajamiento debido a la esa presencia de poros. A medida que la porosidad disminuye y, además existe una mejor adhesión entre las partículas, este fenómeno va desapareciendo como se aprecia para las temperaturas de 1000°C y 1100°C. Cabe destacar la presencia de grietas en los surcos observados en los recubrimientos proyectados a 1100°C y 50 bares.

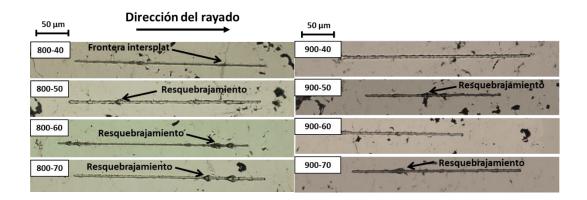


Figura 6.3 Imágenes representativas tomadas con el OM de los recubrimientos bajo las condiciones de proyección para las temperaturas de 800°C y 900°C.

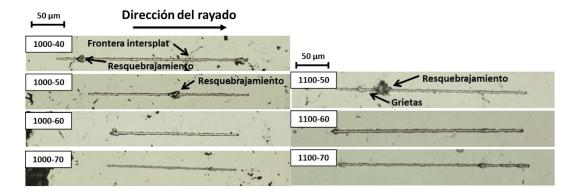


Figura 6.4 Imágenes representativas tomadas con el OM de los recubrimientos bajo las condiciones de proyección para las temperaturas de 1000°C y 1100°C.

Según Zum Gahr [249] la interacción entre dos cuerpos abrasivos puede generar una combinación de varios mecanismos: "microploughing", microcorte, microfatiga y microgrietas. El proceso de "microploughing" se caracteriza por una deformación plástica continua del material, acumulándose en los bordes del surco constituido. La acción repetitiva de una única partícula puede desembocar en una pérdida de material debido a un proceso de microfatiga. Por otro lado, el microcorte ocurre cuando se produce la eliminación de material como consecuencia de la formación de virutas en consonancia con el volumen eliminado del surco residual. Y, por último, las microgrietas se singularizan por una alta concentración de tensiones impuestas por las partículas abrasivas. En la Figura 6.5 se muestra una representación de dichos mecanismos.

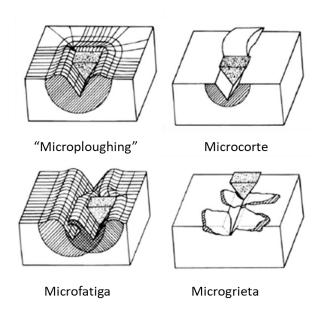


Figura 6.5 Representación de los mecanismos de desgaste según Zum Gahr [249]

Para identificar los mecanismos de desgaste, se realiza un estudio morfológico de los surcos de rayado residuales por SEM. Las características morfológicas pueden verse en la Figura 6.6. En esta figura se presentan imágenes SEM representativas de los surcos residuales de los recubrimientos proyectados a 60 bares de presión. Independientemente de la temperatura de proyección, todos los surcos se caracterizan por la acumulación de material en los bordes. Estos labios revelaron la activación de un proceso de deformación plástica durante el rayado (Figura 6.6a, 6.7b, 6.7c). No hubo diferencias significativas entre los recubrimientos en la cantidad de material acumulado en los bordes de los surcos, lo que indica que no hubo diferencias significativas en la contribución de la deformación plástica al material desplazado durante el proceso de rayado. Esto concuerda con los resultados de dureza asintótica que se muestran en el capítulo 5 de propiedades mecánicas, donde tampoco se observaron diferencias significativas. Durante el ensayo de rayado, el indentador afilado arrastra el material. Este material desplazado se acomoda en los bordes del surco por "microploughing" y se acumula en el frente del indentador por microcorte. Ambos procesos están dominados por la deformación plástica. Cuando el material acumulado alcanza un umbral de deformación, es decir, una deformación por fallo, el material se elimina del surco de rayado. Por otro lado, los surcos de los recubrimientos depositados a 1100 °C y 60 bares se caracterizaron por la presencia de grietas, indicando una combinación de deformación plástica y microgrietas. La Figura 6.6d muestra una imagen de surco residual representativa de un rayado realizado en este recubrimiento. Las grietas eran transversales a la dirección del rayado y se situaban en las regiones entre "splats". En consecuencia, para estas condiciones de proyección la unión entre los "splats" fue sensiblemente más débil que en los recubrimientos depositados en las otras condiciones. Aun así, la combinación de ambos mecanismos, deformación plástica y microgrietas, no ha proporcionado un incremento importante en la tasa de desgaste, al menos para 60 y 70 bares de presión respecto a los obtenidos para los otros recubrimientos (Figura 6.6). Quizás la contribución de ambos mecanismos de desgaste podría influir en otras variables del proceso de desgaste como el coeficiente de fricción.

Dirección de rayado

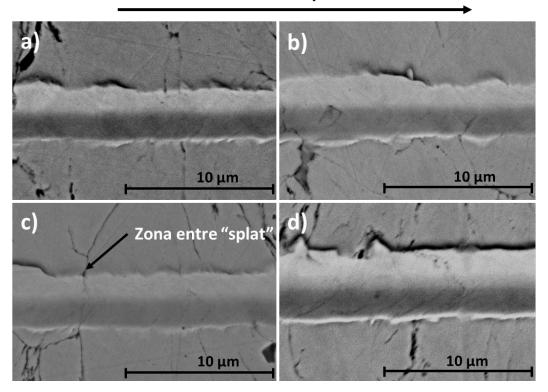


Figura 6.6 Imágenes en contraste BSE del surco de rayado. a) 800°C - 60 bar, b) 900°C - 60 bar, c) 1000°C - 60 bar y d) 1100°C - 60 bar

Zum Gahr [249] propuso una forma de determinar la relación entre el material eliminado por diferentes procesos (microcorte, microgrieta) y el material desplazado por el indentador. Esta relación se ha descrito a través del parámetro f_{ab} , que se determina a partir de los perfiles transversales de los surcos residuales. f_{ab} se define por la ecuación (6.1), donde A_T es el área de la sección transversal del surco de desgaste residual y (A_1+A_2) representa la cantidad de material que es empujado hacia los bordes del surco por deformación plástica (Figura 6.7a). Por tanto, A_T , representa el volumen por unidad de longitud de material que se incorpora como material acumulado en cada instante durante el movimiento del penetrador. Por lo tanto, esta ecuación no tiene en cuenta el material que se ha acumulado previamente y aún permanece frente al penetrador. Esto significa que el parámetro f_{ab} puede ser negativo, revelando un importante aporte de material acumulado en los bordes, como consecuencia del material acumulado a lo largo del recorrido realizado por el penetrador hasta la distancia a la que se mide el perfil transversal.

Para tener en cuenta el material acumulado anteriormente, se modifica la ecuación propuesta por Zum Gahr [249], de modo que el área de la sección transversal del surco de desgaste residual, A_T, se extendió desde el punto más profundo hasta el pico de los bordes del perfil transversal del surco residual (Figura 6.7b).

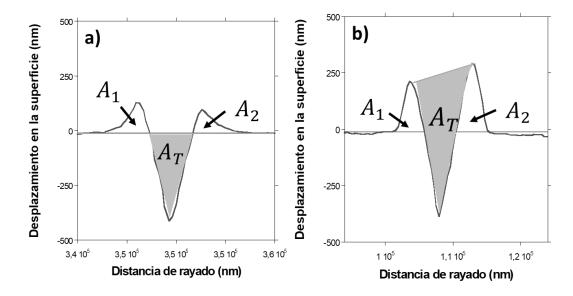


Figura 6.7 Representación del perfil transversal del surco de rayado. a) Interpretación geométrica de los parámetros de Zum Gahr para la relación del f_{ab}, b) Interpretación de los parámetros para la relación f_{ab}* establecida en el trabajo

Por lo tanto, la relación f_{ab}^* mantiene la misma ecuación que la propuesta por Zum Gahr [249], pero con un significado diferente para la cantidad de material desplazado, A_T (Figura 6.7 b).

$$f_{ab}^* = \frac{A_T - (A_1 + A_2)}{A_T} \tag{6.1}$$

Esta relación representa la parte de la tasa de desgaste correspondiente al material realmente eliminado del surco. Por lo tanto, una tasa de desgaste de material perdido, k_{LM} , se puede definir de la siguiente manera:

$$k_{LM} = f_{ab}^* * k \left(\frac{mm^3}{N \cdot m}\right) \tag{6.2}$$

Adicionalmente, la parte de la tasa de desgaste en el surco residual debido al proceso de "microploughing" por deformación plástica, k_{DP} , puede ser expresada como:

$$k_{DP} = (1 - f_{ab}^*) * k \left(\frac{mm^3}{N \cdot m}\right)$$
 (6.3)

Por tanto, las ecuaciones (6.2) y (6.3) permiten estimar la contribución de cada mecanismo en el proceso de erosión.

La contribución del "microploughing" y material eliminado para cada recubrimiento, así como los materiales másicos se representan en la Figura 6.8. En la mayoría de los recubrimientos se observa que no existe una clara diferencia entre la contribución de ambos mecanismos al proceso de desgaste, a excepción del recubrimiento proyectado a 1100°C y 50 bares. En este recubrimiento, las tasas de desgaste de ambos mecanismos fueron significativamente superiores a las obtenidas en los otros recubrimientos. Además, en este recubrimiento se observó una diferencia significativa en el aporte de ambos mecanismos, evidenciándose un mayor aporte de material eliminado frente al material acumulado en el surco residual por "microploughing". Como se puede observar en la Figura 6.6d, el surco residual del recubrimiento depositado a 1100°C se caracterizó por material acumulado en los bordes y por la presencia de grietas.

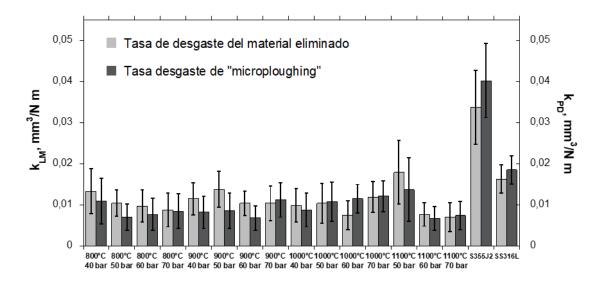


Figura 6.8 Comparativa de la contribución del mecanismo de "ploughing" y la tasa de desgaste debida al material eliminado aplicando el factor desarrollado en la ecuación (6.1).

La Figura 6.9 muestra los surcos de rayado residuales representativos de los recubrimientos depositados a 1100°C. Estos surcos se caracterizaron por la presencia de grietas a lo largo del surco de rayado. Además, mientras que las grietas aparecen esporádicamente en los surcos residuales de los recubrimientos proyectados a 60 y 70 bares; estos se hacen evidentes a lo largo del surco total sobre los recubrimientos depositados a 50 bares. Por lo tanto, un mecanismo de desgaste adicional asociado con la formación de grietas estaba actuando sobre estos recubrimientos. El efecto sinérgico de este mecanismo adicional puede explicar el

aumento significativo en el aporte de material eliminado característico de los recubrimientos proyectados a 1100° C y 50 bares.

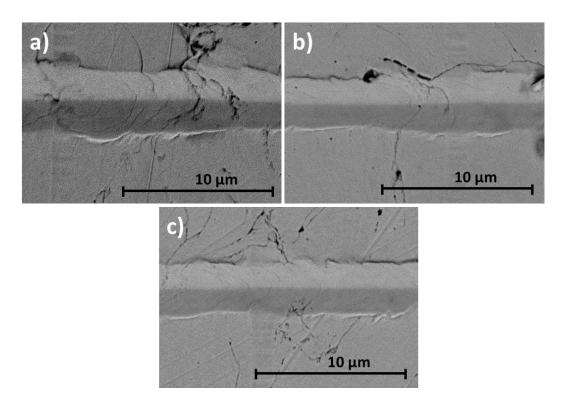


Figura 6.9 Imágenes en contraste BSE mostrando la presencia de grietas de los ensayos de rayado en los recubrimientos depositados a la temperatura de 1100 °C. a) 50 bar, b) 60 bar y c) 70 bar.

La Figura 6.10 muestra los coeficientes de fricción (COF) obtenidos de los ensayos de rayado en los recubrimientos. Además, las líneas continuas horizontales representan los valores promedio para los materiales másicos SS316L y S355J2. Los valores de COF obtenidos para los materiales másicos concuerdan con los valores reportados previamente por otros investigadores [250,251]. Los COF de los recubrimientos fueron inferiores a los obtenidos para el acero al carbono S355J2. Además, todos los recubrimientos exhibieron valores de COF cercanos a los obtenidos para el material másico SS316L [252,253]. La Figura 6.10 revela una cierta influencia de los parámetros de proyección en los valores de COF. Para una temperatura de proyección determinada, cuanto mayor es la presión, menor es el valor de COF. Sin embargo, esta tendencia se invierte para recubrimientos depositados a 1100°C. La presencia de microgrietas en los surcos de rayado puede explicar este singular comportamiento. Además, las desviaciones estándar sobre los valores medios del COF fueron pequeñas en todos los materiales analizados en este trabajo. Esto revela una evolución uniforme del COF a lo largo de la longitud del rayado, sin mostrar cambios en los mecanismos de desgaste durante los ensayos de rayado.

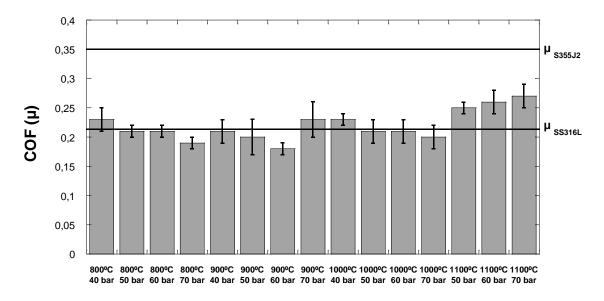


Figura 6.10 Coeficientes de fricción obtenido a través del módulo de fuerza lateral para las distintas condiciones de proyección.

La Figura 6.11 muestra una comparación entre la dureza y la tasa de desgaste de los recubrimientos. En los recubrimientos depositados a 800°C, 900°C, 1000°C no hay tendencia en las tasas de desgaste como también ocurre con la dureza. Por lo tanto, se puede inferir que el proceso de desgaste por rayado de estos recubrimientos estuvo dominado por la deformación plástica. La morfología de los surcos residuales de estos recubrimientos (Figura 6.6) corrobora esta suposición. En la mayoría de los recubrimientos dúctiles se puede observar una tendencia inversa con respecto a la dureza, revelando la deformación plástica como principal mecanismo de desgaste [41]. Sirvent et al. [254] obtuvieron la misma relación entre la dureza y la tasa de desgaste por rayado para los recubrimientos de Ti6Al4V depositados por CS a diferentes temperaturas de proyección. Los recubrimientos depositados a temperaturas más altas mostraron valores de dureza más altos y, por lo tanto, las tasas de desgaste más bajas.

Sin embargo, en los recubrimientos depositados a 1100°C se observa una tendencia decreciente de la tasa de desgaste con la presión de proyección, que no estuvo acompañada de una tendencia similar de la dureza. Este resultado revela la contribución del mecanismo de microgrietas al proceso de desgaste. Para estos recubrimientos, la energía inducida por el rayado fue disipada por dos mecanismos, deformación plástica y microgrietas, debido a esto, la dureza por sí sola no puede explicar la tendencia en las tasas de desgaste de los recubrimientos depositados a 1100°C. Vaz et al. [255] estudiaron el comportamiento de fricción y desgaste de los recubrimientos de cobre y titanio puros, realizados mediante CS. Obtuvieron que el comportamiento frente al rayado del recubrimiento de cobre estuvo dominado por la deformación plástica. Sin embargo, los recubrimientos de titanio proyectados con CS estuvieron

caracterizados por microfracturas y descohesión de partículas, lo que contribuyó significativamente a su peor comportamiento frente al desgaste. También se observaron características similares en los surcos de rayado residuales de los aceros duros en diferentes direcciones de rayado [256]. Pereira et al. [257] investigaron el desgaste abrasivo del acero perlítico mediante ensayos de rayado de varias pasadas en diferentes condiciones de carga normal (4 y 18 N) y número de ciclos de deslizamiento (de 1 a 12). Midieron la nanodureza y obtuvieron una relación entre los coeficientes de fricción y los parámetros de los ensayos de rayado. También caracterizaron la superficie desgastada de los ensayos de rayado mediante SEM. De acuerdo con los resultados reportados por Periera et al. [257], no observaron ningún efecto significativo de las condiciones de proyección sobre los valores de nanodureza. Sin embargo, los surcos residuales generados bajo 18 N de carga normal, se caracterizaron por un ancho y profundidad muy superiores a los obtenidos en los surcos residuales de las otras condiciones de ensayo. La caracterización morfológica reveló la presencia de grietas en los surcos residuales correspondientes. Por lo tanto, estas grietas revelaron el desarrollo de un mecanismo de desgaste adicional que aumentó la tasa de desgaste del acero perlítico en condiciones de carga máxima.

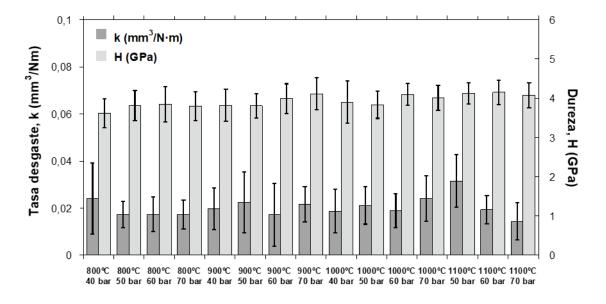
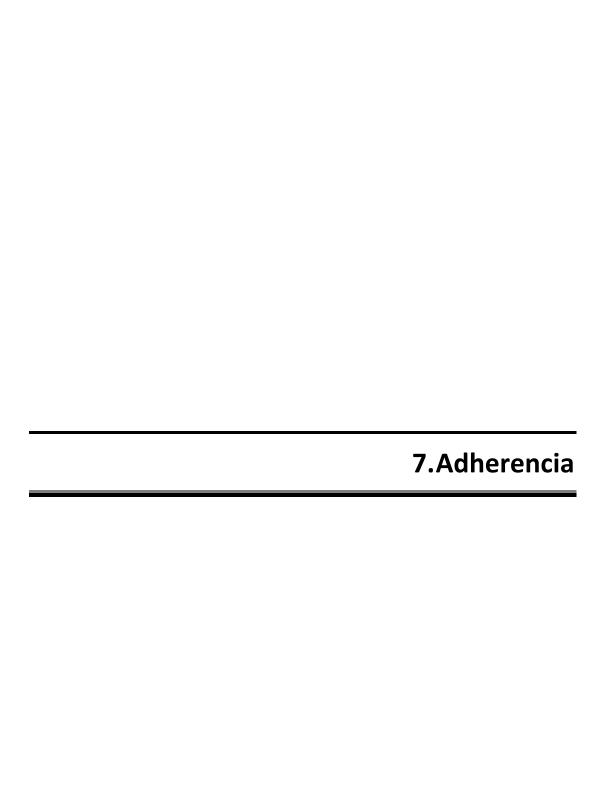


Figura 6.11 Comparación de la tasa de desgaste respecto a la nanodureza obtenida mediante Nix Gao [206]



De acuerdo con la discusión realizada en relación con los resultados de la dureza Vickers, los ensayos de adherencia se han llevado a cabo sobre las condiciones de 60 bares para las temperaturas de 900°C, 1000°C y 1100°C, puesto que se trata de una caracterización a escala macroscópica.

La Figura 7.1 muestra la topografía de la superficie tras el ensayo de adherencia, los valores de adherencia para la condición de 900°C a 60 bares y la imagen obtenida en SEM del corte transversal. El valor medio de la resistencia del adhesivo se representa mediante una línea horizontal y la desviación estándar a través de un área sombreada en gris. Los valores de la adherencia se igualan al valor correspondiente al adhesivo en dos de tres ensayos realizados. Un ensayo muestra una adherencia inferior al adhesivo, por lo que en este caso la medida obtenida representa la adherencia del recubrimiento. Además, para determinar el tipo de fallo de adherencia se realizaron cortes transversales en las huellas. La imagen de microscopía óptica de la superficie muestra un arranque de material para los ensayos 1 y 3. La imagen del microscopio óptico que presenta los valores más bajos de adherencia, muestra la propagación de una grieta en el recubrimiento, por tanto, el fallo del recubrimiento se produce por una falta de cohesión entre las capas que podría estar relacionada con la cantidad de defectos de la muestra. Meng et al. [258] observaron un comportamiento similar en recubrimientos de SS304L depositado sobre acero al carbono, para un rango de temperaturas de proyección de 450°C a 550°C con una presión de 30 bares, utilizando nitrógeno como gas propulsante. Estos autores realizaron pruebas de tracción uniaxial utilizando un sistema Zwick Z100/SN3A. Los recubrimientos proyectados a 450°C presentaban una mejor resistencia cohesiva determinada por la presencia de una alta porosidad e intercaras débiles.

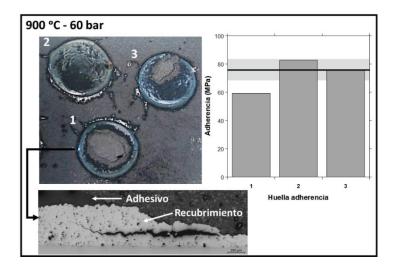


Figura 7.1 Resultados de adherencia para la condición de 900°C y 60 bares.

Respecto a las temperaturas de proyección 1000°C y 1100°C presentan similitudes tanto en la topografía de la superficie, así como en el corte transversal. La adherencia de estos recubrimientos sería superior a la resistencia del adhesivo utilizado. Ambas condiciones de proyección albergan una alta adhesión al sustrato. Por tanto, los valores obtenidos representan una cota inferior de adhesión de los recubrimientos. Finalmente, la sección transversal observada en el SEM muestra claramente el fallo por la unión con el adhesivo mostrando el recubrimiento intacto. Esto podría apuntar a una mejora de la cohesión del recubrimiento.

Como consecuencia del aumento de temperatura. Esta mejora se relaciona con el aumento de la capacidad de las partículas [259]. Esta tendencia fue observada por Meng et al. [258], en cuyo estudio obtuvo que la resistencia cohesiva mejoró en un 30% con el aumento de temperatura, siendo 73 ± 3 MPa el valor de resistencia cohesiva para el recubrimiento proyectado a 550°C.

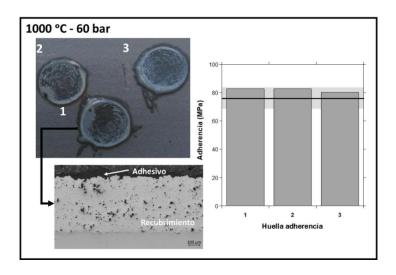


Figura 7.2 Resultados de adherencia para la condición de 1000°C y 60 bares.

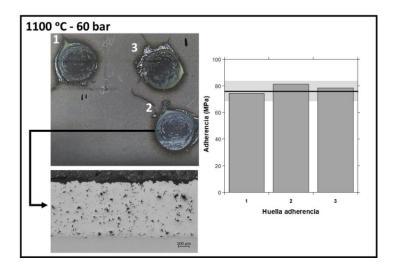
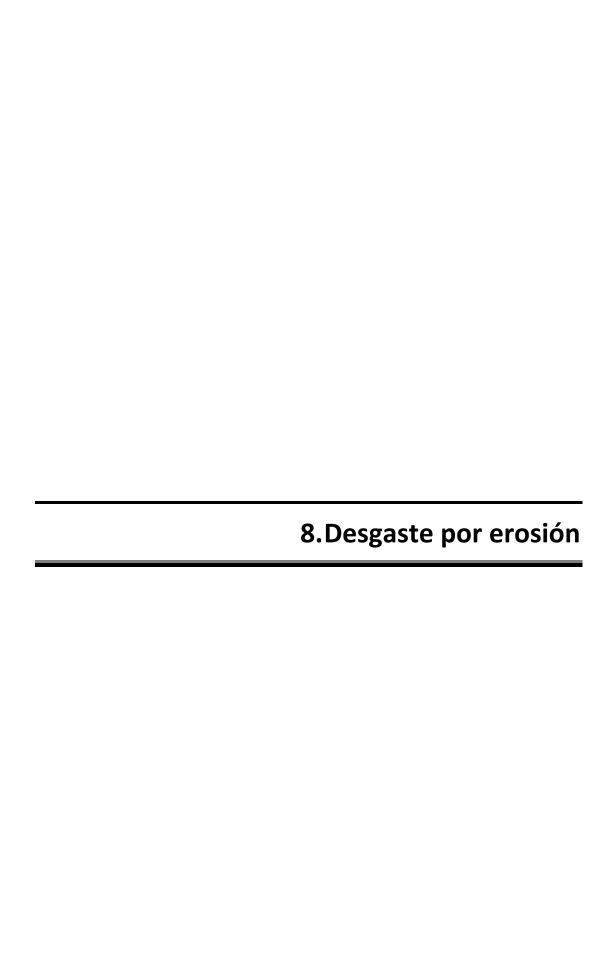


Figura 7.3 Resultados de adherencia para la condición de 1100°C y 60 bares.



El objetivo de los ensayos de erosión es evaluar la resistencia del material frente al impacto de partículas abrasivas sobre la superficie. La colisión de las partículas sobre la superficie se produce con diferentes ángulos de incidencia. El ángulo de incidencia constituye una variable a tener en cuenta en el cálculo de la tasa de erosión. Por tanto, en el siguiente epígrafe se analizará la influencia de esta variable en el proceso de erosión. Para ello los ensayos de erosión se realizaron utilizando dos ángulos de incidencia: el de 90°, o incidencia normal, y el de 60°, o incidencia angular. Las demás variables se mantuvieron constantes para cada uno de los ensayos. En capítulos anteriores se han definido las condiciones de proyección que podrían tener un mejor comportamiento a erosión de acuerdo con el análisis de su microestructura, propiedades mecánicas y ensayo de rayado. De esta forma, se selecciona la presión de 60 bares para las temperaturas de 900°C, 1000°C y 1100°C.

En el ensayo de erosión se mide la masa de material eliminado y la masa de partículas incidentes, ambas expresadas en gramos. En el capítulo 3 se definió la tasa de erosión como el cociente entre la masa de material eliminado y la masa de partículas incidentes, por tanto, las pendientes de dichas líneas rectas representan la tasa de erosión (Figura 8.1). Cuando el ángulo de incidencia es de 90°, todos los recubrimientos poseen un mejor comportamiento frente a erosión en comparación con el SS316L. Si se comparan estas tasas de erosión a incidencia normal con el acero al carbono empleado como sustrato, los recubrimientos poseen valores similares, a excepción del recubrimiento de 1100°C. Por otro lado, el comportamiento con una incidencia angular da como resultado unas tasas de erosión que son similares al SS316L, aunque tiene un comportamiento relativamente peor a erosión que el S355J2. El recubrimiento depositado a 900°C presenta una mayor tasa de erosión que podría estar relacionada con el aumento de defectos comparado con el resto de las temperaturas de proyección. Para una mejor visualización de estas tendencias, en la Figura 8.2 se presenta un gráfico de barras comparativo para ambos ángulos incidentes.

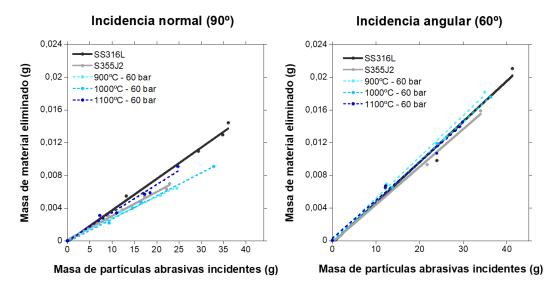


Figura 8.1 Representación de la masa de material eliminado frente a la masa de partículas incidentes para los distintos recubrimientos, además de los materiales másicos.

Existe una notable diferencia al variar el ángulo de impacto de las partículas abrasivas (Figura 8.2), la tasa de erosión aumenta para ángulos de incidencia más rastantes. Este resultado coincide con numerosas investigaciones desarrolladas por varios autores [15,52,55,218,260], siendo lo esperado para metales en general. Por ejemplo, Ben-Ami et al. [53] y Nguyen et al. [56] estudiaron la dependencia del ángulo de impacto sobre aceros austenísticos. Empleando partículas de sílice (SiO₂) con un diámetro de 326µm y partículas de arena con alúmina como principal componente para un diámetro de 90 µm, respectivamente. Las velocidades de impacto de partículas fueron de 100-104 m/s para el estudio del SS304R, y 200 m/s para el SS304L. Ambos investigadores reportaron tasas de erosión a 60° superiores a las obtenidas para un ángulo de incidencia normal. Laguna-Camacho et al. [261] y Malik et al. [262] estudiaron el proceso de erosión sobre SS316L. Estos autores analizaron diferentes ángulos de incidencia (30°, 45°, 60° y 90°) utilizando como abrasivo partículas de carburo de silicio con un diámetro de 420-450 μm y partículas de alúmina con un diámetro de 50 μm, ambas con forma angular. Ambos estudios se realizaron siguiendo la norma ASTM G76-95, con velocidades de partícula de 24 y 60 m/s, respectivamente. Los resultados de ambos trabajos muestran que el ángulo de 60° implica una mayor erosión frente al ángulo de incidencia normal. Por tanto, se verifica la existencia de la dependencia la tasa de erosión con el ángulo de impacto. En nuestros resultados experimentales la incidencia angular también supone un ataque más agresivo como consecuencia de la combinación de varios mecanismos de desgaste.

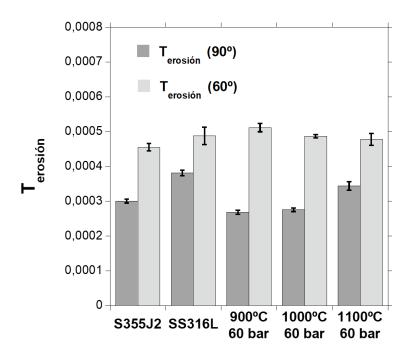


Figura 8.2 Tasas de erosión determinadas a partir del cociente de la masa de material eliminado y la masa de partículas incidentes representada en la Figura 8.1.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 8.2, la erosión con incidencia angular presenta una ligera tendencia a un mejor comportamiento frente a erosión con el aumento de temperatura. Esta tendencia también parece repetirse para la incidencia normal, excepto para la condición de 1100°C. Para explicar esta diferencia se realizó estudio morfológico de las huellas residuales de erosión para observar si hay algún cambio en la microestructura. El estudio morfológico de los perfiles de las huellas transversales para ambos ángulos de incidencia se visualiza en la Figura 8.3.

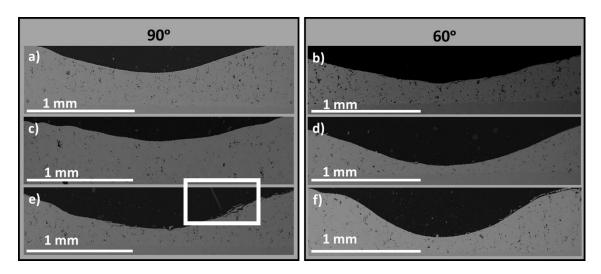


Figura 8.3 Imágenes en contraste BSE del corte transversal de la huella de erosión para el ángulo de incidencia normal y angular. a) 900°C – 60 bar, b) 1000°C – 60 bar y c) 1100°C – 60 bar.

Las imágenes de las secciones transversales (Figura 8.3) para el ángulo de incidencia normal muestran diferencias para el recubrimiento proyectado a 1100°C. En este caso se observa un cierto desprendimiento de material en la superficie (Figura 8.3e) que induciría a un mecanismo de desgaste adicional. El material agotaría su capacidad de deformarse plásticamente y, se produce la formación y propagación de grietas. La aparición de estas grietas podría explicar el aumento de la tasa de erosión. En incidencia angular no se observan grandes diferencias entre las distintas huellas de erosión. La Figura 8.4 muestra un detalle de las superficies bajo la huella de erosión de cada una de las condiciones de proyección.

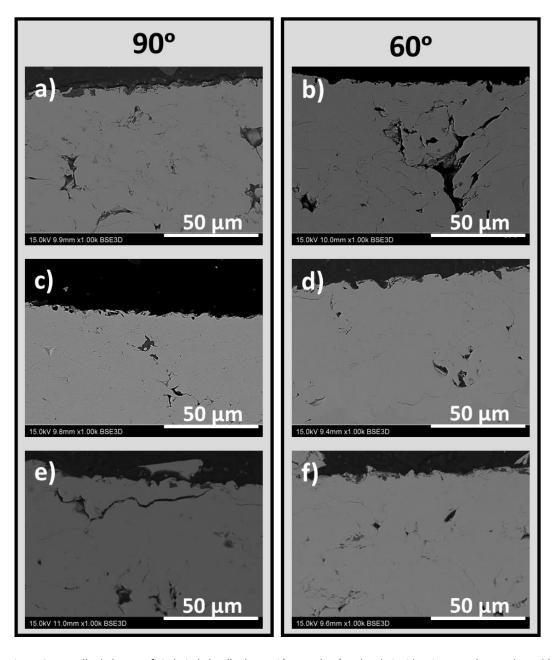


Figura 8.4 Detalle de la superficie bajo la huella de erosión para los ángulos de incidencia normal y angular. a-b) $900^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar}; \text{c-d}) \ 1000^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar}; \text{c-d}) \ 1000^{\circ}\text{C} - 60 \text{ bar};$

Además de la caracterización de las superficies de erosión en el corte transversal, se estudió la topografía de las huellas de erosión en vista cenital. El proceso de erosión en los materiales dúctiles está dominado por la deformación plástica. El material se somete a múltiples impactos durante el proceso de erosión originando dos mecanismos principales: corte y "ploughing". En el caso de "ploughing" el material es eliminado cuando alcanza un valor umbral de la deformación definido por Hutchings [218] como deformación crítica. A continuación, se describen los dos mecanismos que surgen como consecuencia del proceso de erosión.

Por un lado, el mecanismo de "ploughing" es debido al continuo impacto de las partículas abrasivas, se puede identificar por el desplazamiento de material hacia los lados y el frente (Figura 8.5).

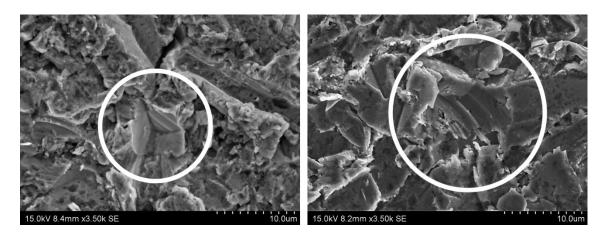


Figura 8.5 Signos del mecanismo de "ploughing" observados mediante SEM del material masivo SS316L.

Por otro lado, el mecanismo de corte aparece por microrayados realizados por la partícula. En estas huellas se puede identificar las aristas y la orientación del movimiento de la partícula en el instante del impacto. A medida que se forma el surco también puede observarse un desplazamiento del material frontal y lateral. Un ejemplo de este mecanismo se observa en la Figura 8.6, en donde el área señalada marca el impacto de una partícula sobre la superficie ocasionando un corte y un levantamiento del material en los bordes de la pista de rayado (labios).

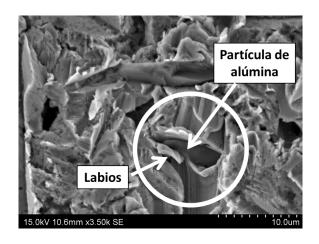


Figura 8.6 Signos del mecanismo de corte observados mediante SEM del material masivo SS316L.

En general, se observaron similitudes en las superficies de todos los recubrimientos. Las imágenes que se muestran a continuación representan la morfología superficial de los recubrimientos para los ángulos de incidencia normal y angular (Figura 8.7, Figura 8.8 y Figura 8.9). El análisis cualitativo de las imágenes bajo incidencia normal presenta signos característicos de un mecanismo de "ploughing", identificándose huellas con desplazamiento lateral de material provocado por el impacto de la partícula abrasiva sobre la superficie. Respecto al ensayo a incidencia angular se muestran ambos mecanismos, tanto "ploughing" como corte. Las huellas debidas a un mecanismo de corte tienen una longitud de rayado de 20 µm aproximadamente. Además, en algunas de estas huellas se pueden observar los labios como efecto de la deformación plástica que ocurre. Por tanto, se afirma que durante el proceso de erosión con incidencia normal está dominado por un mecanismo de "ploughing" y, durante incidencia angular se produce una combinación de ambos mecanismos. Este mismo comportamiento se ha observado para otros materiales dúctiles como Ni [263], Ti6Al4V [68] y SS446 [264].

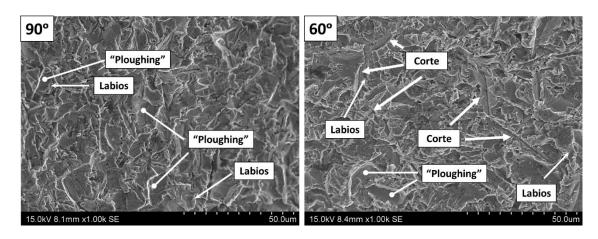


Figura 8.7 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de proyección 900°C y 60 bar.

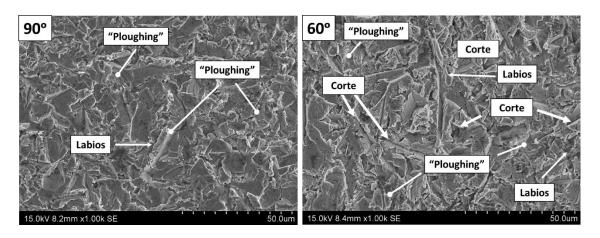


Figura 8.8 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de proyección 1000°C y 60 bar.

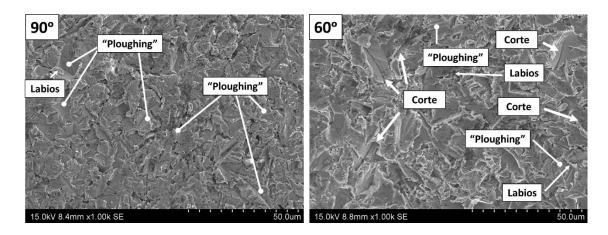


Figura 8.9 Imágenes en contraste SE de la huella de erosión en vista cenital. Condición de proyección 1100°C y 60 bar.

Si como se ha dicho anteriormente, el proceso de erosión está dominado por la deformación plástica, se espera un aumento de la dureza bajo la superficie de la huella de erosión. Para evaluarlo se realizaron sobre las huellas de erosión matrices de dureza Vickers con una carga de 50 gf durante 15 s sobre los cortes de las huellas transversales y en una superficie alejada de dicha huella. En las Figuras 8.10 a 8.12 se representan los perfiles de dureza para cada una de las condiciones de proyección En cada gráfica se distinguen dos líneas horizontales, que representan los valores medios de dureza Vickers del recubrimiento (HV_{Rec}) y el del sustrato S355J2 (HV_{S355J2}). Ambas líneas están integradas en un área de color gris que muestra la desviación estándar de los resultados. El eje de abscisas representa la distancia de las huellas de indentación respecto a la superficie de erosión. Los recubrimientos exhiben una ligera deformación plástica en la superficie, siendo más acentuada en la condición de 1000°C. Además, se obtuvieron imágenes en el SEM de los cortes transversales de las huellas de erosión para visualizar diferencias en los "splats". Se observó un aumento de la elongación de los "splats" en

la zona superficial de la huella. Por tanto, podríamos decir que la deformación plástica provocada por la erosión es muy localizada.

Por tanto, a la vista de los resultados mostrados en la Figura 8.2, el recubrimiento de 1100°C presenta un peor comportamiento frente a erosión. Además, se han identificado dos mecanismos de erosión el "ploughing" y corte, ambos dominados por la deformación plástica. En el caso de 1100°C aparece un mecanismo adicional a incidencia normal, con la formación y propagación de las grietas en los cortes de las huellas transversales.

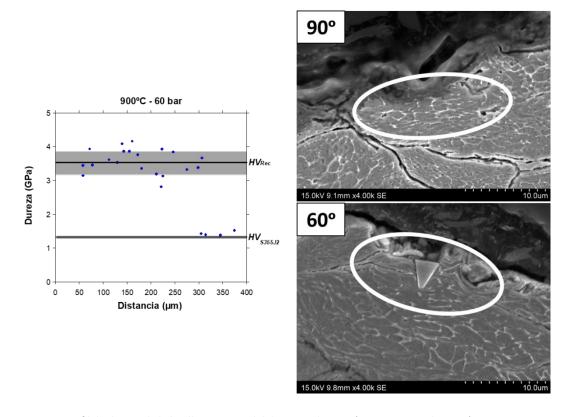


Figura 8.10 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 900°C y 60 bar. Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión

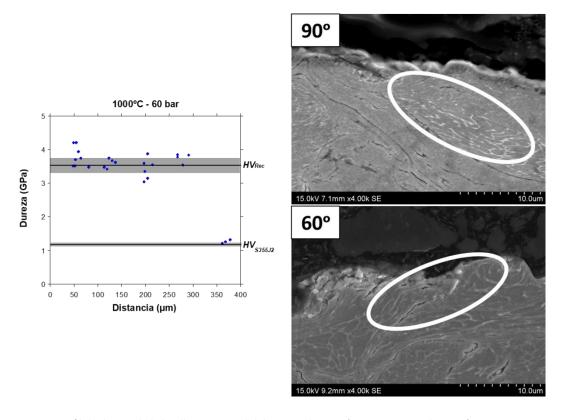


Figura 8.11 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 1000°C y 60 bar. Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión

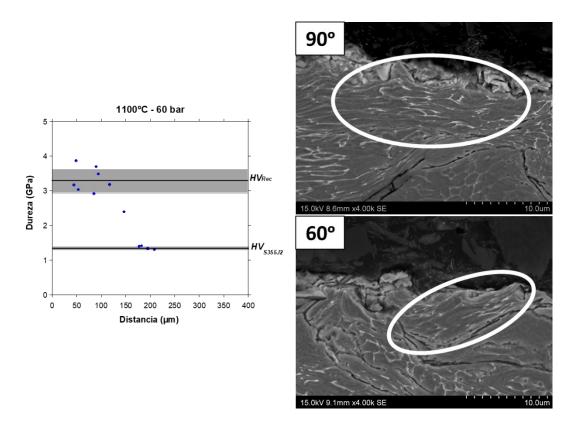


Figura 8.12 Perfil de dureza de la huella transversal del ensayo de erosión a 1100°C y 60 bar. Imágenes en contraste SE de la sección transversal de la superficie de erosión.



La Figura 9.1 muestra la fracción de volumen erosionado, FS, en función del ángulo de impacto, que se obtiene de las simulaciones del proceso de erosión para el impacto de una partícula angular con diferentes orientaciones y de una partícula esférica. El área sombreada representa el valor de FS obtenido para cada ángulo de incidencia de la partícula angular en sus diferentes orientaciones. La línea negra representa el valor de FS para diferentes ángulos de incidencia de la partícula esférica. Se puede observar que la línea negra se extiende a lo largo del valor medio del área sombreada. Es decir, que el impacto de una esfera es equivalente al promedio de los impactos generados por una partícula angular en sus diferentes orientaciones. En el ensayo experimental se tiene el impacto de muchas partículas angulares con diferente orientación. Por ello, este resultado permite simplificar la simulación del proceso de erosión a un impacto con una partícula de forma esférica. Además, tras el ensayo experimental se ha observado que la huella de erosión tiene una geometría en forma de casquete esférico. Por tanto, se trabaja bajo la hipótesis de que el proceso de erosión puede asemejarse al impacto de una única partícula esférica que tuviese una relación de tamaño de elemento de 2,5 respecto al paralelepípedo.

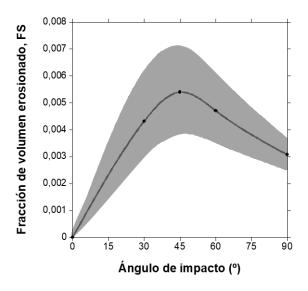


Figura 9.1 Variación de la fracción de volumen erosionado respecto al ángulo de impacto de la esfera representada mediante la línea negra.

A continuación, se realiza el proceso iterativo descrito en el capítulo 3 de metodología para obtener el valor de deformación crítica. En la Tabla 9.1 se puede observar que el valor de la deformación crítica de los materiales masivos, es en torno al 15% [265,266]. Este valor está del orden de los reportados en bibliografía para materiales dúctiles. Sin embargo, los recubrimientos presentan valores bajos de deformación crítica. Esto podría estar relacionado

con las imágenes de SEM del corte transversal de la huella de erosión en las que se observó que la deformación plástica generada por el proceso de erosión estaba muy localizada.

Tabla 9.1 Deformación crítica obtenida a partir del proceso iterativo descrito en el capítulo 3 de metodología

Material	Deformación crítica (%)
S355J2	17,0
316L	12,0
900-60	8,5
1000-60	8,0
1100-60	8,2

La Figura 9.2 presenta una comparativa del ensayo experimental y la simulación realizadas para los materiales masivos y las distintas condiciones de proyección. La comparativa se realiza a través de un coeficiente relativo que se define como el volumen perdido por partícula esférica respecto al volumen perdido por partícula esférica para el sustrato. Si se comparan ambas gráficas, se puede observar que en el caso del ángulo de incidencia normal (Figura 9.2a) existe una tendencia similar entre la simulación y la experimentación. En el caso de incidencia angular (Figura 9.2b), se produce un cambio de tendencia sobre el recubrimiento de 900°C que se podría haber generado debido a la mayor cantidad de defectos presentes en este recubrimiento. Puesto que hay que tener en cuenta que el paralelepípedo que representa al sustrato se simula como un material homogéneo, el cual no posee ningún defecto, como puede ser la porosidad o la falta de continuidad, por tanto, esta podría ser la responsable de esta discrepancia.

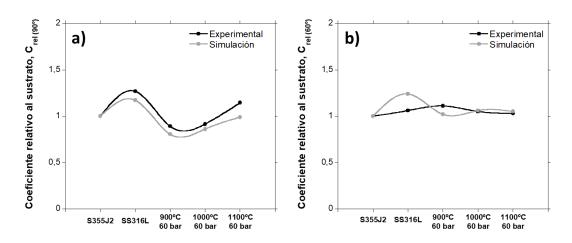


Figura 9.2 Comparativa de coeficientes relativos respecto al S355J2 para el ensayo experimental y el simulado. a)
Ángulo incidencia normal, b) Ángulo incidencia angular.

Tras verificar que el modelo de simulación propuesto es capaz de reproducir el ensayo experimental, se realizan simulaciones para distintos ángulos de incidencia con el objetivo de predecir sobre que ángulo podría darse la máxima fracción de volumen erosionado. Se estudian los ángulos de impacto comprendidos entre 10° y 90°. En la Figura 9.3 se puede apreciar que el ángulo de impacto que supondría una mayor erosión sobre el sustrato es de 45°. Kleis et al. [52] estudiaron la influencia del ángulo de incidencia sobre un acero dulce mediante el impacto de partículas esféricas de hierro a una velocidad de 120 m/s. Por otro lado, Ben-Ami et al. [53] realizaron ensayos de erosión para un acero austenítico, que presentaba una microdureza de 4,46 GPa y un módulo elástico de 205 GPa, con partículas abrasivas de SiO₂ para una velocidad de impacto de 100 m/s. Ambos investigadores situaron 40° como el ángulo de máxima erosión, además se mostraron curvas similares a las obtenidas en la Figura 9.3 del S355J2. Respecto del acero inoxidable 316L el máximo ángulo de erosión se situaba en los 45°. Nguyen et al. [56] evaluaron el impacto del ángulo de incidencia sobre la tasa de erosión para el SS304L, obteniendo el mismo resultado a través del modelo de dinámica de fluidos computacional. Utilizaron óxido de aluminio como material abrasivo que impactó a una velocidad de 200 m/s, evaluando ángulos de impacto de 0° a 90° en intervalos de 10°. La mayor tasa de erosión se produjo para el ángulo de 40°. Este valor fue obtenido por otros investigadores que estudiaron diversos materiales dúctiles como el Ti-Al4-V6 [185,267]. Laguna-Camacho et al. [268] evaluaron el comportamiento frente a erosión a través del impacto de partículas abrasivas de carburo de silicio a una velocidad de 24 m/s de acuerdo con la norma ASTM G76-95 sobre acero SS316L. Los resultados mostraron que la máxima tasa de erosión se obtuvo para un ángulo de incidencia comprendido entre 45° y 50°.

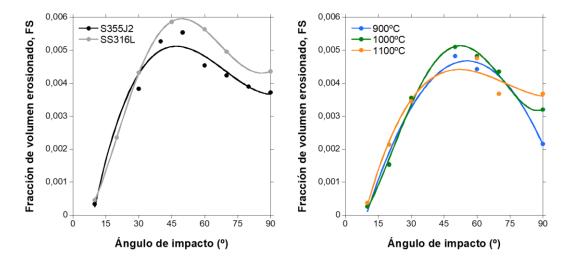
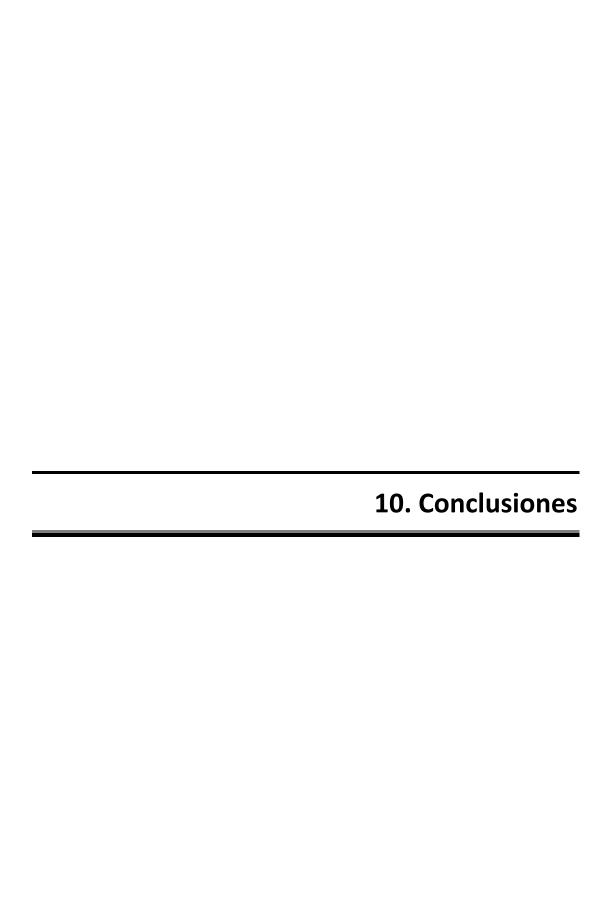


Figura 9.3 Influencia de la fracción de volumen erosionado respecto al ángulo de impacto para los materiales másicos además de los recubrimientos.

A la vista de los resultados se puede concluir que el modelo propuesto reproduce los ensayos experimentales para aquellos recubrimientos que no presenten una gran cantidad de defectos presentes en los recubrimientos.



El principal objetivo de esta investigación fue evaluar la viabilidad de la técnica CS para la reparación y mantenimiento de estructuras metálicas. Los componentes de las estructuras metálicas sufren diversos tipos de desgaste (desgaste abrasivo, corrosivo, erosivo y por fatiga), siendo los responsables de que se produzcan fallos en su vida útil en servicio. Por tanto, la finalidad de los recubrimientos será reparar estas zonas dañadas evitando que se produzca el reemplazo del material, lo cual supondría un problema medioambiental y mayores costes económicos. Se utiliza como material de partida el acero inoxidable 316L para evitar el desgaste corrosivo, la cual es una de las principales razones de fallo que se producen en estructuras que están expuestas a ambientes marinos como son las plataformas offshore. Los recubrimientos se depositaron utilizando nitrógeno como gas propulsante, con temperaturas de proyección de 800°C a 1100°C y presiones de gas de 40 a 70 bares. Las condiciones a partir de 1000°C y 50 bares se consideraron innovadoras en el momento de inicio de la tesis, al no existir estudios previos en ese material.

Los resultados de la investigación respecto a la influencia de los parámetros de proyección sobre la calidad de los recubrimientos de SS316L indicaron:

Los recubrimientos de SS316L se depositaron satisfactoriamente para el intervalo de temperaturas y presiones que se propusieron inicialmente. La microestructura observada en las imágenes de SEM fue característica de un material depositado por CS. El aumento de temperatura y presión derivó en un recubrimiento más compacto y, por tanto, con menor cantidad de defectos (porosidad o faltas de continuidad). Los recubrimientos depositados a 800°C muestran mayor proporción de defectos, debido fundamentalmente a una falta de cohesión entre "splats", que se puede observar por la clara diferenciación de las fronteras entre "splats". Por tanto, el incremento de estos parámetros se tradujo en una mejora de la microestructura de los recubrimientos, obteniéndose un espesor medio superior a 400µm. Respecto a la intercara, se pudo observar el "Jetting", fenómeno que es necesario para que se produzca la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, mostrándose una buena unión entre ellos. Mediante el cálculo de los factores de forma se pudo observar que no existe una diferencia significativa en el grado de deformación de los "splats" respecto de los parámetros de proyección.

-Las propiedades mecánicas de los recubrimientos no mostraron diferencias significativas respecto a los parámetros de proyección, si bien se mostró un aumento de la dureza respecto al material masivo SS316L, como consecuencia de la

deformación plástica que experimentan las partículas durante el proceso de CS. Sin embargo, las medidas de microdureza mostraron la influencia de la proporción de defectos sobre las propiedades mecánicas de los recubrimientos. El estudio de la influencia de los defectos sobre la dureza se realiza para poder evaluar el comportamiento en ensayos macroscópicos, la presencia de defectos supondría un peor comportamiento a desgaste durante la vida en servicio útil. Se observa una influencia de la proporción de defectos respecto a la microdureza para las condiciones de 1000°C y 1100°C. En estos recubrimientos el aumento de presión da lugar a una disminución de la proporción de defectos y, por tanto, conllevaba a una mayor dureza. Sin embargo, para la condición de 70 bares se obtuvo un resultado similar macroscópico. Por tanto, se concluyó que el beneficio obtenido no justificaba emplear el sistema de CS al límite de operación, con los problemas técnicos que esto puede provocar. Este efecto no es tan significativo para las temperaturas de 800°C y 900°C.

Respecto al comportamiento tribológico de los recubrimientos frente a procesos de degradación mecánica, se mostraron las siguientes conclusiones:

La evaluación de la resistencia a escala local realizada mediante ensayos de rayado con punta Berkovich muestran que todos los recubrimientos tienen tasas de desgaste inferiores a los materiales masivos. Además, los COFs de los recubrimientos son similares a los materiales masivos. Los parámetros de proyección no presentan una influencia significativa en la tasa de desgaste de los recubrimientos. Además, no se deduce ninguna relación entre las condiciones de proyección y las tasas de desgaste. Sin embargo, los recubrimientos depositados a 1100°C y 50 bares muestran una mayor tasa de desgaste. Se ha desarrollado una metodología basada en el estudio de Zum Gahr [249] que permite separar la contribución del material eliminado por corte de la del material acumulado en el surco de desgaste residual por "microploughing". Esta metodología revela que tampoco existen diferencias significativas en la contribución de cada mecanismo al proceso de desgaste en todos los recubrimientos, excepto en el depositado a 1100°C. A esta temperatura de proyección, los surcos residuales se caracterizaron por la acumulación de material en los bordes y por la presencia de grietas. Este proceso de agrietamiento no fue significativo en los recubrimientos depositados a 60 y 70 bares. Sin embargo, es relevante en los recubrimientos depositados a 50 bares de presión. En estos recubrimientos el proceso de eliminación de material se produce mediante un proceso combinado de microcorte y formación de microgrietas. La caracterización morfológica de los surcos residuales revela que el proceso de rayado está dominado por la deformación plástica para la mayoría de los recubrimientos y los materiales másicos. Sin embargo, el mecanismo de agrietamiento es predominante en los recubrimientos depositados a 1100°C y 50 bares, revelando un significativo efecto sinérgico con los otros mecanismos de desgaste, justificando su mayor tasa de desgaste.

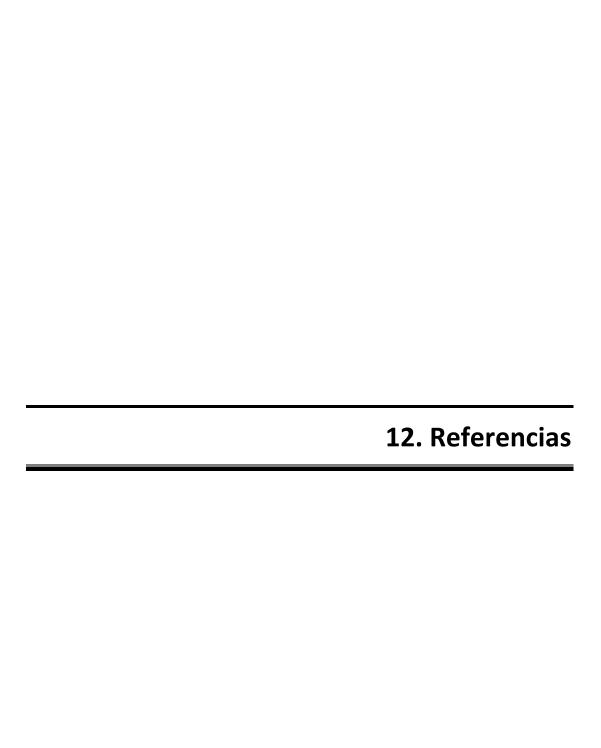
- Los ensayos macroscópicos frente a degradación mecánica se llevaron a cabo para evaluar el efecto de la temperatura para la presión de 60 bares. Esta selección de parámetros de proyección se realiza de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la caracterización microestructural y mecánica. Las tasas de erosión para incidencia normal son inferiores a las observadas en el SS316L másico y similares al acero al carbono, a excepción del recubrimiento depositado a 1100°C. Para incidencia angular los recubrimientos muestran tasas similares a los materiales masivos. El comportamiento que muestran los recubrimientos es similar a la mayoría de los materiales dúctiles, presentando mayores tasas de erosión para incidencia angular. El análisis de las superficies de las huellas de erosión muestra que el proceso está dominado por deformación plástica. Se muestran como mecanismos de desgaste "ploughing" y corte. El primero es el único observado para incidencia normal, sin embargo, para un ángulo de 60° se produce una combinación de ambos mecanismos. Además, los cortes transversales de las huellas de erosión y los perfiles de dureza nos muestran que la deformación plástica se produce es a nivel muy local sobre la superficie de las huellas de erosión. Se visualiza por una mayor elongación de los granos que forman los "splats".
- La simulación de elementos finitos nos permite predecir la influencia del ángulo de impacto sobre la fracción de material eliminado. Esta simulación adopta como hipótesis que el impacto de un millón de partículas, que tendrán diferentes orientaciones, se puede simplificar como el impacto de una esfera siempre que se mantenga la relación de tamaño entre la esfera y el paralelepípedo de 2,5. Este modelo se alimenta de los resultados obtenidos en la caracterización mecánica de los recubrimientos. El modelo propuesto muestra tendencias similares a las obtenidas en los ensayos de erosión para aquellos recubrimientos que presentan una baja cantidad de defectos. Además, permite predecir el valor de deformación crítica que aparece en la ecuación de Hutchings [215]. Los recubrimientos presentan valores pequeños de deformación crítica que estarían en concordancia con los resultados de los perfiles de dureza sobre los cortes de las huellas transversales, donde se observó que la

deformación plástica se produce de forma muy localizada en la superficie de la huella de erosión.

En general, los recubrimientos fabricados a mayores presiones y temperaturas muestran mejores propiedades que los proyectados mediante condiciones convencionales. Esto se debe a una mejora a nivel microestructural, lo cual se traduce en una mejor puesta en servicio. La técnica CS constituye una buena alternativa para la reparación de componentes de la industria civil. La resistencia al desgaste local y a la erosión macroscópica son similares e incluso mejores que las observadas para el material masivo empleado en la actualidad.



- Estudiar la microestructura fina de los recubrimientos mediante microscopia electrónica de trasmisión.
- Realizar un mayor estudio de erosión definiéndose más ángulos de impacto. De este modo se podrá obtener la ecuación de la función de la tasa de erosión del ángulo incidencia experimental y poder comparar con la obtenida de la simulación.
- Simulación del proceso de rayado, con esto se podría obtener un modelo que permitiese predecir las tasas de desgaste a escala local
- Simular en los ensayos de erosión los defectos que aparecen en los recubrimientos, con ello se podría predecir con mayor precisión la tasa de erosión resultante para diferentes ángulos de impacto, incluso en materiales con una elevada población de defectos.



- [1] C. Xue, Research on steel structure technology in civil engineering construction, IOP Conf Ser Earth Environ Sci. 474 (2020). https://doi.org/10.1088/1755-1315/474/7/072072.
- [2] G. Gedge, Structural uses of stainless steel buildings and civil engineering, J Constr Steel Res. 64 (2008) 1194–1198. https://doi.org/10.1016/J.JCSR.2008.05.006.
- [3] P.E. Uys, J. Farkas, K. Jármai, F. van Tonder, Optimisation of a steel tower for a wind turbine structure, Eng Struct. 29 (2007) 1337–1342. https://doi.org/10.1016/J.ENGSTRUCT.2006.08.011.
- [4] Pasala. Dayaratnam, Design of steel structures: (for students of B.E. / B. Tech), (2003) 868.
- [5] J. McCormac, S. Csernak, Diseño de estructuras de acero, 2012.
- [6] O. Riches, C. Hill, P. Baralos, Queensferry Crossing, UK: Durability, maintenance, inspection and monitoring, Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Bridge Engineering. 172 (2019) 175–188. https://doi.org/10.1680/JBREN.18.00020.
- [7] E.A. Alhassan, D.A. Olasehinde, A. Musonda, O.M. Odeniyi, Tensile and flexural behaviour of steel materials used in the construction of crop processing machines, IOP Conf Ser Earth Environ Sci. 445 (2020). https://doi.org/10.1088/1755-1315/445/1/012044.
- [8] R. Rana, Automotive steels: design, metallurgy, processing and applications, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, Amsterdam [etc.], 2017. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100638-2.00011-0 (accessed March 28, 2022).
- [9] T.S. Eyre, Wear characteristics of metals, Tribol Int. 9 (1976) 203–212. https://doi.org/10.1016/0301-679X(76)90077-3.
- [10] N.I.I. Mansor, S. Abdullah, A.K. Ariffin, J. Syarif, A review of the fatigue failure mechanism of metallic materials under a corroded environment, Eng Fail Anal. 42 (2014) 353–365. https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2014.04.016.
- [11] B.R. Colford, Forth Road Bridge Maintenance and remedial works, Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Bridge Engineering. 161 (2008) 125–132. https://doi.org/10.1680/BREN.2008.161.3.125/ASSET/IMAGES/SMALL/BREN161-125-F14.GIF.

- [12] R.L. Carlson, G.A. Kardomateas, J.I. Craig, Mechanics of failure mechanisms in structures, Solid Mechanics and Its Applications. 187 (2012). https://doi.org/10.1007/978-94-007-4252-9.
- [13] N.I.I. Mansor, S. Abdullah, A.K. Ariffin, J. Syarif, A review of the fatigue failure mechanism of metallic materials under a corroded environment, Eng Fail Anal. 42 (2014) 353–365. https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2014.04.016.
- [14] X.W. Ye, Y.H. Su, J.P. Han, A state-of-the-art review on fatigue life assessment of steel bridges, Math Probl Eng. 2014 (2014). https://doi.org/10.1155/2014/956473.
- [15] I. Finnie, Erosion of surfaces, Wear. 3 (1960) 87–103. https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90055-7.
- [16] A. Valente, D. Gitardi, E. Carpanzano, Highly efficient compact cold spray system for insitu repairing of stainless steel material components, CIRP Annals. 69 (2020) 181–184. https://doi.org/10.1016/J.CIRP.2020.04.095.
- [17] F.S. Rogers, Thermal spray for commercial shipbuilding, Journal of Thermal Spray Technology 1997 6:3. 6 (1997) 291–293. https://doi.org/10.1007/S11666-997-0060-2.
- [18] B. Engineering Center at Iowa State University, Use of Cold Gas Dynamic Spraying for Repair of Steel Structures Final Report, (2021). https://bec.iastate.edu (accessed May 17, 2022).
- [19] G. Barbezat, Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry, Surf Coat Technol. 200 (2005) 1990–1993. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2005.08.017.
- [20] J.C. Tan, L. Looney, M.S.J. Hashmi, Component repair using HVOF thermal spraying, J Mater Process Technol. 92–93 (1999) 203–208. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00113-2.
- [21] B. Gérard, Application of thermal spraying in the automobile industry, Surf Coat Technol.201 (2006) 2028–2031. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.04.050.
- [22] K. Ogawa, T. Niki, Repairing of Degraded Hot Section Parts of Gas Turbines by Cold Spraying, Key Eng Mater. 417–418 (2010) 545–548. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.417-418.545.

- [23] M.F. Smith, Comparing cold spray with thermal spray coating technologies, The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications. (2007) 43–61. https://doi.org/10.1533/9781845693787.1.43.
- [24] H. Herman, S. Sampath, R. McCune, Thermal Spray: Current Status and Future Trends, MRS Bull. 25 (2000) 17–25. https://doi.org/10.1557/MRS2000.119.
- [25] Anatolii. Papyrin, Cold spray technology, (2007) 328.
- [26] B. AlMangour, Fundamentals of cold spray processing: Evolution and future perspectives, Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future Perspectives. (2017) 3–24. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3_1.
- [27] A. Viscusi, M. Bruno, L. Esposito, G. Testa, An experimental/numerical study of bonding mechanism in cold spray technology for metals, International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 110 (2020) 2787–2800. https://doi.org/10.1007/S00170-020-06060-9/FIGURES/20.
- [28] Lorenzo. Martínez Gómez, Lorenzo. Martinez Gomez, Acero (3a. ed.)., (2005) 114.
- [29] R.-A. Réaumur, Memoirs on steel and iron., University of Chicago Press, Chicago, 1956.
- [30] History of the development of iron-carbon diagrams, Metal Science and Heat Treatment 1968 10:5. 10 (1968) 344–350. https://doi.org/10.1007/BF00650620.
- [31] Segundo. Barroso Herrero, J. Ibáñez Ulargui, Introducción al conocimiento de materiales, n.d.
- [32] H. Bhadeshia, R. Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties, Elsevier Ltd, 2006. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8084-4.X5000-6.
- [33] Home page worldsteel.org, (n.d.). https://worldsteel.org/ (accessed March 28, 2022).
- [34] J.Miguel. Requena Peláez, ProQuest., Gestión del mantenimiento de instalaciones de energía eólica., (2012).
- [35] A. Jacob, A. Mehmanparast, Crack growth direction effects on corrosion-fatigue behaviour of offshore wind turbine steel weldments, Marine Structures. 75 (2021) 102881. https://doi.org/10.1016/J.MARSTRUC.2020.102881.
- [36] Julio. Fuentes Losa, F.J. González Fernández, Ingeniería ferroviaria, (n.d.) 674.

- [37] Proyecto Haramain, (n.d.). https://www.renfe.com/es/es/grupo-renfe/grupo-renfe/conocenos/renfe-en-el-mundo/proyecto-haramain (accessed March 30, 2022).
- [38] W. Lin, T. Yoda, Repair, Strengthening, and Replacement, Bridge Engineering. (2017) 245–271. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804432-2.00014-1.
- [39] M.A. Maleque, M.S. Salit, Mechanical Failure of Materials, (2013) 17–38. https://doi.org/10.1007/978-981-4560-38-2_2.
- [40] M. Jančula, J. Vičan, A. Spiewak, Impact of environmental actions on steel structures, (n.d.). https://doi.org/10.1088/1757-899X/1015/1/012105.
- [41] I. Hutchings, P. Shipway, Tribology: Friction and wear of engineering materials: Second Edition, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials: Second Edition. (2017) 1–388.
- [42] K. Kato, Abrasive wear of metals, Tribol Int. 30 (1997) 333–338. https://doi.org/10.1016/S0301-679X(96)00063-1.
- [43] H. Hernandez, E. Espejo, Mecánica de fractura y análisis de falla, Universidad Nacional de Colombia. (2002) 373. https://books.google.com/books/about/Mec%C3%A1nica_de_fractura_y_an%C3%A1lis is de fal.html?hl=es&id=4thN1y4un2UC (accessed April 6, 2022).
- [44] O. Adedipe, F. Brennan, A. Kolios, Review of corrosion fatigue in offshore structures: Present status and challenges in the offshore wind sector, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 61 (2016) 141–154. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.02.017.
- [45] R.F. STRATFULL, The Corrosion of Steel In a Reinforced Concrete Bridge, Corrosion. 13 (1957) 43–48. https://doi.org/10.5006/0010-9312-13.3.43.
- [46] K.A. Chandler, Marine and offshore corrosion, (1985) 413.
- [47] T. Tinga, Principles of Loads and Failure Mechanisms, (2013). https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4917-0.
- [48] I. Finnie, Some observations on the erosion of ductile metals, Wear. 19 (1972) 81–90. https://doi.org/10.1016/0043-1648(72)90444-9.
- [49] Y.I. Oka, M. Matsumura, T. Kawabata, Relationship between surface hardness and erosion damage caused by solid particle impact, Wear. 162–164 (1993) 688–695. https://doi.org/10.1016/0043-1648(93)90067-V.

- [50] A. v. Levy, P. Chik, The effects of erodent composition and shape on the erosion of steel,Wear. 89 (1983) 151–162. https://doi.org/10.1016/0043-1648(83)90240-5.
- [51] B.A. Lindsley, A.R. Marder, The effect of velocity on the solid particle erosion rate of alloys, Wear. 225–229 (1999) 510–516. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00085-X.
- [52] I. Kleis, P. Kulu, Solid particle erosion: Occurrence, prediction and control, Solid Particle Erosion: Occurrence, Prediction and Control. (2008) 1–206. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-029-2.
- [53] Y. Ben-Ami, A. Uzi, A. Levy, Modelling the particles impingement angle to produce maximum erosion, Powder Technol. 301 (2016) 1032–1043. https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2016.07.041.
- [54] I. Finnie, D.H. McFadden, On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence, Wear. 48 (1978) 181–190. https://doi.org/10.1016/0043-1648(78)90147-3.
- [55] Y.I. Oka, H. Ohnogi, T. Hosokawa, M. Matsumura, The impact angle dependence of erosion damage caused by solid particle impact, Wear. 203–204 (1997) 573–579. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07430-3.
- [56] Q.B. Nguyen, V.B. Nguyen, C.Y.H. Lim, Q.T. Trinh, S. Sankaranarayanan, Y.W. Zhang, M. Gupta, Effect of impact angle and testing time on erosion of stainless steel at higher velocities, Wear. 321 (2014) 87–93. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2014.10.010.
- [57] D. López, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tschiptschin, Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion–erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels, Wear. 259 (2005) 118–124. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2005.02.032.
- [58] M.A. Islam, T. Alam, Z.N. Farhat, A. Mohamed, A. Alfantazi, Effect of microstructure on the erosion behavior of carbon steel, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.004.
- [59] P.P. Shitole, S.H. Gawande, G.R. Desale, B.D. Nandre, Effect of Impacting Particle Kinetic Energy on Slurry Erosion Wear, J Bio Tribocorros. 1 (2015) 1–9. https://doi.org/10.1007/S40735-015-0028-6/TABLES/5.
- [60] S. Biswas, A. Cenna, K. Williams, M. Jones, Subsurface Behavior of Ductile Material by Particle Impacts and its Influence on Wear Mechanism, Procedia Eng. 90 (2014) 160–165. https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2014.11.830.

- [61] J.H. Neilson, A. Gilchrist, Erosion by a stream of solid particles, Wear. 11 (1968) 111–122. https://doi.org/10.1016/0043-1648(68)90591-7.
- [62] R. Verma, · V K Agarwal, · R K Pandey, · Piyush Gupta, Erosive wear reduction for safe and reliable pneumatic conveying systems: review and future directions, Life Cycle Reliability and Safety Engineering 2018 7:3. 7 (2018) 193–214. https://doi.org/10.1007/S41872-018-0055-7.
- [63] R.E. Winter, I.M. Hutchings, Solid particle erosion studies using single angular particles, Wear. 29 (1974) 181–194. https://doi.org/10.1016/0043-1648(74)90069-6.
- [64] I. Finnie, Erosion of surfaces by solid particles, Wear. 3 (1960) 87–103. https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90055-7.
- [65] J.G.A. Bitter, A study of erosion phenomena part I, Wear. 6 (1963) 5–21. https://doi.org/10.1016/0043-1648(63)90003-6.
- [66] P. Debye, J.S. Koehler, A.W. Lawson, N.F. Mott, F.R.N. Nabarro, M. Pasler, F. Seitz, The determination of static and dynamic yield stresses using a steel ball, Proc R Soc Lond A Math Phys Sci. 197 (1949) 416–432. https://doi.org/10.1098/RSPA.1949.0073.
- [67] J.G.A. Bitter, A study of erosion phenomena: Part II, Wear. 6 (1963) 169–190. https://doi.org/10.1016/0043-1648(63)90073-5.
- [68] S. Tortuero, M.A. Garrido, P. Poza, J. Rodríguez, Evaluating the erosion resistance of Ti6Al4V coatings deposited by cold spray, Wear. 454–455 (2020) 203337. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2020.203337.
- [69] M. Divakar, V.K. Agarwal, S.N. Singh, Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI316, Wear. 259 (2005) 110–117. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2005.02.004.
- [70] R. Bellman, A. Levy, Erosion mechanism in ductile metals, Wear. 70 (1981) 1–27. https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90268-4.
- [71] G.P. Tilly, A two stage mechanism of ductile erosion, Wear. 23 (1973) 87–96. https://doi.org/10.1016/0043-1648(73)90044-6.
- [72] W.H. Jennings, W.J. Head, C.R. Manning, A mechanistic model for the prediction of ductile erosion, Wear. 40 (1976) 93–112. https://doi.org/10.1016/0043-1648(76)90021-1.

- [73] I.M. Hutchings, A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence, Wear. 70 (1981) 269–281. https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90347-1.
- [74] G. Sundararajan, The depth of plastic deformation beneath eroded surfaces: The influence of impact angle and velocity, particle shape and material properties, Wear. 149 (1991) 129–153. https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90369-6.
- [75] M.S. Bingley, D.J. O'Flynn, Examination and comparison of various erosive wear models, Wear. 258 (2005) 511–525. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2004.01.023.
- [76] E.N. Gregory, G. (Graham) Slater, C.C. Woodley, American Association of State Highway and Transportation Officials., United States. Federal Highway Administration., Welded repair of cracks in steel bridge members, (1989) 46.
- [77] T.A. Tejedor, R. Singh, P. Pilidis, Maintenance and repair of gas turbine components, Modern Gas Turbine Systems: High Efficiency, Low Emission, Fuel Flexible Power Generation. (2013) 565–634. https://doi.org/10.1533/9780857096067.3.565.
- [78] Y. Rahimy, S.E. Vahdat, Repair of Structural Steel Surface Groove by Using Diffusion Welding of Pure Iron Powder, Archives of Foundry Engineering. 16 (2016) 105–110. https://doi.org/10.1515/AFE-2016-0035.
- [79] A.K. Bhaduri, S.K. Albert, S.K. Ray, P. Rodriguez, Recent trends in repair and refurbishing of steam turbine components, Sadhana Academy Proceedings in Engineering Sciences. 28 (2003) 395–408. https://doi.org/10.1007/BF02706440.
- [80] N. Bailey, Potential welding problem areas, Weldability of Ferritic Steels. (1994) 45–53. https://doi.org/10.1533/9781845698935.45.
- [81] M. Brandt, S. Sun, N. Alam, P. Bendeich, A. Bishop, Laser cladding repair of turbine blades in power plants: from research to commercialisation, Http://Dx.Doi.Org/10.1179/174951409X12542264513843. 3 (2013) 105–114. https://doi.org/10.1179/174951409X12542264513843.
- [82] S. da Sun, Microstructure and mechanical properties OF laser cladding repair OF AISI 4340 STEEL, (2012).
- [83] Y. Fu, N. Guo, C. Zhou, G. Wang, J. Feng, Investigation on in-situ laser cladding coating of the 304 stainless steel in water environment, J Mater Process Technol. 289 (2021) 116949. https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2020.116949.

- [84] S.R. Lewis, R. Lewis, D.I. Fletcher, Assessment of laser cladding as an option for repairing/enhancing rails, Wear. 330–331 (2015) 581–591. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2015.02.027.
- [85] J. Leunda, C. Soriano, C. Sanz, V.G. Navas, Laser Cladding of Vanadium-Carbide Tool Steels for Die Repair, Phys Procedia. 12 (2011) 345–352. https://doi.org/10.1016/J.PHPRO.2011.03.044.
- [86] J.J. Candel, V. Amigó, J.A. Ramos, D. Busquets, Problems in laser repair-cladding a surface AISI D2 heat treated tool steel, Revista de Metalurgia. 46 (2010) 340–350. https://doi.org/10.3989/REVMETALM.0945.
- [87] S. da Sun, Q. Liu, M. Brandt, V. Luzin, R. Cottam, M. Janardhana, G. Clark, Effect of laser clad repair on the fatigue behaviour of ultra-high strength AISI 4340 steel, Materials Science and Engineering: A. 606 (2014) 46–57. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.03.077.
- [88] Torims, THE APPLICATION OF LASER CLADDING TO MECHANICAL COMPONENT REPAIR, RENOVATION AND REGENERATION, (2013) 587–608. https://doi.org/10.2507/daaam.scibook.2013.32.
- [89] S. Wijewardane, Thermal spray coatings in renewable energy applications, Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications. (2015) 241–257. https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-769-9.00010-5.
- [90] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review, Journal of Thermal Spray Technology. 22 (2013) 564–576. https://doi.org/10.1007/S11666-013-9904-0/FIGURES/11.
- [91] K. Ogawa, D. Seo, Repair of Turbine Blades Using Cold Spray Technique Multi-material 3D joining and optimum molding technology for higher reliability than the current joining in the aviation field View project UHMWPE coatings by cold spray technique View project Repair of Turbine Blades Using Cold Spray Technique, (n.d.). https://doi.org/10.5772/23623.
- [92] V. Champagne, D. Helfritch, Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray,
 Https://Doi.Org/10.1179/1743284714Y.0000000723.
 https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000723.

- [93] V.K. Champagne, The repair of magnesium rotorcraft components by cold spray, Journal of Failure Analysis and Prevention. 8 (2008) 164–175. https://doi.org/10.1007/S11668-008-9116-Y/FIGURES/6.
- [94] B. Dikici, M. Topuz, Production of Annealed Cold-Sprayed 316L Stainless Steel Coatings for Biomedical Applications and Their in-vitro Corrosion Response, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 2018 54:2. 54 (2018) 333–339. https://doi.org/10.1134/S2070205118020168.
- [95] T.Y. Liao, A. Biesiekierski, C.C. Berndt, P.C. King, E.P. Ivanova, H. Thissen, P. Kingshott, Multifunctional cold spray coatings for biological and biomedical applications: A review, Prog Surf Sci. (2022) 100654. https://doi.org/10.1016/J.PROGSURF.2022.100654.
- [96] B. Dikici, I. Ozdemir, M. Topuz, Cold Spray Deposition of SS316L Powders on Al5052 Substrates and Their Potential Using for Biomedical Applications, (2016). https://doi.org/10.5281/ZENODO.1124335.
- [97] C.P. Howes, An Overview of Thermal Spray Processes, Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10667857.1996.11752697. 11 (2016) 188–191. https://doi.org/10.1080/10667857.1996.11752697.
- [98] S. Papavinasam, M. Attard, B. Arseneult, R.W. Revie, State-of-the-art of thermal spray coatings for corrosion protection, Corrosion Reviews. 26 (2008) 105–146. https://doi.org/10.1515/CORRREV.2008.105/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [99] M.R. Dorfman, Thermal Spray Coatings, Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition. (2018) 469–488. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00023-X.
- [100] A.S.M. Ang, C.C. Berndt, A review of testing methods for thermal spray coatings, Http://Dx.Doi.Org/10.1179/1743280414Y.0000000029. 59 (2014) 179–223. https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029.
- [101] D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, T. Hussain, Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 2019 28:4. 28 (2019) 598–644. https://doi.org/10.1007/S11666-019-00857-1.

- [102] A.S.M. Ang, N. Sanpo, M.L. Sesso, S.Y. Kim, C.C. Berndt, Thermal spray maps: Material genomics of processing technologies, Journal of Thermal Spray Technology. 22 (2013) 1170–1183. https://doi.org/10.1007/S11666-013-9970-3/FIGURES/11.
- [103] S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe, H. Katanoda, Warm spraying—a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles, Sci Technol Adv Mater. 9 (2008) 17. https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/033002.
- [104] J.R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, Technology (Singap World Sci). (2004) 329.
- [105] Maciej Serda, Synteza i aktywność biologiczna nowych analogów tiosemikarbazonowych chelatorów żelaza, Uniwersytet Śląski. (2013) 343–354. https://doi.org/10.2/JQUERY.MIN.JS.
- [106] D. Hu, X. Zheng, Y. Niu, H. Ji, F. Chong, J. Chen, Effect of oxidation behavior on the mechanical and thermal properties of plasma sprayed tungsten coatings, Journal of Thermal Spray Technology. 17 (2008) 377–384. https://doi.org/10.1007/S11666-008-9190-4/FIGURES/10.
- [107] J.A. Gan, C.C. Berndt, Review on the Oxidation of Metallic Thermal Sprayed Coatings: A Case Study with Reference to Rare-Earth Permanent Magnetic Coatings, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s11666-013-9955-2.
- [108] J.G. Odhiambo, W.G. Li, Y.T. Zhao, C.L. Li, Porosity and Its Significance in Plasma-Sprayed Coatings, Coatings 2019, Vol. 9, Page 460. 9 (2019) 460. https://doi.org/10.3390/COATINGS9070460.
- [109] A. Keslová, Š. Houdková, M. Vostrák, J. Antoš, Comparison of microstructure and erosion wear resistance of hvof and cold sprayed coatings, METAL 2020 - 29th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. (2020) 777–782. https://doi.org/10.37904/METAL.2020.3551.
- [110] J. Villafuerte, Modern Cold Spray: Materials, Process, and Applications, Modern Cold Spray: Materials, Process, and Applications. (2015) 1–429. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16772-5.
- [111] H. Yeom, T. Dabney, N. Pocquette, K. Ross, F.E. Pfefferkorn, K. Sridharan, Cold spray deposition of 304L stainless steel to mitigate chloride-induced stress corrosion cracking

- in canisters for used nuclear fuel storage, Journal of Nuclear Materials. 538 (2020) 152254. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2020.152254.
- [112] M. Faccoli, G. Cornacchia, D. Maestrini, G.P. Marconi, R. Roberti, Cold Spray Repair of Martensitic Stainless Steel Components, Journal of Thermal Spray Technology. 23 (2014) 1270–1280. https://doi.org/10.1007/S11666-014-0129-7/FIGURES/22.
- [113] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen, Cold spraying A materials perspective, Acta Mater. 116 (2016) 382–407. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.06.034.
- [114] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, Https://Doi.Org/10.1179/1743294414Y.0000000270. 30 (2014) 369–395. https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270.
- [115] K. Sakaki, The influence of nozzle design in the cold spray process, The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications. (2007) 117–126. https://doi.org/10.1533/9781845693787.2.117.
- [116] M. Isaza-Ruiz, J. Henon, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, F. Rossignol, P. Marchet, Elaboration of lead-free Na0.5Bi0.5TiO3-BaTiO3 (NBT-BT) thick films by aerosol deposition method (ADM), Ceram Int. 42 (2016) 14635-14641. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.06.084.
- [117] S. Singh, R.K.S. Raman, C.C. Berndt, H. Singh, Influence of Cold Spray Parameters on Bonding Mechanisms: A Review, Metals 2021, Vol. 11, Page 2016. 11 (2021) 2016. https://doi.org/10.3390/MET11122016.
- [118] L. Pawlowski, Properties of Coatings, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. (2008) 383–541. https://doi.org/10.1002/9780470754085.CH8.
- [119] R. Huang, H. Fukanuma, Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s11666-011-9707-0.
- [120] L. Alonso, M.A. Garrido, P. Poza, An optimisation method for the cold-spray process: On the nozzle geometry, Mater Des. 214 (2022) 110387. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110387.
- [121] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings, Journal of Thermal Spray Technology 2002 11:4. 11 (2002) 542–550. https://doi.org/10.1361/105996302770348682.

- [122] W.Y. Li, H. Liao, G. Douchy, C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, Mater Des. 28 (2007) 2129–2137. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2006.05.016.
- [123] G. Mauer, R. Singh, K.H. Rauwald, S. Schrüfer, S. Wilson, R. Vaßen, Diagnostics of Cold-Sprayed Particle Velocities Approaching Critical Deposition Conditions, Journal of Thermal Spray Technology. 26 (2017) 1423–1433. https://doi.org/10.1007/S11666-017-0596-8/FIGURES/10.
- [124] S. Adachi, N. Ueda, Effect of cold-spray conditions using a nitrogen propellant gas on AISI
 316L stainless steel-coating microstructures, Coatings. 7 (2017).
 https://doi.org/10.3390/COATINGS7070087.
- [125] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill, Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process, Surf Coat Technol. 202 (2008) 1443–1454. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2007.06.065.
- [126] D. Kotoban, S. Grigoriev, A. Okunkova, A. Sova, Influence of a shape of single track on deposition efficiency of 316L stainless steel powder in cold spray, Surf Coat Technol. 309 (2017) 951–958. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.10.052.
- [127] C.J. Li, W.Y. Li, H. Liao, Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying, Journal of Thermal Spray Technology 2006 15:2. 15 (2006) 212–222. https://doi.org/10.1361/105996306X108093.
- [128] D.L. Gilmore, R.C. Dykhuizen, R.A. Neiser, T.J. Roemer, M.F. Smith, Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process, Journal of Thermal Spray Technology 1999
 8:4. 8 (1999) 576–582. https://doi.org/10.1361/105996399770350278.
- [129] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying, Journal of Thermal Spray Technology. 18 (2009) 794–808. https://doi.org/10.1007/S11666-009-9357-7/FIGURES/22.
- [130] C.D. Reddy, Z.Q. Zhang, S. Msolli, J. Guo, N. Sridhar, Impact velocity-dependent bonding mechanisms in metal cold spray, Surf Coat Technol. 433 (2022) 128085. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128085.

- [131] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, Acta Mater. 54 (2006) 729–742. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2005.10.005.
- [132] S. Grigoriev, A. Okunkova, A. Sova, P. Bertrand, I. Smurov, Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications, Surf Coat Technol. 268 (2015) 77–84. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.09.060.
- [133] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie, S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, H. Jie, Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle, ApSS. 259 (2012) 294–300. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.07.036.
- [134] M. Grujicic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfritch, Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, Mater Des. 25 (2004) 681–688. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2004.03.008.
- [135] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Mater. 51 (2003) 4379–4394. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X.
- [136] N.K. Singh, K.Z. Uddin, J. Muthulingam, R. Jha, B. Koohbor, A Modeling Study of Bonding Mechanisms Between Similar and Dissimilar Materials in Cold Spraying on Polymeric Substrates, Journal of Thermal Spray Technology. 31 (2022) 508–524. https://doi.org/10.1007/S11666-022-01348-6/FIGURES/13.
- [137] G. Bae, J.-I. Jang, C. Lee, Correlation of particle impact conditions with bonding, nanocrystal formation and mechanical properties in kinetic sprayed nickel, (2012). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.001.
- [138] G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, C. Lee, General aspects of interface bonding in kinetic sprayed coatings, Acta Mater. 56 (2008) 4858–4868. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2008.06.003.
- [139] G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H.J. Kim, C. Lee, Bonding features and associated mechanisms in kinetic sprayed titanium coatings, Acta Mater. 57 (2009) 5654–5666. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2009.07.061.
- [140] S. Suresh, S.W. Lee, M. Aindow, H.D. Brody, V.K. Champagne, A.M. Dongare, Mesoscale modeling of jet initiation behavior and microstructural evolution during cold spray single particle impact, Acta Mater. 182 (2020) 197–206. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.10.039.

- [141] M. Hassani-Gangaraj, D. Veysset, K.A. Nelson, C.A. Schuh, In-situ observations of single micro-particle impact bonding, Scr Mater. 145 (2018) 9–13. https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2017.09.042.
- [142] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang, Bonding mechanisms in cold spraying: The contributions of metallurgical and mechanical components, Journal of Thermal Spray Technology. 18 (2009) 364–379. https://doi.org/10.1007/S11666-009-9298-1/FIGURES/14.
- [143] A. Viscusi, A. Astarita, R. della Gatta, F. Rubino, A perspective review on the bonding mechanisms in cold gas dynamic spray, Https://Doi.Org/10.1080/02670844.2018.1551768. 35 (2018) 743-771. https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1551768.
- [144] P. Poza, M.Á. Garrido-Maneiro, Cold-sprayed coatings: Microstructure, mechanical properties, and wear behaviour, Prog Mater Sci. 123 (2022). https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2021.100839.
- [145] J. Tinnea, L. Li, W.H. Hartt, A.A. Sagüés, F. Pianca, B. "Web" Chandler, Corrosion in Bridges and Highways, Corrosion: Environments and Industries. (2006) 559–597. https://doi.org/10.31399/ASM.HB.V13C.A0004168.
- [146] M. Secer, E.T. Uzun, Corrosion Damage Analysis of Steel Frames Considering Lateral Torsional Buckling, Procedia Eng. 171 (2017) 1234–1241. https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2017.01.415.
- [147] P. Linhardt, Corrosion of metals in natural waters influenced by manganese oxidizing microorganisms, Biodegradation. 8 (1997) 201–210.
- [148] Erhard. Klar, P.K. Samal, ASM International., Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties, (2007) 243.
- [149] Alokesh. Pramanik, A.Kumar. Basak, Stainless steel: microstructure, mechanical properties and methods of application, (n.d.).
- [150] R.F. Vaz, A. Silvello, J. Sanchez, V. Albaladejo, I. García-Cano, The Influence of the Powder Characteristics on 316L Stainless Steel Coatings Sprayed by Cold Gas Spray, Coatings 2021, Vol. 11, Page 168. 11 (2021) 168. https://doi.org/10.3390/COATINGS11020168.
- [151] J. Huang, W. Ma, Y. Xie, H. Fukanum, K. Zhang, G. Wang, R. Huang, Influence of cold gas spray processing conditions on the properties of 316L stainless steel coatings,

- Https://Doi.Org/10.1080/02670844.2019.1584967. 35 (2019) 784-791. https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1584967.
- [152] A. Sova, S. Grigoriev, A. Okunkova, I. Smurov, Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following laser post-treatment, Surf Coat Technol. 235 (2013) 283–289. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.07.052.
- [153] K. Spencer, M.X. Zhang, Optimisation of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions, Surf Coat Technol. 205 (2011) 5135–5140. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.05.020.
- [154] G. Sundararajan, A.P. Sudharshan, P. Ae, A.J. Ae, R.C. Gundakaram, The influence of heat treatment on the microstructural, mechanical and corrosion behaviour of cold sprayed SS 316L coatings, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s10853-008-3200-2.
- [155] X. Jiang, N. Overman, C. Smith, K. Ross, Microstructure, hardness and cavitation erosion resistance of different cold spray coatings on stainless steel 316 for hydropower applications, Mater Today Commun. 25 (2020) 101305. https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101305.
- [156] A. Belgroune, A. Alhussein, L. Aissani, M. Zaabat, A. Obrosov, C. Verdy, C. Langlade, Effect of He and N2 gas on the mechanical and tribological assessment of SS316L coating deposited by cold spraying process, J Mater Sci. 57 (2022) 5258–5274. https://doi.org/10.1007/S10853-022-06950-1.
- [157] B. Al-Mangour, P. Vo, R. Mongrain, E. Irissou, S. Yue, Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steel 316L Coatings Produced by Cold Spray for Biomedical Applications, (n.d.). https://doi.org/10.1007/s11666-013-0053-2.
- [158] T. Perard, V.R. Edf, L. Recamier, R.Y. Zedan, P. Bocher, Friction stir processing of austenitic stainless steel cold spray coating deposited on 304L stainless steel substrate: feasibility study, (2021). https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-190685/v1.
- [159] T. Lindner, M. Löbel, M. Grimm, J. Fiebig, Cold gas spraying of solution-hardened 316L grade stainless steel powder, Metals (Basel). 12 (2022). https://doi.org/10.3390/MET12010030.

- [160] C.M. Roper, A. Heczel, V.S. Bhattiprolu, T. Kolonits, J. Gubicza, L.N. Brewer, Effect of laser heating on microstructure and deposition properties of cold sprayed SS304L, Materialia (Oxf). 22 (2022) 101372. https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2022.101372.
- [161] H. Yeom, T. Dabney, N. Pocquette, K. Ross, F.E. Pfefferkorn, K. Sridharan, Cold spray deposition of 304L stainless steel to mitigate chloride-induced stress corrosion cracking in canisters for used nuclear fuel storage, Journal of Nuclear Materials. 538 (2020) 152254. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2020.152254.
- [162] G.H. Cady, H.P. Cady, Determination of Helium Group Gases in Natural Gases and in the Atmosphere, Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition. 17 (1945) 760– 766. https://doi.org/10.1021/I560148A006.
- [163] D. MacDonald, S. Rahmati, B. Jodoin, W. Birtch, An Economical Approach to Cold Spray Using In-line Nitrogen—Helium Blending, Journal of Thermal Spray Technology. 28 (2019) 161–173. https://doi.org/10.1007/S11666-018-0813-0/FIGURES/12.
- [164] W. Han, X. ming Meng, J. bao Zhang, J. Zhao, Elastic Modulus of 304 Stainless Steel Coating by Cold Gas Dynamic Spraying, Journal of Iron and Steel Research International 2012 19:3. 19 (2012) 73–78. https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60077-6.
- [165] W.Y. Li, H. Liao, G. Douchy, C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, Mater Des. 28 (2007) 2129–2137. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2006.05.016.
- [166] B. Al-Mangour, R. Dallala, F. Zhim, R. Mongrain, S. Yue, Fatigue behavior of annealed cold-sprayed 316L stainless steel coating for biomedical applications, Mater Lett. 91 (2013) 352–355. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2012.10.030.
- [167] L.N. Brewer, J.F. Schiel, E.S.K. Menon, D.J. Woo, The connections between powder variability and coating microstructures for cold spray deposition of austenitic stainless steel, Surf Coat Technol. 334 (2018) 50–60. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.10.082.
- [168] M. Villa, S. Dosta, J.M. Guilemany, Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray, Surf Coat Technol. 235 (2013) 220–225. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.07.036.

- [169] V. Varadaraajan, P. Mohanty, Design and optimization of rectangular cold spray nozzle: Radial injection angle, expansion ratio and traverse speed, Surf Coat Technol. 316 (2017) 246–254. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.03.005.
- [170] G. Sundararajan, N.M. Chavan, G. Sivakumar, P. Sudharshan Phani, Evaluation of parameters for assessment of inter-splat bond strength in cold-sprayed coatings, Journal of Thermal Spray Technology. 19 (2010) 1255–1266. https://doi.org/10.1007/S11666-010-9527-7.
- [171] C. Borchers, T. Schmidt, F. Gärtner, H. Kreye, High strain rate deformation microstructures of stainless steel 316L by cold spraying and explosive powder compaction, Applied Physics A 2007 90:3. 90 (2007) 517–526. https://doi.org/10.1007/S00339-007-4314-0.
- [172] A.M. Ralls, M. Daroonparvar, S. Sikdar, M.H. Rahman, M. Monwar, K. Watson, C.M. Kay, P.L. Menezes, Tribological and Corrosion Behavior of High Pressure Cold Sprayed Duplex 316 L Stainless Steel, Tribol Int. 169 (2022) 107471. https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2022.107471.
- [173] R. Cortés, M.A. Garrido, A. Rico, C.J. Múnez, P. Poza, A.M. Martos, S. Dosta, I.G. Cano, Effect of processing conditions on the mechanical performance of stainless steel cold sprayed coatings, Surf Coat Technol. 394 (2020) 125874. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125874.
- [174] S. Yin, X. Yan, R. Jenkins, C. Chen, M. Kazasidis, M. Liu, M. Kuang, R. Lupoi, Hybrid additive manufacture of 316L stainless steel with cold spray and selective laser melting: Microstructure and mechanical properties, J Mater Process Technol. 273 (2019) 116248. https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2019.05.029.
- [175] Y. Xie, M.P. Planche, R. Raoelison, H. Liao, X. Suo, P. Hervé, Effect of Substrate Preheating on Adhesive Strength of SS 316L Cold Spray Coatings, Journal of Thermal Spray Technology. 25 (2016) 123–130. https://doi.org/10.1007/S11666-015-0312-5/FIGURES/10.
- [176] R. Cortés, M.A. Garrido, A. Rico, C.J. Múnez, P. Poza, A.M. Martos, S. Dosta, I.G. Cano, Effect of processing conditions on the mechanical performance of stainless steel cold sprayed coatings, Surf Coat Technol. 394 (2020) 125874. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125874.

- [177] G. Sundararajan, N.M. Chavan, S. Kumar, The elastic modulus of cold spray coatings: Influence of inter-splat boundary cracking, Journal of Thermal Spray Technology. 22 (2013) 1348–1357. https://doi.org/10.1007/S11666-013-0034-5.
- [178] R. Huang, M. Sone, W. Ma, H. Fukanuma, The effects of heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed coatings, (2015). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.017.
- [179] S. Yin, J. Cizek, X. Yan, R. Lupoi, Annealing strategies for enhancing mechanical properties of additively manufactured 316L stainless steel deposited by cold spray, Surf Coat Technol. 370 (2019) 353–361. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.04.012.
- [180] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, Surf Coat Technol. 190 (2005) 115–121. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2004.01.038.
- [181] S. García-Rodríguez, B. Torres, A.J. Lopez, W.M. Rainforth, E. Otero, M. Muñoz, J. Rams, Wear Resistance of Stainless Steel Coatings on ZE41 Magnesium Alloy, Journal of Thermal Spray Technology. 27 (2018) 1615–1631. https://doi.org/10.1007/S11666-018-0779-Y/FIGURES/14.
- [182] M. Fellah, M. Labaïz, O. Assala, A. Lost, L. Dekhil, Tribological behaviour of AISI 316L stainless steel for biomedical applications, Http://Dx.Doi.Org/10.1179/1751584X13Y.0000000032. 7 (2013) 135–149. https://doi.org/10.1179/1751584X13Y.0000000032.
- [183] X. Ji, C. Luo, Y. Sun, J. Zhao, Corrosive wear of multi-layer Fe-based coatings laser cladded from amorphous powders, Wear. 438–439 (2019) 203113. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2019.203113.
- [184] X. Wang, J. Shi, Validation of Johnson-Cook plasticity and damage model using impact experiment, Int J Impact Eng. 60 (2013) 67–75. https://doi.org/10.1016/J.IJIMPENG.2013.04.010.
- [185] Y.F. Wang, Z.G. Yang, Finite element model of erosive wear on ductile and brittle materials, Wear. 265 (2008) 871–878. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2008.01.014.
- [186] Y.F. Wang, Z.G. Yang, A coupled finite element and meshfree analysis of erosive wear, Tribol Int. 42 (2009) 373–377. https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2008.07.009.

- [187] V. Hadavi, M. Papini, Numerical modeling of particle embedment during solid particle erosion of ductile materials, Wear. 342–343 (2015) 310–321. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2015.09.008.
- [188] M.S. ElTobgy, E. Ng, M.A. Elbestawi, Finite element modeling of erosive wear, Int J Mach Tools Manuf. 45 (2005) 1337–1346. https://doi.org/10.1016/J.IJMACHTOOLS.2005.01.007.
- [189] M. Takaffoli, M. Papini, Numerical simulation of solid particle impacts on Al6061-T6 part
 I: Three-dimensional representation of angular particles, Wear. 292–293 (2012) 100–110. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2012.05.028.
- [190] M. Takaffoli, M. Papini, Numerical simulation of solid particle impacts on Al6061-T6 Part
 II: Materials removal mechanisms for impact of multiple angular particles, Wear. 296
 (2012) 648–655. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2012.07.022.
- [191] Z.G. Liu, S. Wan, V.B. Nguyen, Y.W. Zhang, Finite element analysis of erosive wear for offshore structure, (n.d.).
- [192] M. Du, Z. Li, L. Feng, X. Dong, J. Che, Y. Zhang, Numerical simulation of particle fracture and surface erosion due to single particle impact, AIP Adv. 11 (2021) 035218. https://doi.org/10.1063/5.0042928.
- [193] B. Mohammadi, A.S. Khoddami, Representative volume element-based simulation of multiple solid particles erosion of a compressor blade considering temperature effect:, Https://Doi.Org/10.1177/1350650119884825. 234 (2019) 1173–1184. https://doi.org/10.1177/1350650119884825.
- [194] L. Xiao, X. Xu, H. Wang, A comparative study of finite element analysis of single-particle impact on mild steel with and without strain rate considered, Int J Impact Eng. 159 (2022) 104029. https://doi.org/10.1016/J.IJIMPENG.2021.104029.
- [195] H. Zhang, X. Dong, Finite element analysis of multiple solid particles erosion in cermet coating, Surf Coat Technol. 262 (2015) 184–190. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2014.12.040.
- [196] H. Kurtaran, M. Buyuk, A. Eskandarian, Ballistic impact simulation of GT model vehicle door using finite element method, Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 40 (2003) 113–121. https://doi.org/10.1016/S0167-8442(03)00039-9.

- [197] N. Kumar, M. Shukla, Finite element analysis of multi-particle impact on erosion in abrasive water jet machining of titanium alloy, J Comput Appl Math. 236 (2012) 4600– 4610. https://doi.org/10.1016/J.CAM.2012.04.022.
- [198] M. Abedini, C. Zhang, Performance Assessment of Concrete and Steel Material Models in LS-DYNA for Enhanced Numerical Simulation, A State of the Art Review, Archives of Computational Methods in Engineering. 28 (2021) 2921–2942. https://doi.org/10.1007/S11831-020-09483-5/TABLES/3.
- [199] Q. Chen, D.Y. Li, Computer simulation of solid particle erosion, Wear. 254 (2003) 203–210. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00006-1.
- [200] E. Avcu, Y. Yldran, A.E. "ahin, S. Fidan, T. Snmazçelik, Inuences of Particle Impingement Angle and Velocity on Surface Roughness, Erosion Rate, and 3D Surface Morphology of Solid Particle Eroded Ti6Al4V Alloy, 125 (2014). https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.541.
- [201] E. Avcu, S. Fidan, Y. Yildiran, T. Sinmazçelik, Solid particle erosion behaviour of Ti6Al4V alloy, Http://Dx.Doi.Org/10.1179/1751584X13Y.0000000043. 7 (2013) 201–210. https://doi.org/10.1179/1751584X13Y.0000000043.
- [202] B. Al-Mangour, R. Mongrain, E. Irissou, S. Yue, Improving the strength and corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications using cold spray, Surf Coat Technol. 216 (2013) 297–307. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.11.061.
- [203] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, J Mater Res. 19 (2004) 3–20. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.19.1.3.
- [204] M.F. Doerner, W.D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, J Mater Res. 1 (1986) 601–609. https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0601.
- [205] A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation, (2004) 263.
- [206] W.D. Nix, H. Gao, Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, J Mech Phys Solids. 46 (1998) 411–425. https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0.

- [207] M.F. Ashby, The deformation of plastically non-homogeneous materials, Https://Doi.Org/10.1080/14786437008238426. 21 (2006) 399–424. https://doi.org/10.1080/14786437008238426.
- [208] G.I. Taylor, Plastic strain in metals, J. Inst. Metals. 62 (1938) 307–324. https://doi.org/10.1299/KIKAIA.76.752.
- [209] D. Tabor, The physical meaning of indentation and scratch hardness, British Journal of Applied Physics. 7 (1956) 159. https://doi.org/10.1088/0508-3443/7/5/301.
- [210] H. Hertz, Miscellaneous papers, Macmillan, London, 1896.
- [211] S. Pathak, S.R. Kalidindi, Spherical nanoindentation stress—strain curves, Materials Science and Engineering: R: Reports. 91 (2015) 1–36. https://doi.org/10.1016/J.MSER.2015.02.001.
- [212] T. Tinga, Principles of Loads and Failure Mechanisms, (2013). https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4917-0.
- [213] D. Verdi, M.A. Garrido, C.J. Múnez, P. Poza, Influence of exposure at high temperature on the local scratch mechanisms in laser cladded Inconel 625-base metal matrix composite coatings, J Alloys Compd. 733 (2018) 69–81. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.291.
- [214] J.F. Archard, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, J Appl Phys. 24 (2004) 981. https://doi.org/10.1063/1.1721448.
- [215] I.M. Hutchings, A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence, Wear. 70 (1981) 269–281. https://doi.org/10.1016/0043-1648(81)90347-1.
- [216] ASTM G76 18 Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets, (n.d.). https://www.astm.org/Standards/G76 (accessed November 3, 2021).
- [217] A.F. Bower, Applied mechanics of solids, Applied Mechanics of Solids. (2009) 1–795. https://doi.org/10.1201/9781439802489/APPLIED-MECHANICS-SOLIDS-ALLAN-BOWER.
- [218] I.M. Hutchings, Wear by particulates, Chem Eng Sci. 42 (1987) 869–878. https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80045-3.

- [219] W.S. Lee, T.H. Chen, C.F. Lin, W.Z. Luo, Dynamic mechanical response of biomedical 316L stainless steel as function of strain rate and temperature, Bioinorg Chem Appl. 2011 (2011). https://doi.org/10.1155/2011/173782.
- [220] M.R. Raza, F. Ahmad, M.A. Omar, R.M. German, A.S. Muhsan, Defect Analysis of 316LSS during the Powder Injection Moulding Process, Defect and Diffusion Forum. 329 (2012) 35–43. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/DDF.329.35.
- [221] H. Yeom, T. Dabney, N. Pocquette, K. Ross, F.E. Pfefferkorn, K. Sridharan, Cold spray deposition of 304L stainless steel to mitigate chloride-induced stress corrosion cracking in canisters for used nuclear fuel storage, Journal of Nuclear Materials. 538 (2020) 152254. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2020.152254.
- [222] C. Borchers, T. Schmidt, F. Gärtner, H. Kreye, High strain rate deformation microstructures of stainless steel 316L by cold spraying and explosive powder compaction, Applied Physics A 2007 90:3. 90 (2007) 517–526. https://doi.org/10.1007/S00339-007-4314-0.
- [223] B. Bhushan, Depth-sensing nanoindentation measurement techniques and applications, Microsystem Technologies 2017 23:5. 23 (2017) 1595–1649. https://doi.org/10.1007/S00542-017-3372-2.
- [224] S. Seitl, P. Pokorný, P. Miarka, J. Klusák, Z. Kala, L. Kunz, Comparison of fatigue crack propagation behaviour in two steel grades S235, S355 and a steel from old crane way, MATEC Web of Conferences. 310 (2020) 00034. https://doi.org/10.1051/MATECCONF/202031000034.
- [225] V. Milovanović, D. Arsić, M. Milutinović, M. Živković, M. Topalović, A Comparison Study of Fatigue Behavior of S355J2+N, S690QL and X37CrMoV5-1 Steel, Metals 2022, Vol. 12, Page 1199. 12 (2022) 1199. https://doi.org/10.3390/MET12071199.
- [226] T. T. Tezak, L. T. Triezek, A Comparative LCF Study of S960QL High Strength Steel and S355J2 Mild Steel, Procedia Eng. 114 (2015) 78–85. https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2015.08.044.
- [227] C.T. Lachowicz, R. Owsiński, Comparative Analysis of Fatigue Energy Characteristics of S355J2 Steel Subjected to Multi-Axis Loads, Materials 2020, Vol. 13, Page 2470. 13 (2020) 2470. https://doi.org/10.3390/MA13112470.

- [228] W. Macek, Z. Marciniak, R. Branco, D. Rozumek, G.M. Królczyk, A fractographic study exploring the fracture surface topography of S355J2 steel after pseudo-random bendingtorsion fatigue tests, Measurement. 178 (2021) 109443. https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2021.109443.
- [229] K.A. Mohammad, E.S. Zainudin, S. Sapuan, N.I. Zahari, A. Ali, Fatigue Life for Type 316L Stainless Steel under Cyclic Loading, Adv Mat Res. 701 (2013) 77–81. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.701.77.
- [230] A. Unt, H. Piili, M. Hirvimäki, M. Manninen, A. Salminen, Laser scribing of stainless steel with and without work media, International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. 2010 (2018) 1012. https://doi.org/10.2351/1.5061932.
- [231] L. Oncel, A. Turan, M. Ercan Acma, Cutting of 316L Stainless Steel Stents by using Different Methods and Effect of Following Heat Treatment on Their Microstructures, International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology ISO. 3297 (2007). https://doi.org/10.17148/IARJSET.2017.4607.
- [232] M. Beghini, L. Bertini, V. Fontanari, Evaluation of the stress-strain curve of metallic materials by spherical indentation, Int J Solids Struct. 43 (2006) 2441–2459. https://doi.org/10.1016/J.IJSOLSTR.2005.06.068.
- [233] M. Szala, M. Szafran, W. Macek, S. Marchenko, T. Hejwowski, Abrasion Resistance of S235, S355, C45, AISI 304 and Hardox 500 Steels with Usage of Garnet, Corundum and Carborundum Abrasives, Advances in Science and Technology Research Journal. 13 (2019) 151–161. https://doi.org/10.12913/22998624/113244.
- [234] V. Muthukumaran, V. Selladurai, S. Nandhakumar, M. Senthilkumar, Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel, Mater Des. 31 (2010) 2813–2817. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2010.01.007.
- [235] A.M. de Oliveira, ; R M Muñoz Riofano, ; L C Casteletti, ; G F Tremiliosi, ; C A S Bento, EFFECT OF THE TEMPERATURE OF PLASMA NITRIDING IN AISI 316L AUSTENITIC STAINLESS STEEL, (2003) 63–66.
- [236] D.M. Marulanda Cardona, J. Wongsa-Ngam, T.G. Langdon, Microstructural evolution and microhardness in a low carbon steel processed by high-pressure torsion, Journal of Materials Research and Technology. 3 (2014) 344–348. https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2014.09.004.

- [237] X. Meng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Liang, Y. Zhang, Influence of Gas Temperature on Microstructure and Properties of Cold Spray 304SS Coating, J Mater Sci Technol. 27 (2011) 809–815. https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60147-3.
- [238] J. Huang, W. Ma, Y. Xie, H. Fukanum, K. Zhang, G. Wang, R. Huang, Influence of cold gas spray processing conditions on the properties of 316L stainless steel coatings, Https://Doi.Org/10.1080/02670844.2019.1584967. 35 (2019) 784–791. https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1584967.
- [239] J.G. Swadener, E.P. George, G.M. Pharr, The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes, J Mech Phys Solids. 50 (2002) 681–694. https://doi.org/10.1016/S0022-5096(01)00103-X.
- [240] S. Qu, Y. Huang, G.M. Pharr, K.C. Hwang, The indentation size effect in the spherical indentation of iridium: A study via the conventional theory of mechanism-based strain gradient plasticity, Int J Plast. 22 (2006) 1265–1286. https://doi.org/10.1016/J.IJPLAS.2005.07.008.
- [241] Y. Huang, S. Qu, K.C. Hwang, M. Li, H. Gao, A conventional theory of mechanism-based strain gradient plasticity, Int J Plast. 20 (2004) 753–782. https://doi.org/10.1016/J.IJPLAS.2003.08.002.
- [242] K.L. Johnson, The correlation of indentation experiments, J Mech Phys Solids. 18 (1970) 115–126. https://doi.org/10.1016/0022-5096(70)90029-3.
- [243] W. Wen, M. Borodachenkova, C.N. Tomé, G. Vincze, E.F. Rauch, F. Barlat, J.J. Grácio, Mechanical behavior of low carbon steel subjected to strain path changes: Experiments and modeling, Acta Mater. 111 (2016) 305–314. https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.03.075.
- [244] E. Langi, L.G. Zhao, P. Jamshidi, M.M. Attallah, V. v. Silberschmidt, H. Willcock, F. Vogt, Microstructural and Mechanical Characterization of Thin-Walled Tube Manufactured with Selective Laser Melting for Stent Application, J Mater Eng Perform. 30 (2021) 696– 710. https://doi.org/10.1007/S11665-020-05366-9/FIGURES/13.
- [245] A. Munis, M. Zheng, J.I. Akhter, M. Ahmad, Characterization of bonded zone and evaluation of cracking in vacuum brazed zircaloy-4 and stainless steel-316L joint, Archives of Metallurgy and Materials. 64 (2019) 707–713. https://doi.org/10.24425/AMM.2019.127602.

- [246] W.J. Poole, J.D. Embury, D.J. Lloyd, Work hardening in aluminium alloys, Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications. (2011) 307–344. https://doi.org/10.1533/9780857090256.2.307.
- [247] S.H. Kim, B.W. Lee, Y. Choi, D. Kwon, Quantitative determination of contact depth during spherical indentation of metallic materials—A FEM study, Materials Science and Engineering: A. 415 (2006) 59–65. https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2005.08.217.
- [248] M. Yetna N'Jock, D. Chicot, X. Decoopman, J. Lesage, J.M. Ndjaka, A. Pertuz, Mechanical tensile properties by spherical macroindentation using an indentation strain-hardening exponent, Int J Mech Sci. 75 (2013) 257–264. https://doi.org/10.1016/J.IJMECSCI.2013.07.008.
- [249] K.H.Z. Gahr, Modelling of two-body abrasive wear, Wear. 124 (1988) 87–103. https://doi.org/10.1016/0043-1648(88)90236-0.
- [250] A.G. de Almeida Rosa, J.A. Moreto, M.D. Manfrinato, L.S. Rossino, Study on friction and wear behavior of SAE 1045 steel, reinforced nylon 6.6 and NBR rubber used in clutch disks, Materials Research. 17 (2014) 1397–1403. https://doi.org/10.1590/1516-1439.282714.
- [251] J. Moran, T. Sucharitakul, Variations in Dry Sliding Friction Coefficients with Velocity, (n.d.).
- [252] N. v. Lezhnin, A. v. Makarov, N. v. Gavrilov, A.L. Osintseva, R.A. Savrai, Improving the scratch test properties of plasma-nitrided stainless austenitic steel by preliminary nanostructuring frictional treatment, AIP Conf Proc. 2053 (2018) 040050. https://doi.org/10.1063/1.5084488.
- [253] N. Kumar, S. Kataria, S. Dash, A.K. Tyagi, Deformation of SS 304 LN during scratch test and influence on evolution of coefficient of friction, Advances in Tribology. (2009). https://doi.org/10.1155/2009/648075.
- [254] P. Sirvent, M.Á. Garrido-Maneiro, P. Poza, Influence of Processing Parameters on the Local Scratch Resistance of Cold Sprayed Ti6Al4V Coatings, Key Eng Mater. 813 (2019) 92–97. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.813.92.
- [255] P.D. Cavaliere, A. Rizzo, D. Valerini, L. Capodieci, Wear and Fretting Behavior of Cold Sprayed IN625 Superalloy, Metals 2021, Vol. 11, Page 49. 11 (2020) 49. https://doi.org/10.3390/MET11010049.

- [256] D. v. Lychagin, A. v. Filippov, E.N. Moskvichev, O.S. Novitskaia, E.A. Kolubaev, Relationship between acoustic emission and microcrack formation in single crystals of Hadfield steel, AIP Conf Proc. 2051 (2018) 020180. https://doi.org/10.1063/1.5083423.
- [257] J.I. Pereira, G. Tressia, P.C. Machado, A. Sinatora, R.M. Souza, Multi-pass scratch test on pearlitic steel: Phase identification and crystallographic orientation analysis of the subsurface layers, Wear. 472–473 (2021) 203625. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.203625.
- [258] X. Meng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Liang, Y. Zhang, Influence of Gas Temperature on Microstructure and Properties of Cold Spray 304SS Coating, J Mater Sci Technol. 27 (2011) 809–815. https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60147-3.
- [259] R. Huang, H. Fukanuma, Study of the influence of particle velocity on adhesive strength of cold spray deposits, Journal of Thermal Spray Technology. 21 (2012) 541–549. https://doi.org/10.1007/S11666-011-9707-0/FIGURES/12.
- [260] G.P. Tilly, Erosion Caused by Impact of Solid Particles, 13 (1979) 287–319. https://doi.org/10.1016/S0161-9160(13)70071-1.
- [261] J.R. Laguna-Camacho, A. Marquina-Chávez, J. v. Méndez-Méndez, M. Vite-Torres, E.A. Gallardo-Hernández, Solid particle erosion of AISI 304, 316 and 420 stainless steels, Wear. 301 (2013) 398–405. https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.047.
- [262] J. Malik, I.H. Toor, W.H. Ahmed, Z.M. Gasem, M.A. Habib, R. Ben-Mansour, H.M. Badr, Evaluating the effect of hardness on erosion characteristics of aluminum and steels, J Mater Eng Perform. 23 (2014) 2274–2282. https://doi.org/10.1007/S11665-014-1004-X.
- [263] S. Ahmad Alidokht, P. Vo, S. Yue, R.R. Chromik, Erosive wear behavior of Cold-Sprayed Ni-WC composite coating, Wear. 376–377 (2017) 566–577. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2017.01.052.
- [264] A. Mishra, C.K. Behera, S. Mohan, A. Mohan, Erosive wear of 446SS ferritic steel: A potential material for heat exchangers application, Mater Res Express. 5 (2018) 106522. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadb55.
- [265] D. Cruz, M.A. Garrido, C.J. Múnez, A. Rico, P. Poza, Erosion of cold sprayed aeronautical coatings*, Https://Doi.Org/10.1080/02670844.2019.1586096. 35 (2019) 792–800. https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1586096.

- [266] B.F. Levin, K.S. Vecchio, J.N. DuPont, A.R. Marder, Modeling solid-particle erosion of ductile alloys, Metallurgical and Materials Transactions A 1999 30:7. 30 (1999) 1763– 1774. https://doi.org/10.1007/S11661-999-0175-9.
- [267] S. Yerramareddy, S. Bahadur, Effect of operational variables, microstructure and mechanical properties on the erosion of Ti-6Al-4V, Wear. 142 (1991) 253–263. https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90168-T.
- [268] J.R. Laguna-Camacho, M. Vite-Torres, E.A. Gallardo-Hernández, E.E. Vera-Cárdenas, Solid Particle Erosion on Different Metallic Materials, Tribology in Engineering. (2013). https://doi.org/10.5772/51176.