

N° d'ordre : 4333

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

présentée par

YUCELYS YESSENIA SANTANA MÉNDEZ

pour l'obtention du

TITRE DE DOCTEUR EN MECANIQUE

Intitulée

**ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES ET
TRIBOLOGIQUES DE MATERIAUX REVETUS A BASE DE
CARBURE DE TUNGSTENE.**

Soutenue le 2 décembre 2008 devant le jury d'examen :

Directeurs de Thèse: **Mariana H. STAIA**, Professeur, Université Centrale du Venezuela
Caracas

Jacky LESAGE, Professeur, Université de Lille I

Co-encadrant: **Didier Chicot**, Professeur, Université de Lille I

Rapporteurs: **Eric LE BOURHIS**, Professeur, Université de Poitiers
Eli Saul PUCHI-CABRERA, Professeur, Université Centrale du
Venezuela Caracas

Membres: **Arnaud TRICOTEAUX**, Maître de Conférences, UVHC
Benjamin HIDALGO, Professeur, Université d'Orient Nucleo Cumaná
Venezuela
Humberto JIMENEZ, Professeur, UNEXPO Edo. Bolivar Venezuela

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES

YUCELYS YESSSENIA SANTANA MÉNDEZ

Trabajo de Tesis Doctoral presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela para optar al Título de
Doctor en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y
TRIBOLÓGICAS DE MATERIALES A BASE DE CARBURO
DE TUNGSTENO

Defensa realizada el 2 de diciembre de 2008 en presencia del jurador examinador:

Directores de Tesis: **Mariana H. STAIA**, Profesora, Universidad Central de Venezuela,
Caracas, Venezuela
 Jacky LESAGE, Profesor, Universidad de Lille I

Co-tutor : **Didier Chicot**, Profesor, Universidad de Lille I

Reporteros: **Eric LE BOURHIS**, Profesor, Universidad de Poitiers
 Eli Saúl PUCHI-CABRERA, Profesor, Universidad Central de
Venezuela, Caracas, Venezuela

Miembros: **Arnaud TRICOTEAUX**, Maestro de Conferencias, UVHC
 Benjamin HIDALGO, Profesor, Universidad de Oriente Núcleo
Cumaná, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela
 Ana RIVAS, Profesora, Universidad Simon Bolivar, Caracas, Venezuela.

Titre en français :

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES ET TRIBOLOGIQUES DE MATERIAUX
REJETUS A BASE DE CARBURE DE TUNGSTENE.

Résumé :

Ce travail cherche à étudier la microstructure, les propriétés mécaniques et tribologiques de deux types de WC-Co déposés sur un acier SAE 1045. Les caractérisations microstructurale et mécanique ont été menées pour relier la morphologie, la rugosité, la dureté, la ténacité à la rupture et les contraintes résiduelles aux performances tribologiques. Des essais d'indentation conventionnelle et instrumentée sont réalisés pour déterminer la dureté et le module d'élasticité. La diffraction X a été utilisée pour déterminer les contraintes résiduelles en surface et la technique du trou incrémental pour leur répartition dans l'épaisseur. Les résultats indiquent des contraintes résiduelles plutôt de compression à la surface et la technique du trou révèle que la répartition des contraintes n'est pas uniforme dans l'épaisseur. Le revêtement WC-10Co-4Cr a des contraintes résiduelles de compression alors que, dans le revêtement WC-12Co, elles sont de traction. Des essais d'érosion à sec ont été menés selon la norme ASTM G-76 et avec des angles d'attaque de 30° et 90°. Nous avons trouvé que le taux d'érosion est plus élevé lorsque l'angle d'impact est de 90°. Une combinaison des types d'usure, fragile et ductile, a été observée. Les résultats indiquent que pour le matériau massif de WC-Co, plus le libre parcours moyen d'agglomérat est faible plus le taux d'usure est faible. De plus, il a été déterminé que le revêtement WC-10Co-4Cr présente une résistance à l'usure élevée due à la faible quantité de phase fragile présente W_2C et des valeurs de contraintes résiduelles de compression élevées comparativement au revêtement WC-12Co.

English title:

STUDY OF THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CARBIDE
TUNGSTEN BASE MATERIALS

Abstract:

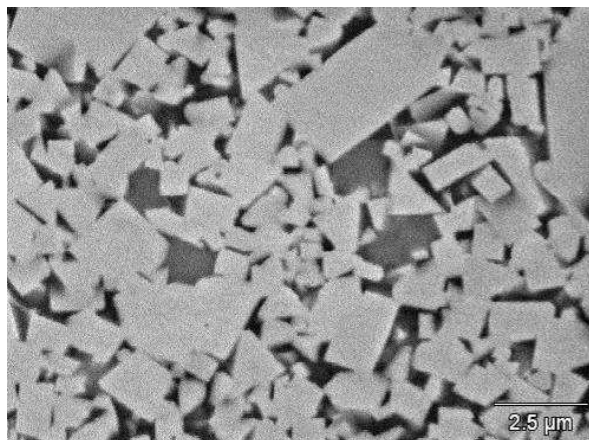
The present investigation is conducted to determine the microstructural, mechanical and tribological features of two different WC-Co systems deposited onto SAE 1045 steel. Microstructural and mechanical characterization was carried out in order to relate their morphology, roughness, hardness, fracture toughness and residual stresses to their tribological performance. Both conventional and instrumented indentation tests were also carried to measure hardness and elastic modulus. X-ray diffraction techniques were used to determine the surface residual stresses and the incremental hole drilling technique for their repartition through the thickness. The results indicate that both the bulk samples and the coatings exhibit compressive residual stresses on the surface and the hole-drilling technique indicates that the profile is not uniform. The WC-10Co-4Cr coatings displays compressive residual stresses, whereas the WC-12Co coating presents tensile residual stresses. Dry erosion tests according to the ASTM G-76 standard were carried out at 30° and 90° angle of impingement. The erosion rate for both coated systems was higher when the erosion test was carried out at an angle of 90°, and a combination between brittle and ductile wear type mechanisms was observed. The results also indicate that the bulk WC-Co materials with lower the mean free path of binder exhibited the lower mean rate erosion wear. Also, it was determined that the WC-10Co-4Cr coating presented a highest erosive wear resistance as consequence of both a smaller W₂C brittle phase content and a higher through-thickness residual compressive stresses values, when compared to the WC-12Co coating.

RESUME FRANÇAIS ETENDU

Le présent travail a été mené dans le but d'étudier les caractéristiques microstructurales, les propriétés mécaniques ainsi que le comportement tribologique des matériaux à base de carbure de tungstène, autant en tant que matériau massif que matériau de revêtement. Il s'agit à terme d'établir une corrélation entre les paramètres de traitement du matériau, de la microstructure, les contraintes résiduelles et les différentes propriétés précédemment mentionnées. L'objectif étant d'optimiser la production de ces matériaux.

Les matériaux massifs sont à base de WC avec une phase agglomérante de cobalt de compositions entre 6 et 11% en poids. Ils ont été obtenus par le processus de pulvérisation à vide. Les revêtements à base de WC (WC-12Co et WC-10Co-4Cr) ont été déposés sur des substrats d'acier SAE 1045 en employant la technique de projection thermique à haute vitesse par combustion avec l'oxygène (HVOF).

La caractérisation de la microstructure des matériaux étudiés a été effectuée en utilisant la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), la Micrographie Optique (MO) et l'analyse d'images afin de déterminer la fraction volumique des phases présentes, d'estimer la taille des grains des particules de WC, le voisinage des phases de WC, le libre parcours moyen dans la matrice et la porosité apparente des revêtements. De même, on a pu identifier les phases présentes à l'aide de la diffraction de Rayons X (DRX). Un exemple de microstructure est donné sur la figure suivante.

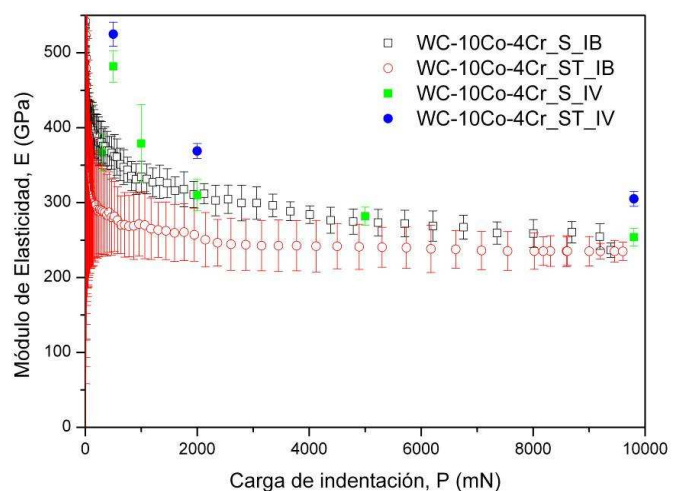


La caractérisation mécanique des matériaux à base de WC a été menée à bien à l'aide d'essais d'indentation conventionnelle et instrumentée afin de déterminer la dureté, le module d'élasticité et la ténacité à la rupture. La dureté et la ténacité à la rupture ont été déterminées au moyen d'essais d'indentation conventionnelle en utilisant un indenteur Vickers tandis que le module d'élasticité a été déterminé au moyen d'essais d'indentation instrumentée, en utilisant des indenteurs Vickers et Berkovich. Le modèle utilisé pour estimer le module d'élasticité est celui initialement proposé par Oliver et Pharr (1992 ; 2004).

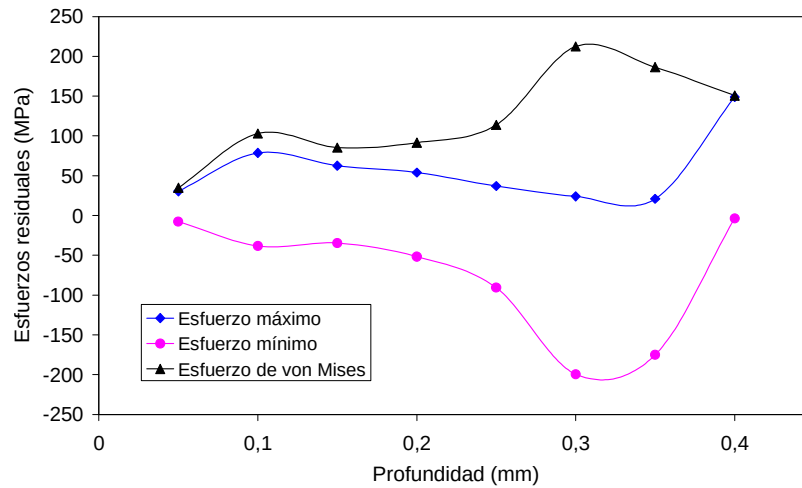
De même, nous avons déterminé les contraintes résiduelles en surface des échantillons frittés et dans les revêtements en condition rectifiée, par la technique de diffraction des Rayons X en utilisant la méthode dite des $\sin^2\psi$. Pour les systèmes revêtement/substrat, nous avons pu obtenir le profil d'intensité des contraintes résiduelles dans l'épaisseur du revêtement en utilisant la technique d'enlèvement de matière et la méthode de calcul intégrale.

Afin d'établir la corrélation entre les propriétés mécaniques, les caractéristiques microstructurales, l'état des contraintes résiduelles et le comportement tribologique des matériaux étudiés, nous avons mené à bien des essais d'érosion. Le comportement des matériaux face à l'usure érosive sous des conditions extrêmes utilisant des particules dures de SiC de 50 μm de taille. Les deux angles d'impact pour étudier l'érosion sont de 30° et de 90°. Le taux d'érosion a été calculé en accord avec la norme standard ASTM G-76 et les surfaces érodées ont été examinées à l'aide du MEB pour déterminer les mécanismes d'usure rencontrés dans cette étude.

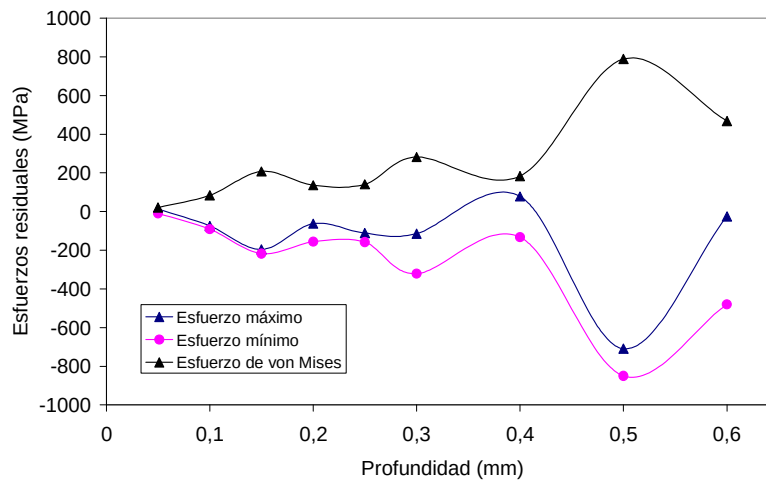
Les résultats obtenus à partir des essais d'indentation ont montré que les valeurs du module d'élasticité tant dans la section transversale, que dans la surface des revêtements sont semblables et égales approximativement à 250 GPa. Ceci traduit un comportement quasi-istrope en relation probablement à la présence d'une microstructure dense et uniforme dans les deux directions.



D'autre part, les matériaux massifs et les revêtements présentent des contraintes résiduelles en surface de nature compressive, alors que les résultats obtenus par enlèvement de matière indiquent que la distribution des contraintes résiduelles n'est pas uniforme au travers de l'épaisseur. En effet, celles-ci sont de type compressif pour le revêtement de WC-10Co-4Cr et de tension pour le revêtement de WC-12Co.

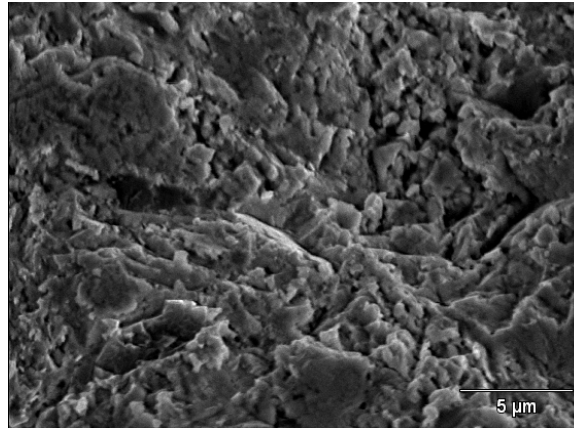


Contraintes résiduelles dans le revêtement WC-12Co.

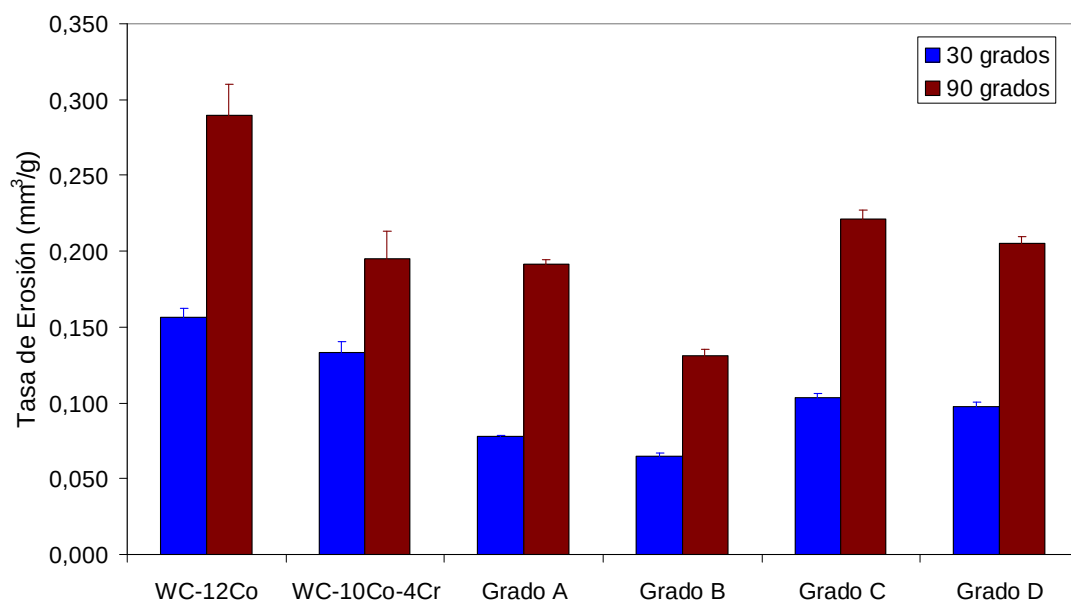


Contraintes résiduelles dans le revêtement WC-10Co-4Cr.

Concernant l'étude du comportement tribologique, une première figure montre la surface du matériau revêtu après impact des particules de carbures de silicium.



Relatif à la mesure de l'érosion, nous avons constaté que le taux d'érosion moyen le plus élevé pour tous les matériaux étudiés résulte d'un angle d'impact des particules de 90°. Le mécanisme d'usure érosive trouvée est une combinaison des types malléable et fragile. Le matériau massif avec les tailles de particules les plus petites et le libre parcours moyen le plus petit dans l'agglomérat (degré B), présente une valeur faible du taux d'érosion par usure utilisant des petites particules de carbures de silicium. Ces observations sont assez bien résumées dans la figure ci-dessous.



Variation du taux d'érosion en fonction de l'angle d'impact pour les composés à base de WC-Co.

Enfin, pour les revêtements étudiés, on a remarqué que le revêtement de WC-10Co-4Cr présente la plus grande résistance à l'usure érosive de petites particules due principalement à la plus grande valeur du rapport H/E, une faible concentration de phase décarburee (W₂C) et un profil de contraintes résiduelles de compression à travers l'épaisseur, en comparaison avec le recouvrement de WC-12Co. En général, nous avons trouvé que la ténacité de rupture et le taux d'érosion ne présentent pas une très bonne corrélation, toutefois, avec des propriétés comme la dureté et le module d'élasticité, on a pu mettre en évidence une tendance claire qui montre que les composés à base de WC ayant une valeur élevée du rapport entre la dureté et le module d'élasticité (H/E) présentent la plus grande résistance face à l'usure érosive.

CONTENIDO

	pp.
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	24
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	27
2.1. Compuestos de carburo de tungsteno-cobalto (WC-Co) volumétricos	27
2.1.1. Microestructura y parámetros microestructurales	30
2.2. Recubrimientos Proyectados Térmicamente de Carburo de Tungsteno-Cobalto (WC-Co)	31
2.2.1. Caracterización de los recubrimientos de WC-Co	32
2.3. Caracterización mecánica de los materiales a base de WC-Co	34
2.3.1. Determinación de la dureza y módulo de elasticidad	34
2.4. Esfuerzos residuales de los materiales a base de WC-Co	35
2.4.1. Determinación de los esfuerzos residuales	36
2.4.2. Origen de los esfuerzos residuales en materiales a base de WC-Co	39
2.5. Erosión por impacto de partículas sólidas de los materiales a base de WC-Co	44
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	52
3.1. Obtención de las muestras	53
3.1.1. Muestras volumétricas a base de WC-Co	53
3.1.2. Recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC-Co	53
3.2. Caracterización microestructural	54
3.2.1. Parámetros microestructurales y morfología de las fases	54
3.2.2. Rugosidad superficial aparente	57

3.2.3. Identificación de fases	57
3.2.4. Determinación de la porosidad	58
3.3. Caracterización mecánica	58
3.3.1. Determinación de la dureza y módulo de elasticidad	58
3.3.2. Evaluación de la tenacidad de fractura	61
3.3.3. Determinación de los esfuerzos residuales	65
3.4. Caracterización Tribológica	76
3.4.1. Ensayos de erosión por impacto de partículas sólidas	76
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	77
4.1. Resultados de la evaluación de los compuestos volumétricos de WC-Co	77
4.1.1. Microestructura y rugosidad superficial	77
4.1.2. Parámetros microestructurales	82
4.1.3. Análisis de las fases por difracción de rayos X	89
4.1.4. Resultados de la evaluación de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura	90
4.1.5. Resultados de la evaluación de los esfuerzos residuales mediante la técnica de difracción de rayos X	105
4.1.6. Resultados de la evaluación del comportamiento a la erosión por partículas sólidas	108
4.2. Recubrimientos proyectados térmicamente de WC-Co	121
4.2.1. Morfología y rugosidad superficial de los recubrimientos	121
4.2.2. Parámetros microestructurales	125
4.2.3. Análisis de las fases por difracción de rayos X	126
4.2.4. Resultados de la evaluación de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura	127

4.2.5. Resultados de la evaluación de los esfuerzos residuales mediante la técnica de difracción de rayos X	135
4.2.6. Resultados de la estimación del perfil de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos mediante la técnica de remoción de material por agujereado	139
4.2.7. Resultados de la evaluación del comportamiento a la erosión por partículas sólidas	143
CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	152
5.1. Caracterización microestructural de los compuestos a base de WC-Co	152
5.2. Dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura de los compuestos a base de WC-Co	154
5.3. Esfuerzos residuales de los compuestos a base de WC-Co	163
5.3.1. Correlación entre los parámetros microestructurales y el estado de esfuerzos residuales superficiales de los compuestos volumétricos y los recubrimientos rectificados	168
5.3.2. Correlación entre las propiedades mecánicas y el estado de esfuerzos residuales superficiales de los compuestos volumétricos y los recubrimientos rectificados	172
5.4. Erosión por partículas sólidas pequeñas de los compuestos a base de WC-Co	175
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	194
CAPÍTULO VII. RECOMENDACIONES	198
CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	199

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Composiciones y propiedades de los carburos cementados más comunes.	28
Tabla 3.1. Composición nominal de los materiales volumétricos a base de WC-Co.	53
Tabla 3.2. Condiciones de deposición de los recubrimientos proyectados térmicamente.	53
Tabla 3.3. Condiciones del proceso de preparación del sustrato previo a la deposición de los recubrimientos.	54
Tabla 3.4. Condiciones de rectificación de los recubrimientos.	54
Tabla 3.5. Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC.	56
Tabla 3.6. Secuencia de preparación metalográfica para los recubrimientos a base de WC.	57
Tabla 4.1. Valores de Rugosidad Superficial de las muestras sinterizadas.	78
Tabla 4.2. Resultados de los parámetros microestructurales de los compuestos de WC-Co volumétricos.	83
Tabla 4.3. Resultados de los ensayos convencionales de dureza Vickers (HV) y ensayos instrumentados tipo Berkovich: dureza (H_{IT}) y módulo de elasticidad (E^B) para una carga de indentación aplicada de 9,8 N.	92
Tabla 4.4. Resultados de los exponentes n , f y g para los ensayos de indentación en el intervalo de cargas de 49 a 1225 N, de los compuestos de WC-Co.	94
Tabla 4.5. Resultados de la tenacidad de fractura para las muestras a base de WC-Co sinterizadas.	95
Tabla 4.6. Resultados de los esfuerzos residuales en las fases de WC y Co de los compuestos de WC-Co determinados por la técnica de difracción de rayos X.	108
Tabla 4.7. Resultados de la tasa de erosión de estado estacionario de los compuestos volumétricos a base de WC-Co.	109

Tabla 4.8. Resultados de la tasa de erosión promedio y la resistencia a la erosión de los compuestos volumétricos a base de WC-Co.	110
Tabla 4.9. Resultados de los parámetros microestructurales de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.	125
Tabla 4.10. Comparación entre la dureza convencional Vickers (HV), la dureza instrumentada Vickers (H_{IT}^V) y Berkovich (H_{IT}^B) para la máxima carga de indentación aplicada de 9,8 N en ambos recubrimientos.	129
Tabla 4.11. Resultados del módulo de elasticidad independiente de la carga determinado por los métodos de Oliver y Pharr (1992, 2004) y Marshall <i>et al.</i> (1982), obtenidos para ensayos de indentación instrumentados a la carga máxima de 9,8 N.	129
Tabla 4.12. Resultados de la tenacidad de fractura para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.	135
Tabla 4.13. Resultados de los esfuerzos residuales de los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr determinados mediante difracción de rayos X.	138
Tabla 4.14. Propiedades de los recubrimientos a base de WC-Co y el sustrato.	142
Tabla 4.15. Resultados obtenidos de los esfuerzos residuales determinados a través del método de remoción de material por agujereado para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr.	143
Tabla 4.16. Resultados de la tasa de erosión de estado estacionario para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.	145
Tabla 4.17. Resultados de la tasa de erosión promedio y la resistencia a la erosión para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.	145
Tabla 5.1. Factor de anisotropía Φ y relación H_{IT}^B/E^B determinada empleando los resultados obtenidos con el indentador Berkovich para ambos recubrimientos.	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Microestructuras de aleaciones de WC-Co de grado puro. a) 97WC-3Co tamaño de grano medio, b) 94WC-6Co tamaño de grano medio, c) 94WC-6Co, tamaño de grano grueso y d) 85WC-15Co, tamaño de grano grueso. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.	29
Figura 2.2. Microestructuras representativas de grados aleados de WC-Co. a) 85WC-9(Ta,Ti,Nb)C-6Co tamaño de grano medio, b) 78WC-15(Ta,Ti,Nb)C-7Co tamaño de grano medio, c) 73WC-19(Ta,Ti,Nb)C-8Co tamaño de grano medio. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.	29
Figura 2.3. Variación del espaciado de un plano cristalino en función de su orientación respecto a un esfuerzo de tensión.	37
Figura 2.4. Procedimiento de agujereado sobre una roseta especial fijada sobre una superficie [Grand y Lord 2002].	38
Figura 2.5. Modo de agrietamiento en una indentación, a) Tipo Palmqvist y b) Tipo Mediana-radial o Half Penny.	35
Figura 2.6. Representación gráfica de la dependencia típica de la pérdida de masa de una muestra sobre la masa total de las partículas erosivas.	48
Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	52
Figura 3.2. Representación esquemática de una curva de carga y descarga para ensayos de indentación instrumentados.	60
Figura 3.3. Representación de la recuperación elástica de una indentación Knoop y el modelo para la indentación elasto-plástica [Leigh <i>et al.</i> 1997]. En la parte superior se muestra la geometría del indentador Knoop y el ángulo del ápice de la mayor y menor diagonal.	61
Figura 3.4. Representación esquemática de una huella de indentación Vickers que conduce al agrietamiento.	64
Figura 3.5. Esquema del modelo elástico de esfuerzo plano. σ_1 , σ_2 y σ_3 son los esfuerzos principales y L_1 , L_2 y L_3 son los ejes del sistema de coordenadas del ensayo.	67
Figura 3.6. Máquina de agujereado de alta velocidad modelo Restan 44, “Sint Technology”, Italia.	70

Figura 3.7. Modelo tridimensional de elementos finitos utilizado para el cálculo de los coeficientes de calibración.	72
Figura 3.8. Modelo de elementos finitos corregido de modo de tomar en cuenta la forma del orificio.	72
Figura 3.9. Representación esquemática de una roseta de galga de deformación empleada para la medición de las deformaciones de relajación.	73
Figura 3.10. Parámetros geométricos para la definición del método integral.	75
Figura 3.11. Representación del significado del coeficiente de calibración A_{ij} .	76
Figura 4.1. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado A obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.	78
Figura 4.2. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado B obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.	79
Figura 4.3. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado C obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.	80
Figura 4.4. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado D obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.	81
Figura 4.5. Micrografía del compuesto sinterizado Grado A (a) y sus respectivos microanálisis químicos por EDX en las fases denotada con números, (b) fase gris, (c) partícula de WC y (d) aglomerante de Co.	84
Figura 4.6. (a) Micrografía del compuesto sinterizado Grado B y sus respectivos microanálisis químicos por EDX en las fases denotada con números, (b) general, (c) partícula de WC y (d) aglomerante de Co.	85
Figura 4.7. Micrografías del compuesto sinterizado Grado C: (a) modo de electrones retrodispersados y (b) modo de electrones secundarios, y sus respectivos microanálisis químicos por EDX: (c) fase gris correspondiente al aglomerante, (d) aglomerante de Co y (e) general.	86
Figura 4.8. Micrografías del compuesto sinterizado Grado D: (a) modo de electrones retrodispersados y (b) modo de electrones secundarios, y sus respectivos microanálisis químicos por EDX: (c) fase gris (1) correspondiente al aglomerante, (d) aglomerante de Co (2) y (e) general.	87

Figura 4.9. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones retrodispersados de los compuestos volumétricos a base de WC-Co atacados con el reactivo Murakami por 2 min. (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.	88
Figura 4.10. Micrografías por MEB a 1500X de los compuestos a base de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C y (d) Grado D.	89
Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos X de los compuestos volumétricos a base de WC-Co: (a) Grado A y B, (b) Grado C y D.	92
Figura 4.12. Dureza instrumentada en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie de las muestras sinterizadas grado A, B, C y D.	92
Figura 4.13. Módulo de elasticidad en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie de las muestras sinterizadas grado A, B, C y D.	92
Figura 4.14. Micrografías de las huellas de indentación Vickers a una carga de 490N, por Microscopía óptica a 100 X, de los compuestos de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.	95
Figura 4.15. Micrografías de las huellas de indentación Vickers a una carga de 1225 N, por Microscopía óptica a 50X, de los compuestos de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.	96
Figura 4.16. Gráficos correspondientes a la Ley de Meyer para los compuestos sinterizados de Grado A (a) y Grado B (b).	97
Figura 4.17. Gráficos correspondientes a la Ley de Meyer para los compuestos sinterizados de Grado C (a) y Grado D (b).	98
Figura 4.18. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado A, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.	99
Figura 4.19. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado B, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.	100
Figura 4.20. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado C, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.	101

Figura 4.21. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado D, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.	102
Figura 4.22. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado A.	103
Figura 4.23. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado C.	103
Figura 4.24. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado D.	104
Figura 4.25. Gráfico correspondiente a la relación $a^{1/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado B.	104
Figura 4.26. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los compuestos sinterizados: (a) Grado A y (b) Grado B.	106
Figura 4.27. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los compuestos sinterizados: (a) Grado C y (b) Grado D.	107
Figura 4.28. Morfología de las partículas abrasivas de SiC.	110
Figura 4.29. Gráficos correspondientes a la pérdida de masa en función del tiempo para los compuestos sinterizados: (a) Grado A y (b) Grado B.	111
Figura 4.30. Gráficos correspondientes a la pérdida de masa en función del tiempo para los compuestos sinterizados: (a) Grado C y (b) Grado D.	112
Figura 4.31. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado A, para un ángulo de impacto de 30° , (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.	113
Figura 4.32. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado A, para un ángulo de impacto de 90° , (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.	114

- Figura 4.33. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado B, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 115
- Figura 4.34. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado B, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 116
- Figura 4.35. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado C, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 117
- Figura 4.36. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado C, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 118
- Figura 4.37. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado D, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 119
- Figura 4.38. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado D, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX. 120
- Figura 4.39. Micrografías por MEB del recubrimiento de WC-10Co-4Cr: (a) vista general de la sección transversal, (b) y (c) detalle de la microestructura. 122
- Figura 4.40. Micrografías por MEB del recubrimiento de WC-12Co: (a) vista general de la sección transversal, (b) y (c) detalle de la microestructura. 123
- Figura 4.41. Micrografías por MEB de los recubrimientos atacados con el reactivo Murakami. (a) WC-12Co y (b) WC-10Co-4Cr. 124

Figura 4.42. Micrografías por MO de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr: (a) Superficie y (b) Sección transversal y WC-12Co: (c) Superficie y (d) Sección transversal.	125
Figura 4.43. Patrón de difracción de rayos X del polvo y el recubrimiento de WC-10Co-4Cr.	126
Figura 4.44. Patrón de difracción de rayos X del polvo y el recubrimiento de WC-12Co.	127
Figura 4.45. Dureza instrumentada en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie (S) y sección transversal (ST) de los recubrimientos: (a) WC-10Co-4Cr, (b) WC-12Co.	130
Figura 4.46. Micrografías por Microscopia Óptica de las indentaciones Vickers convencional realizadas a una carga de 9.8 N sobre ambos recubrimientos: (a) y (b) Superficie y sección transversal del WC-10Co-4Cr, respectivamente. (c) y (d) Superficie y sección transversal del WC-12Co, respectivamente.	131
Figura 4.47. Módulo de elasticidad en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie (S) y la sección transversal (ST) de los recubrimientos, empleando indentadores Vickers y Berkovich: (a) WC-10Co-4Cr, (b) WC-12Co.	132
Figura 4.48. Micrografías por MO de las huellas de las indentaciones realizadas a una carga de 100 N en la sección transversal de los recubrimientos de WC-12Co.	133
Figura 4.49. Micrografías por MO de las huellas de las indentaciones realizadas a una carga de 100 N en la sección transversal de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr.	134
Figura 4.50. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones retrodispersados, se muestra la propagación de las grietas a través de la microestructura, para una indentación Vickers a 100 N. (a) WC-12Co y (b) WC-10Co-4Cr.	135
Figura 4.51. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los recubrimientos de WC-12Co de espesores: (a) 350 μm y (b) 200 μm .	137
Figura 4.52. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en el recubrimiento de WC-10Co-4Cr.	138
Figura 4.53. Gráficos de microdeformación en función de la profundidad a través del espesor de los recubrimientos, (a) WC-12Co 200 μm de espesor y (b) WC-12Co 350 μm de espesor.	141
Figura 4.54. Gráfica de microdeformación en función de la profundidad a través del espesor del recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor.	141

Figura 4.55. Gráficos de esfuerzos residuales en función de la profundidad a través del espesor de los recubrimientos de WC-12Co de espesores: (a) 200 μm y (b) 350 μm .	142
Figura 4.56. Gráfico de esfuerzos residuales en función de la profundidad a través del espesor del recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor.	143
Figura 4.57. Gráficos de pérdida de masa en función del tiempo para los ensayos de erosión del recubrimiento de WC-10Co-4Cr, realizados a dos ángulos de impacto: (a) 30° y (b) 90°.	146
Figura 4.58. Gráficos de pérdida de masa en función del tiempo para los ensayos de erosión del recubrimiento de WC-12Co, realizados a dos ángulos de impacto: (a) 30° y (b) 90°.	147
Figura 4.59. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr sometido a ensayos de erosión a 30° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) análisis químico por EDX.	148
Figura 4.60. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr sometido a ensayos de erosión a 90° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.	149
Figura 4.61. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios del recubrimiento de WC-12Co sometido a ensayos de erosión a 30° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.	150
Figura 4.62. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-12Co sometido a ensayos de erosión a 90° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.	151
Figura 5.1. Gráfico de dureza Vickers convencional en función de la fracción volumétrica de la fase de WC para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	155
Figura 5.2. Gráfico de dureza Vickers convencional en función del tamaño de partícula de la fase de WC para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	156
Figura 5.3. Gráfico correspondiente a los valores de tenacidad de fractura en función del tamaño de partículas de WC, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	162

Figura 5.4. Gráfico correspondiente a los valores de tenacidad de fractura en función de la fracción volumétrica de carburo, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	162
Figura 5.5. Gráfico correspondiente a los valores de tenacidad de fractura en función del tamaño de partículas de WC, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	163
Figura 5.6. Perfil de esfuerzos residuales de los recubrimientos de WC-12Co de espesores 200 y 350 μm , se presentan los esfuerzos principales máximos y mínimos.	167
Figura 5.7. Perfil de esfuerzos residuales efectivos de von Mises para los recubrimientos de WC-12Co de 200 y 350 μm de espesor.	168
Figura 5.8. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la fracción volumétrica de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	170
Figura 5.9. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función del camino libre medio del aglomerante, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	171
Figura 5.10. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función del tamaño de partícula de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	171
Figura 5.11. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la contigüidad de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	172
Figura 5.12. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la dureza de los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	174
Figura 5.13. Gráfico de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la tenacidad de fractura de los compuestos volumétricos y los recubrimientos.	175
Figura 5.14. Gráfico correspondiente a la tasa de erosión promedio en función del ángulo de impacto para los compuestos a base de WC-Co.	178
Figura 5.15. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de la tenacidad de fractura para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto.	181
Figura 5.16. Tasa de erosión promedio en función de $\zeta = K_{IC}^{-1,3}HV^{-0,25}$ para los compuestos a base de WC-Co evaluados a un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°.	182

- Figura 5.17. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función del camino libre medio del aglomerante para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 183
- Figura 5.18. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de la fracción volumétrica de la fase WC para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 184
- Figura 5.19. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de la Contigüidad para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 185
- Figura 5.20. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función del tamaño de partículas de WC para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 186
- Figura 5.21. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de $\beta = K_c^{3/8} H_V^{1/2} (V_f^{Co} / 1 - V_f^{Co})$ para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 187
- Figura 5.22. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de la relación HV_M/HV_P para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 189
- Figura 5.23. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de la dureza Vickers para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 190
- Figura 5.24. Gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función de los esfuerzos residuales superficiales en la fase WC para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto. 193

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, algunas técnicas y tendencias a nivel mundial se enfocan en el desarrollo de materiales compuestos de tipo cerámico-metálico (cermets), ya que los materiales cerámicos presentan muy buena estabilidad química y en algunos casos buen comportamiento mecánico a elevadas temperaturas, sin embargo están un poco limitados en su aplicabilidad, debido a que, en muchos aspectos presentan propiedades mecánicas inferiores respecto al de los materiales metálicos. En la categoría de los “cermets” se incorporan al sistema las cualidades deseables y se suprimen las propiedades indeseables de ambas fases que constituyen el nuevo sólido. De esta manera, se hace posible incrementar el espectro de aplicaciones de éstos nuevos desarrollos, para la fabricación de herramientas de corte, motores de combustión interna, ejes, turbinas a gas, intercambiadores de calor, válvulas, cojinetes, elementos de control y medida, filtros de alta temperatura, materiales para purificación de gases, etc. [Kim *et al.* 2006, Christensen y Wahnstron 2006, Petersson y Ågren 2005, Hussainova 2005, Larsson y Odén 2004, Herr *et al.* 2001, Ekroth *et al.* 2000, Zackrisson *et al.* 2000].

El “cermet” más común es el carburo cementado, el cual está compuesto de partículas extremadamente duras de carburo refractario, tal como el carburo de tungsteno (WC), embebido en una matriz de un metal como cobalto o níquel. Las partículas duras de carburos proveen la superficie cortante, pero como son extremadamente frágiles no son capaces de resistir entre ellas mismas los esfuerzos producidos por el corte. La tenacidad, entonces, es mejorada por la inclusión de estas partículas, en una matriz metálica dúctil [Kim *et al.* 2006, Christensen y Wahnstron 2006, Östberg *et al.* 2006, Hussainova 2005, Upadhyaya 2001, Ekroth *et al.* 2000, Zackrisson *et al.* 2000]. Además, se ha encontrado que la forma en que se obtiene el producto final, es decir, las condiciones de procesamiento de los polvos cerámicos así como su morfología, entre otros, afectan sustancialmente el comportamiento mecánico y tribológico de estos materiales [Kim *et al.* 2006, Christensen y Wahnstron 2006, Hussainova 2005, Herr *et al.* 2001, Ekroth *et al.* 2000, Zackrisson *et al.* 2000]. Estos compuestos son ampliamente utilizados en su forma sinterizada para herramientas de corte (particularmente las fabricadas de aceros del tipo M2) y matrices, o como recubrimientos superficiales depositados por técnicas de proyección térmica tales como: rociado térmico por plasma al aire (APS) y al vacío (VPS), rociado térmico por detonación (D-Gun) y rociado térmico de alta velocidad o hipersónico por combustión (HVOF) [Vamsi *et al.* 2002, Perry *et al.* 2002, Zhitomirsky *et al.* 2000, Dorfman *et al.* 2000, de Villiers *et al.* 1998, Pawlowski 1995]. Los recubrimientos por rociado térmico ofrecen

propiedades superficiales que se adaptan a una amplia variedad de aplicaciones que van desde recubrimientos como barreras térmicas en álabes de turbinas hasta recubrimientos resistentes a la erosión para tuberías de calderas [Zhitomirsky *et al.* 2000].

Para algunas aplicaciones, ha sido demostrado que existen varias ventajas al reemplazar un componente volumétrico de WC-Co por un sustrato de acero recubierto con WC-Co. Un proceso típico de producción de componentes volumétricos a base de WC para aplicaciones de desgaste involucra la consolidación del polvo por compactación, seguido por presión en caliente o presión isostática en caliente. Esta vía de procesamiento puede ser costosa y es limitada para la producción de componentes relativamente pequeños. Afortunadamente, para muchas aplicaciones de desgaste únicamente las propiedades superficiales de contacto son importantes. Por lo tanto, el uso de una técnica de recubrimiento como el rociado térmico tiene varias características atractivas, además de ser una técnica fácil y económica, para la producción de componentes resistentes al desgaste [Berger *et al.* 1998]. En particular, este enfoque no sólo permite el procesamiento de grandes componentes con un recubrimiento compuesto, sino también el uso de sustratos metálicos más económicos y ligeros, como por ejemplo, el miembro principal de un cojinete, y esto hace posible la reparación o restauración de partes desgastadas por el reemplazamiento de todo o parte del recubrimiento [Brooman 2004, Sartwell *et al.* 2002, Nascimento *et al.* 2001a, Nascimento *et al.* 2001b, McGrann *et al.* 1998, Berger *et al.* 1996].

Los recubrimientos a base de WC-Co son ampliamente utilizados como barreras protectoras debido a sus características de alta dureza y resistencia al desgaste [Skandan *et al.* 2000]. Este tipo de recubrimientos también se utiliza como sustituto en el caso del cromado del acero y del anodizado del aluminio. Este recubrimiento también está siendo investigado ampliamente por la industria aeroespacial y aeronáutica para su uso en componentes de trenes de aterrizaje [Brooman 2004, HCAT 2004, Sartwell *et al.* 2002, Nascimento *et al.* 2001a, Nascimento *et al.* 2001b, Dorfman *et al.* 2000, McGrann *et al.* 1998, Berger *et al.* 1996, Savarimuthu *et al.* 2000].

Así mismo, es de fundamental importancia el estudio de la variación de los esfuerzos residuales tanto en los materiales volumétricos como en los recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC-Co, en función de diferentes parámetros de procesamiento y obtención de los mismos, debido a que es bien conocido que los esfuerzos residuales de tensión pueden ser altamente perjudiciales en varios aspectos funcionales, tales como, la vida a fatiga, resistencia al desgaste y a la corrosión; mientras que los esfuerzos residuales compresivos son considerados que tienen una influencia positiva en estos aspectos [Chen *et al.* 2006, Chi *et al.* 2005]. Asimismo, para el caso de muestras de WC-Co sinterizadas se ha encontrado que los esfuerzos residuales tendrán una influencia importante en la

determinación de la tenacidad de fractura y por lo tanto su comportamiento frente a aplicaciones que involucren desgaste [Seol *et al.* 2005, Livescu *et al.* 2005, Larsson y Odén 2004, Coats y Krawitz 2003, Liu *et al.* 2000, Mari *et al.* 1996].

Cuando un material se aplica en forma de recubrimiento protector, las dificultades se incrementan debido a las diferencias en el módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica y dureza entre la capa superficial y el material base. Estas diferencias en las propiedades de los materiales conllevan a la generación de esfuerzos residuales (inducidos por el proceso) o esfuerzos internos relacionados a la operación, los cuales pueden ocasionar que el recubrimiento se delamine o forme una red de grietas que pueden deteriorar el comportamiento del componente bajo condiciones de esfuerzos cíclicos elevados o cargas de impacto, lo cual limita las aplicaciones de ciertos materiales duros con excelentes características frente al desgaste [Pina *et al.* 2003].

El conocimiento del comportamiento frente al desgaste erosivo resulta esencial en la selección del material más económico y las condiciones de operación óptimas en el diseño de equipos como hornos para fabricación de cemento, turbinas a gas, gasificadores de carbono y combustores. Por lo tanto, es importante entender la naturaleza y mecanismos de pérdida erosiva para minimizar efectivamente sus efectos. La pérdida de material por erosión depende de muchos factores interrelacionados que incluyen la estructura y propiedades de los materiales que actúan como blanco, condiciones de micro y macroexposición y características físicas y químicas de las partículas erosivas [Hutchings 2000]. Se ha encontrado que el recubrimiento base WC-Co depositado por la técnica de HVOF es un buen candidato para recubrir puertas de válvulas de alta presión, debido a que presenta el mejor comportamiento frente al desgaste erosivo en medio acuoso (slurry) [Mann *et al.* 2006, Wheeler y Wood 2005].

Los procesos de erosión y erosión-corrosión alcanzan velocidades de estado-estacionario en cortos períodos de tiempo que pueden ser extrapolados. De esta manera, es relativamente económico obtener datos específicos de ensayos que son adecuados para cada situación. La erosión ocurre sobre componentes expuestos en diferentes tipos de equipos aunados a otros mecanismos de degradación superficial como abrasión o corrosión, bien sea, en medios acuosos o de elevadas temperaturas. Los parámetros que influyen el comportamiento ante el desgaste erosivo de los materiales incluyen parámetros externos relativos a las partículas erosivas y los parámetros internos entre los cuales se encuentran las propiedades del material desgastado tales como microestructura, módulo de elasticidad, dureza y la tenacidad de fractura [Hutchings 2000, Courtney 2000, Tylczak 1992, Blau 1992].

En síntesis, el estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales a base de WC por estas dos vías de procesamiento es de fundamental importancia para diversas aplicaciones, por lo

que llevar cabo un estudio detallado de la relación entre los parámetros de procesamiento del material, microestructura, esfuerzos residuales y las propiedades antes mencionadas puede conducir a mejorar los parámetros industriales del proceso de obtención de dichos materiales.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1. Compuestos de carburo de tungsteno-cobalto (WC-Co) volumétricos

Los carburos cementados (hard metals) son el tipo de materiales duros, resistentes al desgaste y refractarios compuestos por partículas de carburos duros enlazadas o cementadas a un aglomerante metálico dúctil.

Los materiales a base de WC-Co son utilizados para una gran variedad de aplicaciones, tales como corte de metales, minería, construcción, agujereado de rocas, conformado de metales, componentes estructurales y partes de desgaste. Aproximadamente, el 50% de toda la producción de carburos es empleada para corte de metales. El proceso de fabricación, basado en la metalurgia de polvo, ha sido descrito en detalle en la literatura de especialidad y su control riguroso es imprescindible para la obtención de un producto final con las propiedades deseables [Santhanam *et al.* 1990].

El carburo cementado más utilizado es el carburo de tungsteno (WC) con un aglomerante de cobalto (Co) formando así la llamada categoría de carburos de grado puro (sin alear). Por muchos años, estos materiales han sido modificados con la adición de otros carburos refractarios, tales como, carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC), carburo de niobio (NbC) y carburo de vanadio (VC), en la fase dúctil la modificación involucró la utilización de otros metales de transición, constituyendo así, la llamada categoría de carburos de grado complejo [Santhanam *et al.* 1990, Upadhyaya 2001].

Las modificaciones en la composición mejoraron la resistencia a la oxidación y al desgaste del material base [Christensen y Wahnstron 2006, Lee *et al.* 2006, Östberg *et al.* 2006, Upadhyaya 2001] y, además, influyeron notablemente sobre la microestructura y, en consecuencia, sobre las propiedades mecánicas de estos materiales, tal como se puede observar en la Tabla 2.1 [Santhanam *et al.* 1990].

La adición de pequeñas cantidades, tales como, TaC, NbC, VC o Cr_3C_2 ha contribuido sustancialmente a inhibir el crecimiento de grano de estos materiales. Asimismo, se encontró que, por ejemplo, la adición de TiC en cantidades menores a 15% en peso aumenta su resistencia al desgaste por

ataque químico, así como su resistencia al choque térmico [Morton *et al.* 2005, Upadhyaya 2001, Santhanam *et al.* 1990].

Además, las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co procesados por sinterizado desde la fase líquida dependen de su microestructura, especialmente del tamaño de grano de la fase de carburo, la contigüidad y el camino libre medio del aglomerante, ya que la morfología de estos materiales está descrita por una estructura de dos esqueletos interpenetrados: la cerámica y el metal [Kim *et al.* 2006, Luyckx y Love 2006, Shatov *et al.* 2006, Christensen y Wahnstron 2006, Hussainova 2005, Mari *et al.* 2001, Ekroth *et al.* 2000, Zackrisson *et al.* 2000, Liu *et al.* 2000, Xueming *et al.* 1998].

Por otra parte, la microestructura representativa de varias aleaciones de WC-Co de grado puro y de grados aleados se muestran en las Figuras 2.1 y 2.2, respectivamente [Santhanam *et al.* 1990]. En las aleaciones de grados aleados (Figura 2.2) los granos de TiC son más redondeados debido al alto grado de simetría que presenta la estructura cúbica [Mari *et al.* 2001].

Tabla 2.1. Composiciones y propiedades de los carburos cementados más comunes.

	Composición (% peso)				
WC	94,0	85,3	75,0	78,5	60,0
Otros carburos (TiC, TaC, NbC)	-	2,7	-	10,0	31,0
Co	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
	Propiedades				
Densidad (g /cm ³)	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
Dureza HV ₃₀ (Kg/mm ³)	1580	1290	780	1380	1560
Módulo de Elasticidad (GPa)	630	580	470	560	520
Tenacidad de Fractura (MPa m ^{1/2})	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1

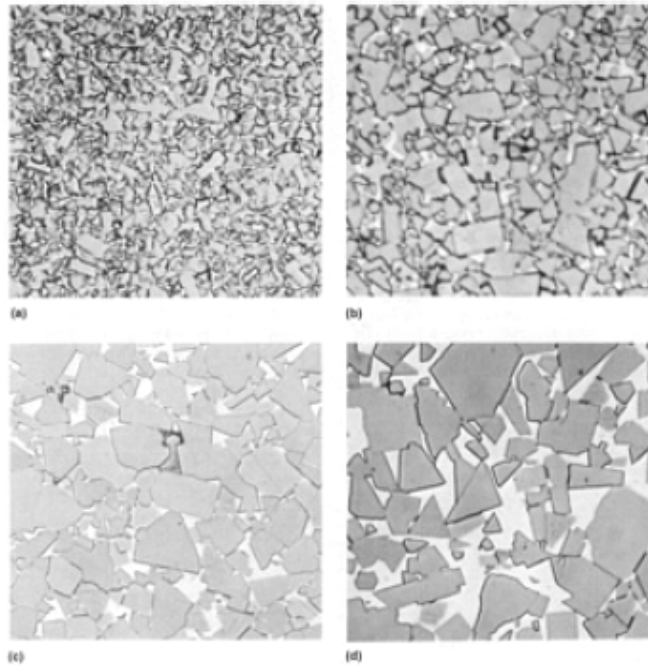


Figura 2.1. Microestructuras de aleaciones de WC-Co de grado puro. a) 97WC-3Co tamaño de grano medio, b) 94WC-6Co tamaño de grano medio, c) 94WC-6Co, tamaño de grano grueso y d) 85WC-15Co, tamaño de grano grueso. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.

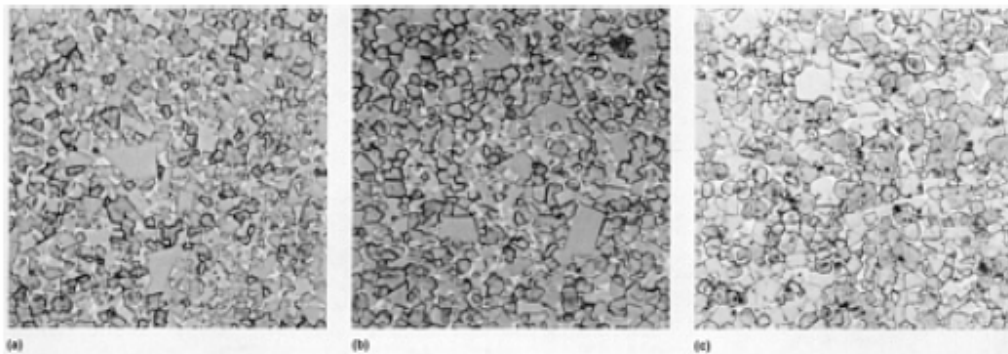


Figura 2.2. Microestructuras representativas de grados aleados de WC-Co. a) 85WC-9(Ta,Ti,Nb)C-6Co tamaño de grano medio, b) 78WC-15(Ta,Ti,Nb)C-7Co tamaño de grano medio, c) 73WC-19(Ta,Ti,Nb)C-8Co tamaño de grano medio. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.

Adicionalmente, se indicó la necesidad de controlar el contenido de carbono en estos materiales para evitar la formación de grafito libre o finamente dividido en grandes cantidades o la deficiencia de éste, que implica la formación de una serie de carburos dobles frágiles como, por ejemplo, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ o $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, comúnmente conocidos como la fase η , la cual causa un deterioro en las propiedades mecánicas requeridas durante el maquinado [Santhanam *et al.* 1990].

2.1.1. Microestructura y parámetros microestructurales

Los parámetros microestructurales, tales como, fracción de volumen de cada fase, tamaño promedio de las partículas de carburos, camino libre medio del aglomerante y contigüidad de la fase de carburo han sido utilizados para caracterizar la microestructura y correlacionar las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co [Christensen y Wahnstron 2006, Kim *et al.* 2006, Hussainova 2005, Herr *et al.* 2001, Sailer *et al.* 2001, Luyckx *et al.* 2006, Liu *et al.* 2000, Ekroth *et al.* 2000, Zackrisson *et al.* 2000, Shatov *et al.* 2006]. Convencionalmente, estos parámetros microestructurales han sido caracterizados por una combinación de análisis lineal y puntual, denominado método del intercepto lineal, sobre micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) [Gurland 1984, Underwood 1992].

De los estudios realizados hasta el presente y mencionados arriba, se ha determinado que a medida que la fracción de volumen de la fase de carburo incrementa, la dureza aumenta y la tenacidad de fractura disminuye.

Como en otros materiales de ingeniería, el efecto cualitativo del tamaño de partícula sobre el comportamiento de los materiales está bien establecido. Los grados de WC-Co de grano fino presentan una alta dureza y baja tenacidad de fractura y los grados de grano grueso producen una baja dureza y alta tenacidad. La contigüidad (C) de la fase de carburo, definida como la relación del área interfacial carburo/carburo al área interfacial total, influye considerablemente en las propiedades de los compuestos, particularmente, si las fases constituyentes difieren significativamente. Por definición, la contigüidad puede variar entre 0 y 1, a medida que la distribución de la fase de carburo cambia desde una microestructura en la fase líquida totalmente dispersada a una completamente aglomerada. La magnitud de la contigüidad está principalmente determinada por las fracciones de volumen de las fases presentes. Por lo tanto, el efecto de la contigüidad sobre las propiedades mecánicas de dureza y tenacidad de fractura tiene un efecto similar al de la fracción de volumen de carburo, es decir a medida que la contigüidad aumenta la dureza incrementa y la tenacidad de fractura disminuye. Los estudios de modelaje por elementos finitos de la relación entre la contigüidad y la resistencia de los compuestos de WC-Co ha sido presentada recientemente por Kim *et al.* (2006), que indicaron que los compuestos con mínima contigüidad contenían partículas altamente angulares y granos de carburo equiaxiales con una estrecha distribución de tamaño, esta condición provee la mayor resistencia al carburo cementado.

2.2. Recubrimientos Proyectados Térmicamente de Carburo de Tungsteno-Cobalto (WC-Co)

El desempeño exitoso de los materiales volumétricos a base de WC en condiciones de desgaste y corrosión ha sido extendido a los recubrimientos proyectados térmicamente sobre una gran variedad de sustratos, entre los cuales se encuentran los metales, cerámicos, plásticos y compuestos poliméricos [Herman y Sulit 1994, Berger *et al.* 1998, 1996].

Estos compuestos han sido depositados por varias técnicas [Vamsi *et al.* 2002, Perry *et al.* 2002, Zhitomirsky *et al.* 2000, Dorfman *et al.* 2000, de Villiers *et al.* 1998, Pawlowski 1995], tales como, rociado térmico por plasma al aire (APS), rociado térmico por plasma al vacío (VPS), rociado térmico por detonación (D-Gun) y rociado térmico de alta velocidad o hipersónico por combustión (HVOF).

Sin embargo, el proceso de deposición HVOF, utilizado en este trabajo, ha mostrado ser uno de los mejores métodos de deposición de polvos de WC-Co, debido a las altas velocidades y bajas temperaturas experimentadas por las partículas del polvo, lo cual resulta en una menor descomposición de la fase de WC durante el proceso de rociado [Yang *et al.* 2003].

Estos recubrimientos ofrecen propiedades superficiales que se adaptan a una amplia variedad de aplicaciones que van desde recubrimientos como barreras térmicas en alabes de turbinas hasta recubrimientos resistentes a la erosión para tuberías de calderas [Zhitomirsky *et al.* 2000]. Otra aplicación es para la producción de componentes a partir de sustratos metálicos más económicos y/o ligeros así como su utilización en el proceso de reparación o restauración de partes desgastadas por el reemplazamiento de todo o parte del recubrimiento [Voorwald *et al.* 2005, Brooman 2004, HCAT 2004, Sartwell *et al.* 2002, Nascimento *et al.* 2001a, Nascimento *et al.* 2001b, McGrann *et al.* 1998, Berger *et al.* 1996].

Los recubrimientos proyectados térmicamente de WC-Co son ampliamente utilizados como barreras protectoras debido a sus características de alta dureza y resistencia al desgaste [Zhitomirsky *et al.* 2000, Stewart *et al.* 2000, Skandan *et al.* 2000]. Este tipo de recubrimiento también se utiliza como sustituto en el caso de cromado de aceros y anodizados de aluminio y ha sido investigado ampliamente por la industria aeroespacial y aeronáutica para su uso en componentes del tren de aterrizaje [Dorfman *et al.* 2000, Brooman 2004, Nascimento *et al.* 2001a, Nascimento *et al.* 2001b, McGrann *et al.* 1998, Savarimuthu *et al.* 2000].

2.2.1. Caracterización de los recubrimientos de WC-Co

A) Caracterización microestructural

Durante el rociado térmico ocurren una serie de procesos que influyen sobre las propiedades del producto final y que han sido descritos en detalles en la literatura de especialidad [Pawlowski 1994]. Desde una rápida solidificación, lo que conduce a la formación de nuevas fases cristalinas y en algunos casos fases de estructura amorfa, a cambios importantes en la composición química bien sea por evaporación selectiva de algún constituyente del polvo o por oxidación o reducción del recubrimiento. En particular, en el proceso de HVOF, la compleja interacción de los elementos constituyentes y la reacción con el oxígeno del aire durante el proceso de proyección térmica hace que los recubrimientos a base de WC-Co presenten una microestructura compleja de múltiples fases.

El análisis por difracción de rayos X ha constituido una herramienta fundamental para identificar las fases cristalinas presente de estos recubrimientos, demostrando que hay una diferencia entre las fases que se encuentran en los recubrimientos en comparación con las fases existentes en los polvos iniciales que se emplean para producirlos. Se encontró que en los recubrimientos a base de WC-Co, en la condición depositada, existen fases adicionales a las presentes en los polvos tales como W_2C y W, una fase aglomerante amorfa-nanocristalina de Co y algunas fases adicionales $W_2(C,O)$, Co_3W_3C y Co_6W_6C [Bartuli *et al.* 2005, Stewart *et al.* 2000, Guilemany *et al.* 2005, Steward *et al.* 1999, Chivavibul *et al.* 2007].

El mecanismo de la producción de W_2C en los recubrimientos ha sido ampliamente estudiado. Varios autores consideran que su presencia se debe a una reacción de oxidación del WC sea a una reacción de descomposición de WC [Guilemany *et al.* 1999, Verdon *et al.* 1998]. Qiao *et al.* (2003) sugieren que durante la solidificación de la matriz rica en Co, ocurre la precipitación de la fase W_2C en los límites de los granos de WC, la cual se presenta como una franja esférica alrededor de ellos. También, dependiendo del grado de decarburización, el tungsteno metálico puede también precipitar cerca de los límites de las lámelas, donde hay un agotamiento de C debido a la reacción con el oxígeno.

En conclusión, se ha encontrado que para todos los tipos de reacciones, la decarburización del WC constituye un factor principal que contribuye a la disminución de la dureza y de la resistencia al desgaste de los recubrimientos [Savarimuthu *et al.* 2000, [Perry *et al.* 2002, Celik *et al.* 2006, Qiao *et al.* 2003, de Souza *et al.* 2003, Yang *et al.* 2003, Bolelli *et al.* 2007]. Como la decarburización del WC afecta fuertemente las propiedades del recubrimiento, un post tratamiento térmico debería ser empleado para mitigar su efecto [Perry *et al.* 2002, Guilemany *et al.* 2001, Zhu *et al.* 2001, Pawlowski 1995, Stewart *et al.* 2000, Zhitomirsky *et al.* 2000, Schwetzke y Kreye 1999, Fervel *et al.* 1999].

Como consecuencia, es importante determinar cuantitativamente el grado de decarburización de los recubrimientos y algunos investigadores se basan en la determinación de las relaciones de las alturas de los picos W_2C/WC para ambos recubrimientos [Savarimuthu *et al.* 2000, Guilemany *et al.* 2005, Guilemany *et al.* 2006] También, se puede determinar un índice de retención de carburo ($I_{ret.WC}$) para los recubrimientos depositados, considerando las intensidades relativas de los picos más intensos de las fases principales [Bartuli *et al.* 2005].

B) Morfología y rugosidad superficial de los recubrimientos

Generalmente, los procesos de deposición de alta velocidad de impacto, como HVOF, producen recubrimientos más densos y mejor enlazados, tanto cohesivamente (entre lamelas) como adhesivamente (recubrimiento-substrato). Recientes investigaciones han reportado porcentajes de porosidad para los recubrimientos rociados térmicamente mediante la técnica HVOF menores al 1% [Bartuli *et al.* 2005, Yang *et al.* 2003, Stewart *et al.* 2000, Guilemany *et al.* 2005].

En relación a la rugosidad de la superficie de estos recubrimientos, se ha encontrado que un factor importante es el tamaño de partícula del polvo inicial, así como también, el nivel de rugosidad del sustrato antes de la deposición [Pawlowski 1995].

En general, los recubrimientos termorrociados son caracterizados por presentar una microestructura tipo lamelar (llamados “splats”) con capas superpuestas y orientadas de forma paralela a la interface, que están en presencia de partículas sin fundir y parcialmente fundidas, poros y óxidos, dando así lugar a una estructura muy heterogénea.

La conductividad térmica y el módulo elástico son dos de las propiedades más sensibles con la microestructura de los recubrimientos depositados mediante la técnica de HVOF. Como consecuencia, se deben evaluar tanto en la sección transversal a la dirección de rociado, como en la superficie de los recubrimientos, a fin de establecer el efecto de la anisotropía de la microestructura de los depósitos sobre estas propiedades [Kulkarni *et al.* 2004]

Sin embargo, debido a las altas velocidades de impacto de las partículas en el proceso HVOF se ha determinado recientemente que los recubrimientos convencionales a base de WC-Co presentan una morfología uniforme, donde la típica microestructura lamelar no se evidencia fácilmente [Santana *et al.* 2008a, Lima *et al.* 2005].

2.3. Caracterización mecánica de los materiales a base de WC-Co

Con la finalidad de comprender en una forma más clara la influencia de la composición y la microestructura sobre las propiedades mecánicas es necesario evaluarlas cuantitativamente. La dureza ha sido utilizada como una propiedad para optimizar los parámetros de deposición y para propósitos de control de calidad [Valente 1997]. Además, se considera que la dureza es capaz de indicar la resistencia del recubrimiento y la calidad del rociado, ya que las partículas sin fundir, las inclusiones y la porosidad contribuyen a la disminución de la dureza [Factor y Roman 2002a, Factor y Roman 2000, Pawlowski 1995]. La dureza, a menudo, es utilizada como una primera aproximación de la resistencia al desgaste del recubrimiento, por lo que es una de las propiedades más importantes para esa aplicación [Brandt 1995, Barbezat *et al.* 1993]. Sin embargo, hay investigadores [Naerheim *et al.* 1995] que han reportado la dificultad en obtener mediciones consistentes y significativas para recubrimientos rociados a base de WC-Co.

Entre las diferentes propiedades mecánicas, las propiedades elásticas tales como el módulo de elasticidad (E), el módulo de corte (G), el módulo volumétrico (K) y la relación de Poisson (ν) tienen un papel importante debido al gran número de propiedades mecánicas relacionadas a ellas. En el caso de los depósitos proyectados térmicamente, se asume usualmente de manera errónea, valores para el módulo de elasticidad que corresponden a los de materiales volumétricos de la misma composición química. Sin embargo, debido a su única microestructura e inhomogeneidad, estos valores son mucho más bajos.

Como se indicó anteriormente, estos depósitos son altamente anisotrópicos debido a la estructura tipo lamelar, por lo que es necesario considerar las direcciones de medición (superficie y sección transversal) [Factor y Roman 2000].

2.3.1. Determinación de la dureza y módulo de elasticidad

Para la determinación de la dureza y módulo de elasticidad es muy común la utilización de técnicas de indentación convencional e instrumentadas. Hay una gran cantidad de modelos propuestos en la literatura para la determinación del módulo de elasticidad y, entre los más utilizados, se pueden citar el modelo de Marshall *et al.* 1982 y el de Oliver y Pharr (1992, 2004). Por otra parte, en los últimos años, se ha facilitado su determinación con el desarrollo de equipos de indentación instrumentados, los cuales permiten ensayar un pequeño volumen de material y obtener curvas de carga *versus* profundidad de indentación, aún para películas muy delgadas, a partir de las cuales se puede

determinar la dureza y el módulo elástico, sin considerar la influencia del sustrato [Bolshakov y Pharr, 1998, Oliver y Pharr (1992, 2004), Fischer-Cripps 2002, Pei *et al.* 2007, Uzun *et al.* 2005].

Los ensayos de indentación instrumentados se llevan a cabo en el modo convencional o en el modo de operación de medición continua de la rigidez, empleando tanto indentadores Vickers, como Berkovich. De esta manera, se puede determinar la dureza y el módulo de elasticidad a partir de las curvas de indentación utilizando el análisis propuesto por Oliver y Pharr (1992, 2004) y este método será explicado en detalle en el capítulo que describe el procedimiento experimental del presente trabajo.

2.4. Esfuerzos residuales de los materiales a base de WC-Co

Los esfuerzos residuales pueden ser definidos como aquellos que permanecen en el material después de la fabricación y procesamiento en ausencia de fuerzas externas o gradientes térmicos. Las técnicas de determinación de los esfuerzos residuales indistintamente miden las deformaciones más que los esfuerzos. Posteriormente, los esfuerzos residuales son calculados utilizando parámetros apropiados del material, tales como el módulo de elasticidad y la relación de Poisson.

Los esfuerzos residuales se pueden clasificar en esfuerzos macro o micro, y ambos pueden estar presentes a la vez en un componente. Los esfuerzos residuales macro (Tipo I) varían en un componente en una escala mucho más grande que el tamaño de grano. Los esfuerzos residuales micro, clasificados como Tipo II o III, pueden operar en una escala de tamaño de grano (Tipo II) o en una escala atómica (Tipo III). Los esfuerzos residuales micro a menudo se originan de la presencia de las diferentes fases o constituyentes [Kandil *et al.* 2001].

El origen de los esfuerzos residuales se debe a los diferentes procesos de manufactura que involucran la deformación del material, el tratamiento térmico, el mecanizado u operaciones de procesamiento que cambian la forma o las propiedades de los materiales [Kandil *et al.* 2001, Whithers y Bhadeshia 2001].

Los esfuerzos residuales pueden ser lo suficientemente grande para causar fluencia local y deformación plástica tanto a escala microscópica, como macroscópica así como también puede afectar severamente el comportamiento del componente. Por esta razón, es de vital importancia conocer el estado de esfuerzos internos, bien sea a través de mediciones o de predicciones mediante el modelaje.

Tanto la magnitud, como la distribución de los esfuerzos residuales puede ser crítica en el comportamiento de un componente y, por lo tanto, deben ser considerados en el diseño del mismo. En cualquier cuerpo libre se debe mantener el equilibrio de esfuerzos, lo cual significa que la presencia de

un esfuerzo residual de tensión en el componente será balanceado por un esfuerzo residual de compresión en otra parte del cuerpo. Los esfuerzos residuales de tensión en la superficie de un componente, generalmente son indeseables debido a que ellos contribuyen, en la mayoría de los casos, a las fallas por fatiga, agrietamiento por temple y corrosión bajo tensiones. En contraste, los esfuerzos residuales de compresión en las capas superficiales usualmente son beneficiosos debido a que éstos incrementan tanto la resistencia a la fatiga, como a la corrosión bajo tensiones así como la resistencia a la flexión de los materiales cerámicos frágiles. En general, los esfuerzos residuales son beneficiosos cuando operan en el plano de la carga aplicada y en sentido opuesto.

2.4.1. Determinación de los esfuerzos residuales

Para la determinación de los esfuerzos residuales se han desarrollado diferentes métodos, que permiten cuantificarlos basándose en mediciones de las deformaciones y utilizando las constantes elásticas del material. Los métodos descritos para la determinación de los esfuerzos residuales se pueden clasificar en tres categorías: no destructivos, destructivos y semidestructivos. Tanto los métodos destructivos, como los semidestructivos, miden los cambios de deformación causados por la relajación de una parte o de todos los esfuerzos residuales presentes en el material. En el caso de los métodos no destructivos se mide de forma directa o indirecta la deformación originada por los esfuerzos residuales presentes [Kandil *et al.* 2001, Whithers y Bhadeshia 2001, Ruud 2000].

Los métodos no destructivos más utilizados para la determinación de los esfuerzos residuales son: a) difracción de rayos X, b) difracción de neutrones, c) ultrasonidos y d) efecto magnético Barkhausen [Kandil *et al.* 2001, Ruud 2000].

El método de difracción de rayos X, es el más comúnmente empleado y será uno de los métodos utilizados en el presente trabajo para estimar los esfuerzos residuales en los materiales bajo estudio. Esta técnica permite determinar solamente los esfuerzos residuales superficiales, tanto a escala macroscópica, como microscópica. El principio se fundamenta en la medición de las variaciones de la distancia interatómica relacionadas directamente a la presencia de los esfuerzos residuales. El campo de los esfuerzos residuales se manifiesta por un campo de deformaciones, que corresponde a un cambio de la distancia entre planos atómicos en un cristal en comparación a su posición de equilibrio. Conociendo el cambio de la distancia interatómica, se pueden determinar los esfuerzos residuales a partir de las ecuaciones de mecánica lineal elástica de medios continuos [Kozaczek *et al.* 1996, Hauk 1997].

El método de difracción de rayos X permite medir esta distancia interatómica mediante el estudio del desplazamiento de un pico de difracción relacionado a una familia de planos cristalinos. La

principal ventaja de este método es ser no destructivo. Sin embargo, esta técnica se puede combinar con la remoción de material para realizar estudios de mediciones de perfiles de esfuerzos residuales a través de los espesores de los recubrimientos [Hauk 1997].

Esta técnica, que es habitualmente utilizada para medir estados de deformaciones elásticas en materiales cristalinos, toma como medida de la deformación la variación relativa de la distancia interreticular (d_{hkl}) entre los planos cristalográficos. En un material sin esfuerzos residuales, el valor del espaciado d_{hkl} de una familia de planos (hkl) es independiente de la orientación de estos planos con respecto a la muestra (deformación $\epsilon = 0$). En contraste, en un material con esfuerzos la deformación será función de la orientación del plano (Figura 2.3) [Whiters y Bhadeshia 2001, Hauk 1997].

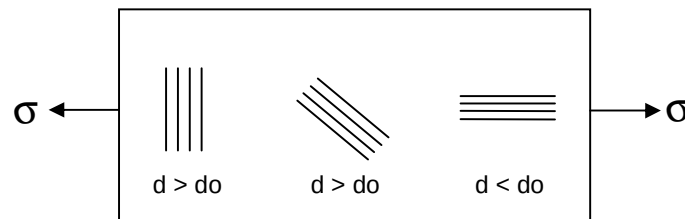


Figura 2.3. Variación del espaciado de un plano cristalino en función de su orientación respecto a un esfuerzo de tensión.

Los cambios en el espaciado o distancia interreticular se pueden utilizar en conjunto con la Ley de Bragg para determinar la deformación elástica (ϵ) mediante el conocimiento de la longitud de onda (λ) y el cambio en el ángulo de dispersión de Bragg ($\Delta\theta$). Por lo tanto, si la distancia varía, el ángulo de difracción también cambia de manera que siempre habrá difracción. Como consecuencia, la posición de un pico de Bragg cambiará en función de la distancia interreticular, debido a los esfuerzos aplicados, por lo que la presencia de los esfuerzos se manifiesta en el difractograma por la modificación de la posición “teórica” (posición del pico de Bragg de un material sin esfuerzos residuales, por ejemplo, un polvo) del pico de Bragg. De esta manera, si se detecta la posición del mismo pico por un ángulo 2θ superior a su posición teórica 2θ , el $\sin\theta$ (para $\theta < 90^\circ$) aumenta, y la distancia interreticular (d) disminuye, ya que la difracción obedece la Ley de Bragg, por lo que se deduce que el esfuerzo residual es de compresión. En contraste, si el ángulo 2θ es menor que su valor teórico, el esfuerzo residual es de tensión [Hauk 1997].

Por otra parte, entre los métodos destructivos y semidestructivos más utilizados se encuentran los siguientes: a) método de remoción de material por disolución [Pejryd *et al.* 1995, Greving *et al.* 1994],

b) método de flexión [Clyne y Gill 1996] y c) método de remoción de material por agujereado “Hole drilling” [ASTM E 837-01]. Este último será utilizado en este trabajo para la determinación de los esfuerzos residuales en recubrimientos proyectados térmicamente y su uso será descrito en detalles en el capítulo referente a la parte experimental del presente trabajo.

Sin embargo, es necesario indicar que el método de remoción de material por agujereado es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para determinar los esfuerzos residuales en materiales volumétricos y, recientemente, los resultados muestran que esta técnica representa una buena solución para determinar el nivel de esfuerzos en las superficies y subsuperficies de partes recubiertas [Valente *et al.* 2005, Viotti y Kaufmann 2004, Sicot *et al.* 2004, Montay *et al.* 2002, , ASTM E 837-01, Dolhof *et al.* 1995].

El principio de este método fue inicialmente propuesto por [Mathar 1934] y desde ese momento, muchos investigadores han desarrollado esta técnica que permitió obtener el procedimiento estandarizado en la norma [ASTM E 837-01].

El procedimiento básico involucra el agujereado de un pequeño hueco en la superficie de un componente en el centro de una roseta de galga de deformación especial (Figura 2.4) y, posteriormente, la medición de las deformaciones liberadas. Los esfuerzos residuales originalmente presentes en la ubicación del hueco son calculados a partir de estas deformaciones [Grant y Lord 2002, ASTM E 837-01].

La técnica de remoción de material por agujereado por incrementos tiene como principales ventajas la independencia de la geometría del componente, la posibilidad de mediciones *in situ* y la determinación de perfiles de esfuerzos en profundidades hasta varios milímetros. Además, el método de remoción de material por agujereado por incrementos sucesivos ha sido optimizado de modo de compensar los efectos de la deformación plástica y la anisotropía de las propiedades del material en el procedimiento de cálculo de los esfuerzos residuales [Wenzelburger *et al.* 2006, Valente *et al.* 2005].



Figura 2.4. Procedimiento de agujereado sobre una roseta especial fijada sobre una superficie [Grand y Lord 2002].

El método de remoción de material por agujereado por incrementos involucra llevar a cabo el agujereado en una serie de pequeños pasos, es un procedimiento versátil el cual capacita la medición del perfil de esfuerzos residuales a través del recubrimiento [Grand y Lord 2002]. La dificultad se origina debido a la utilización de las galgas de deformación [Viotti y Kaufmann 2004].

Existen diferentes aproximaciones para evaluar los esfuerzos e interpretar los datos resultantes obtenidos a partir de los ensayos de remoción de material por agujereado. Por ejemplo, uno de los métodos referidos en la literatura es el Método de Deformación por Incrementos [Montay *et al.* 2002, Sicot *et al.* 2004, Valente *et al.* 2005], el cual involucra la medición de las deformaciones por relajación que resulta de la discrepancia de las fuerzas dentro del recubrimiento, después de pequeños incrementos sucesivos en la profundidad del hueco. Los esfuerzos que existían originalmente antes de cada paso de agujereado, son luego calculados en base a la suposición que la relajación de la deformación en cada paso se debe completamente a estos esfuerzos. Sin embargo, esta suposición no es completamente válida debido a que se ha mostrado que después del agujereado del primer incremento, la subsiguiente deformación relajada ocurre como una consecuencia de un efecto combinado de los esfuerzos dentro del nuevo incremento en la profundidad del hueco y el cambio en la geometría del hueco [Valente *et al.* 2005, Wern 1995].

De manera de evitar la deficiencia teórica del Método de Deformación por Incrementos, algunos investigadores [Schajer 1988a, Schajer 1988b, Flaman 1982, Schajer 1981], han introducido nuevas aproximaciones. Pero más recientemente, Grant y Lord (2002) han discutido y comparado la eficiencia de todos los métodos disponibles tales como: los de los Esfuerzos Uniformes, los Esfuerzos Uniformes Equivalentes, las Series de Potencia y el Método Integral. A partir de este estudio, se determinó que el Método Integral es el más recomendado debido a que considera simultáneamente la contribución de todas las medidas de relajación de deformación de los esfuerzos a todas las profundidades y, también, provee una evaluación separada de los esfuerzos residuales dentro de cada incremento en la profundidad. Por lo tanto, para un campo de esfuerzos no uniformes, en particular aquellos donde los esfuerzos varían rápidamente con la profundidad, este método es el más adecuado [Valente *et al.* 2005, Wern 1995, Grant y Lord 2002].

2.4.2. Origen de los esfuerzos residuales en materiales a base de WC-Co

A) Materiales volumétricos

El compuesto volumétrico de WC-Co es fabricado por sinterización desde la fase líquida a temperaturas entre 1300 y 1500°C, de modo que el Co fundido moja completamente las partículas de

WC. Por arriba de la temperatura del líquido el compuesto está libre de esfuerzos residuales, mientras que cuando comienza el enfriamiento el aglomerante de Co llegará a ser completamente rígido y se establecerán los esfuerzos residuales. Estos esfuerzos residuales son originados a nivel microestructural, es decir a escala micro, durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterizado debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la fase Co y la fase WC, por lo que estos esfuerzos residuales son comúnmente llamados esfuerzos residuales térmicos [Golovchan 2007, Cutler y Virkar 1985, Exner 1979]. En estos compuestos la fase de Co ($12,8 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$) tiene un valor del coeficiente de expansión térmica casi el doble que el de la fase de WC ($6 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$) [Livescu *et al.* 2005] [Kozaczek *et al.* 1996]. Típicamente, se ha observado tanto a través de técnicas experimentales como de modelos teóricos, que los esfuerzos residuales son compresivos en la fase de WC y de tensión en la fase de Co [Krawitz *et al.* 1988, Sayers 1987, French 1969, Gurland 1958]. Asimismo, estudios recientes basados en la diferencia de los coeficientes de expansión térmica de ambas fases, muestran resultados similares [Coats y Krawitz 2003, Mari *et al.* 1996, Ho y Lavernia 1995, Majumdar y Krawitz 1990]. Adicionalmente, se ha evidenciado tanto a través de técnicas experimentales, como a partir de modelos teóricos, que los esfuerzos residuales triaxiales en estos compuestos son axialmente simétricos en las dos fases y que los esfuerzos residuales son esencialmente hidrostáticos en promedio [Seol *et al.* 2005, Kozaczek *et al.* 1996, Mari *et al.* 1996, Ho y Lavernia 1995, Majumdar y Krawitz 1990].

El estudio de los esfuerzos residuales en compuestos de carburos cementados a base de WC-Co ha sido ampliamente desarrollado mediante las técnicas de difracción de rayos X y difracción de neutrones, los cuales han indicado que los esfuerzos residuales térmicos son altamente dependiente del proceso de sinterización y de fabricación, del contenido del aglomerante y del tamaño de partículas de WC [Livescu *et al.* 2005, Coats y Krawitz 2003, French 1969a, French 1969b]. Larsson y Odén (2004) encontraron valores de esfuerzos residuales térmicos en la fase WC cuyo valor varía entre -300 y -500 MPa desde la superficie hasta $40 \mu\text{m}$ en profundidad, de esta misma forma, otros investigadores [Coats y Krawitz 2003, Mari *et al.* 1996] han reportado valores de micro esfuerzos residuales térmicos en la fase de WC de alrededor de -500 MPa.

Asimismo, Coats y Krawitz (2003) indicaron que hay una directa proporcionalidad entre la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos encontrados en la fase de WC y la disminución del tamaño de partícula y el aumento en el contenido de Co, lo cual también fue encontrado previamente [Krawitz *et al.* 1988]. También, indicaron que para un contenido de Co constante la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos en el WC incrementa con la disminución del tamaño de partícula.

Esta tendencia también fue obtenida por Seol *et al.* (2005) en la determinación de los esfuerzos residuales en la dirección del eje *a* (parámetro reticular de la estructura hexagonal del WC) en compuestos a base de WC-Ni de dos tamaños de partículas de WC (0,52 y 1,47 μm), y con dos valores de fracción volumétrica del aglomerante Ni (f_{Ni}) de 0,3 y 0,1. Sin embargo, estos mismos investigadores [Seol *et al.* 2005] encontraron que los esfuerzos residuales determinados en la dirección del eje *c* no variaron de manera significativa a medida que se disminuye el tamaño de partículas de WC. Asimismo, se ha encontrado que el efecto de la disminución del tamaño de las partículas de WC con el incremento de los esfuerzos residuales es especialmente dramático para compuestos con altos contenidos de Co, por ejemplo 20% en peso [Coats y Krawitz 2003].

En relación al contenido de aglomerante, Seol *et al.* 2005 determinaron que a medida que la fracción volumétrica de aglomerante aumenta, y, por ende, la fracción volumétrica del WC disminuye, los esfuerzos residuales compresivos en la fase de WC incrementan, encontrándose valores de -130 y -190 MPa.

Adicionalmente, varios investigadores [Coats y Krawitz 2003, Larsson y Odén 2004, Mari *et al.* 1996] han tratado de estimar los esfuerzos residuales promedio en la fase Co, σ_{Co} , a partir de los esfuerzos en la fase WC, σ_{WC} , a través de una relación de balance de fuerzas. Este procedimiento se hizo tomando en consideración que la determinación directa de los esfuerzos en la fase Co, a partir de las deformaciones estimadas por la técnica de difracción de rayos X, no puede ser realizada debido a que la adición de W y C en solución en la red de Co durante el sinterizado expande el parámetro de red de la celda en una cantidad desconocida.

B) Recubrimientos Diseñados Térmicamente

Los esfuerzos residuales en los recubrimientos tienen un efecto significativo en el comportamiento de los componentes recubiertos, por lo que la determinación de la magnitud y su signo han constituido el objeto de varios estudios [Dolhof *et al.* 1995].

En los recubrimientos diseñados térmicamente, los esfuerzos residuales presentes limitan el espesor de los depósitos debido a la pérdida de la adherencia al sustrato, decohesión interlamelar, formación de grietas y pandeo [Stokes y Lonney 2004]. Estos esfuerzos residuales pueden ser de tensión o compresión. Sin embargo, los esfuerzos residuales compresivos tienen un efecto beneficioso en la adherencia y la vida a la fatiga del sistema recubierto. Por el contrario, los esfuerzos residuales de tensión en la superficie de un componente causan en la mayoría de los casos fallas por fatiga [Kandil *et al.* 2001].

En las últimas dos décadas, el origen de los esfuerzos residuales en recubrimientos proyectados térmicamente ha sido ampliamente estudiado [Godoy *et al.* 2002, Matejicek y Sampath 2001, Clyne y Gill 1996, Dolhof *et al.* 1995, Kuroda y Clyne 1991, Takeuchi *et al.* 1990], y lo han asociado al proceso de enfriamiento. Sin embargo, estudios más recientes [Bansal y Shipway 2007, Gadow *et al.* 2005], coinciden que las fuentes de generación de esfuerzos residuales en recubrimientos obtenidos por HVOF son debido a esfuerzos de temple, térmicos y a los esfuerzos de impacto, los cuales son producidos debido a la energía cinética de las partículas que impactan con el sustrato o material previamente depositado, induciendo así esfuerzos residuales compresivos.

Muchos investigadores han determinado el valor de los esfuerzos residuales de recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC-Co en la condición depositada. Entre los métodos más utilizados se encuentran la difracción de rayos X [Pina *et al.* 2003, Wang *et al.* 2004, Ahmed y Hadfield 1997], el método de curvatura [Stokes y Looney 2004], el método de remoción de capas [Greving *et al.* 1994] y el modelaje computacional [Ghafouri-Azar *et al.* 2006].

Ahmed y Hadfield (1997) reportaron para recubrimientos de WC-12Co depositados sobre acero inoxidable valores de esfuerzos principales de tensión determinados por la técnica de difracción de rayos X de 259 MPa y 37 MPa. Pina *et al.* (2003) han evaluado los esfuerzos residuales, mediante la misma técnica, de un recubrimiento de WC-12Co depositado por HVOF y han encontrado valores de esfuerzos residuales en la superficie de aproximadamente 165 MPa en tensión. Wang *et al.* (2004) obtuvieron un valor similar al de Pina *et al.* (2003) de aproximadamente 112 MPa en tensión. Stokes y Looney (2004) determinaron los esfuerzos residuales a través del método analítico de Clyne *et al.* (1996) para un recubrimiento de WC-Co, indicando que el valor de esfuerzos residuales en la superficie fue de 82 y 15 MPa en tensión para los recubrimientos de 200 y 600 μm , respectivamente. Adicionalmente, realizaron mediciones en la superficie de los recubrimientos por los métodos de difracción de rayos X y remoción de material por agujereado encontrando valores de 63 y 60 MPa, respectivamente, para el recubrimiento de 200 μm y de 31 y 30 MPa para el recubrimiento de 600 μm .

La medición de esfuerzos residuales por la técnica de remoción de material por agujereado por incrementos sucesivos (incremental hole drilling) es muy utilizada para evaluar recubrimientos proyectados térmicamente, pero hasta ahora se han realizado muy pocas investigaciones [Santana *et al.* 2008b] sobre el perfil de esfuerzos residuales en los recubrimientos de WC-Co a través de esa técnica. Asimismo, el uso de otras técnicas ha permitido evaluar la tendencia de la variación de estos esfuerzos a través del espesor de los recubrimientos.

Por ejemplo, en el trabajo de Stokes y Looney (2004), se mostró que los esfuerzos residuales cambian de un estado en tensión en la superficie hasta compresión en la intercara. Los esfuerzos fueron determinados mediante las mediciones de la deflexión de las muestras posterior a la deposición y utilizando las ecuaciones analíticas de Clyne y Gill (1996). Similares resultados fueron encontrados por Voorwald *et al.* (2005) para un recubrimiento de WC-17Co, en donde se determinó el perfil de esfuerzos residuales a través del espesor por el método de rayos X con remoción de capas por pulido electrolítico.

Adicionalmente, estudios previos realizados por Greving *et al.* (1994) permitieron determinar el perfil de esfuerzos residuales por el método de remoción de capas modificado de dos recubrimientos de WC-Co depositados por dos procesos diferentes de HVOF, en donde se observa una variación del signo de los esfuerzos totalmente diferente. Pejryd *et al.* (1995), empleando la misma técnica, evaluaron recubrimientos de WC-Co depositados mediante HVOF y determinaron que los esfuerzos residuales cambian de compresión en la superficie hasta tensión en el sustrato.

Lo que es interesante mencionar es el hecho de que, en general, ha sido observado que la magnitud y orientación de estos esfuerzos residuales depende no solamente de las técnicas y parámetros de deposición, sino también del método de medición.

Asimismo, también es interesante conocer el efecto del espesor de los recubrimientos sobre los valores de los esfuerzos residuales. En el trabajo realizado por Stokes y Looney (2004), también se evaluó el efecto del espesor de los recubrimientos, en donde encontraron que el recubrimiento de menor espesor de aproximadamente 200 μm , presenta una mayor magnitud esfuerzos residuales de tensión, cercanos a la superficie, en comparación con el recubrimiento de mayor espesor de aproximadamente 600 μm , y a su vez, la magnitud de los esfuerzos compresivos en la intercara son mayores para este último. Esto fue atribuido a que para el recubrimiento de menor espesor la magnitud los esfuerzos de temple en tensión son mayores que los esfuerzos térmicos en compresión, por lo que los esfuerzos residuales totales serían de tensión.

Otro aspecto que es importante mencionar, es el hecho que los recubrimientos proyectados térmicamente en la condición depositada, especialmente los recubrimientos a base de carburos, presentan altos valores de rugosidades superficiales. Muchas veces, estos valores están por arriba del límite permitido para una gran variedad de aplicaciones y, por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento superficial posterior de rectificado. Sin embargo, este proceso puede alterar las características del recubrimiento [Murthy *et al.* 2001], como la inducción de picos de esfuerzos, los cuales se súperimponen y cambian la situación de los esfuerzos residuales en el sistema sustrato-

recubrimiento [Gadow *et al.* 2005]. En consecuencia, se hace imperativo conocer la influencia del tratamiento mecánico superficial sobre los esfuerzos residuales de los recubrimientos proyectados térmicamente, con el fin de evaluar adecuadamente los esfuerzos intrínsecos al proceso de deposición.

2.5. Erosión por impacto de partículas sólidas de los materiales a base de WC-Co

El desgaste de materiales es un problema serio en muchas industrias y, en la mayoría de los casos, se debe principalmente a la abrasión y/o erosión causada por la arena presente en el fluido. Varios mecanismos de desgaste erosivo y varias ecuaciones semiempíricas han sido propuestos para modelar la tasa de desgaste. Estas ecuaciones contienen en su expresión dos constantes características del material: su tenacidad de fractura y su dureza [Lopez-Cantera y Mellor 1998, Hutchings 1992, Meng y Ludema 1995, Wayne y Sampath 1992].

Los ensayos de tenacidad de fractura por indentación Vickers han sido usados para evaluar la tenacidad de fractura en materiales frágiles tales como vidrios y carburos cementados. Sin embargo, los valores de tenacidad de fractura determinados a partir de métodos de indentación no deberían ser citados sin hacer una clara afirmación tanto de la forma de las grietas como del camino de las mismas, además del conocimiento de la microestructura general de las muestras. No solamente deberían ser establecidas estas características, sino también las diferentes ecuaciones semiempíricas o modelos utilizados para realizar los cálculos. Un gran número de modelos de tenacidad de fractura por indentación reportados en la literatura son a menudo clasificados en dos grupos principales. En el primer grupo, se supone que las grietas inducidas a partir de una indentación Vickers son grietas radiales bien desarrolladas tipo mediana o “Half-Penny” y en el segundo grupo se suponen grietas tipo Palmqvist [Armstrong y Cazacu 2006, Paggett *et al.* 2006, Staia *et al.* 2006, Torres *et al.* 2005, Chicot *et al.* 2004, Roskosz y Cwajna 2003, Guerra *et al.* 2002, Li *et al.* 2002, Bolognini *et al.* 2001, Densley y Hirth 1998, Jia *et al.* 1998, Bouaouadja *et al.* 1994, Ponton y Rawlings 1989a y 1989b].

Los recubrimientos proyectados térmicamente tienen una microestructura típicamente anisotrópica, caracterizada por lamelas, como un resultado intrínseco del proceso de deposición. Debido a tal microestructura, las grietas producidas bajo indentación son principalmente desarrolladas paralelas a las lamelas (grietas interlamelares), como esta dirección es la más propensa a la decohesión las grietas transversales son únicamente observadas a muy altas cargas de indentación [Lima *et al.* 2003, Stewart *et al.* 2004, Stewart y Ahmed 2003, Ahmed 2002, Ahmed R., Hadfield 1999, López Cantera y Mellor 1998].

Como es bien conocido, la microestructura particular de los recubrimientos proyectados térmicamente no es uniforme. Especialmente, en los recubrimientos de WC-Co la distribución de carburo no uniforme en la matriz de cobalto hace que la tenacidad de fractura varíe de punto a punto. Esta variación es particularmente importante cuando la tenacidad de fractura se utiliza como un parámetro en un modelo de erosión. Una de las técnicas disponibles para medir la tenacidad de fractura en un punto es el método de indentación. Por lo que, la tenacidad de fractura determinada por esta técnica fue indicada como un parámetro apropiado para ser utilizado en las ecuaciones matemáticas empleadas para predecir las tasas de desgaste, bajo condiciones de desgaste abrasivo y erosivo por fractura frágil y erosión cavitación [Lima *et al.* 2003, Stewart *et al.* 2004, Stewart y Ahmed 2003, Lopez-Cantera y Mellor 1998, Ponton y Rawlings 1989b].

Existe un gran número de modelos en la literatura para determinar la tenacidad de fractura por el método de indentación, tanto para el sistema de agrietamiento mediana-radial o “Half-Penny” como el radial “Palmqvist” (Figura 2.5). Estas ecuaciones han sido generalizadas por Ponton y Rawlings (1989a) para materiales masivos:

$$K_{ICM} = \alpha \left(\frac{E}{H_v} \right)^q \frac{P}{c^{3/2}} \text{ con } c = a + l \text{ para grietas medianas-radiales} \quad (2.1)$$

$$K_{ICP} = \beta \left(\frac{E}{H_v} \right)^r \frac{P}{al^{1/2}} \text{ para grietas Palmqvist} \quad (2.2)$$

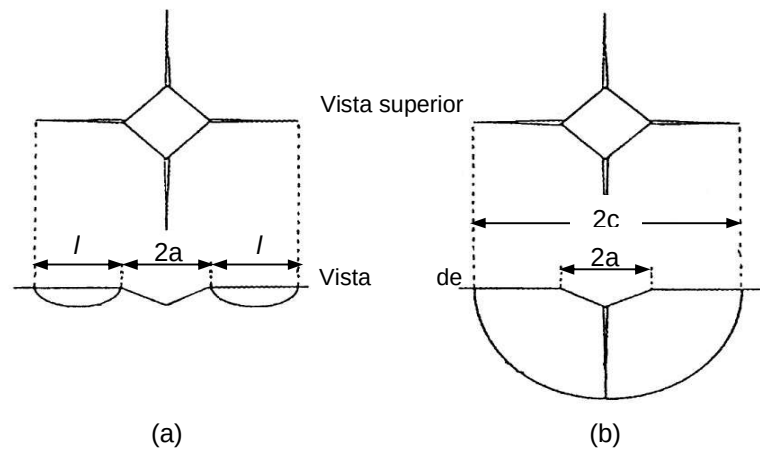


Figura 2.5. Modo de agrietamiento en una indentación, a) Tipo Palmqvist y b) Tipo mediana-radial o Half Penny.

El conocimiento de desgaste erosivo resulta esencial en la selección del material más económico y las condiciones de operación óptimas para el diseño de equipos tales como los hornos de cemento, las turbinas a gas, los gasificadores de carbono y los combustores, por lo que es importante entender la naturaleza y los mecanismos de pérdida erosiva para minimizar efectivamente sus efectos. La pérdida de material por erosión depende de muchos factores interrelacionados que incluyen las estructuras y las propiedades de los materiales que actúan como blanco, las condiciones de micro y macroexposición y las características físicas y químicas de las partículas erosivas [Hussainova y Schade 2008, Hutchings 2000].

Se ha encontrado que el recubrimiento a base de WC-Co-Cr presenta un mejor comportamiento frente al desgaste erosivo en comparación con el recubrimiento a base de WC-Co depositados por la técnica de HVOF [Murthy *et al.* 2001]. Asimismo, en estudios sobre varios tipos de revestimientos para recubrir las puertas de válvulas de alta presión, se ha seleccionado el WC-10Co-4Cr como un candidato para esta aplicación, debido a que presenta el mejor comportamiento frente al desgaste erosivo en medio acuoso “slurry” en comparación con otros recubrimientos [Mann *et al.* 2006, Wheeler y Wood 2005]. Además, se debe mencionar su aplicación para diferentes tipos de equipos de molienda y mezcla, los cuales están sometidos a desgaste erosivo-abrasivo en condiciones extremas (alta dureza y resistencia de las partículas abrasivas y de los materiales a ser desgastados, alta velocidad y presión, carga de impacto cíclica, elevadas temperaturas, etc.). Estos materiales están expuestos a cargas de impacto que, por lo general, crean esfuerzos en las partículas o en el material de aproximadamente un orden de magnitud mayor a su resistencia [Kulu 2002]

Los procesos de erosión y erosión-corrosión alcanzan velocidades de estado-estacionario en cortos períodos de tiempo que pueden ser extrapolados. De esta manera, es relativamente económico obtener datos específicos de ensayos que son adecuados para cada situación. La erosión ocurre sobre componentes expuestos en diferentes tipos de equipos aunados a otros mecanismos de degradación superficial como abrasión o corrosión, bien sea, en medios acuosos o de elevadas temperaturas [Hutchings 2000].

La erosión de materiales por impacto de partículas sólidas ocurre debido a la remoción de material desde una superficie, como consecuencia de la deformación plástica y procesos de fractura. Para los materiales dúctiles, las partículas que impactan causan deformación plástica localizada y severa. En cambio, para los materiales frágiles, el impacto de las partículas erosivas causa agrietamiento y formación de virutas [Mann *et al.* 2006, Kulu y Hussainova 2005, Hutchings 2000, Blau 1992]. Si la deformación plástica es dominante, el máximo desgaste ocurre a bajos ángulos,

mientras que la erosión por fractura frágil es más rápida para un ángulo de incidencia normal [Hussainova 2005]. También, se ha mostrado que los “cermets” exhiben un mínimo en la resistencia al desgaste entre 60° y 75° [Hussainova 2001]

En el desgaste erosivo hay tres mecanismos básicos de remoción de material [Hutchings 2000] [Blau 1992] tales como: erosión por corte o “chipping” (materiales dúctiles), erosión por fatiga o erosión por escama “Flaking” (materiales frágiles), mecanismos que han sido clasificados por Jacobson y Hogmark (1996).

Se ha determinado que el comportamiento ante el desgaste erosivo de los materiales [Allen *et al.* 2001, Hutchings 2000, Blau 1992, Courtney 2000, Tylczak 1992] está influenciado tanto por parámetros externos característicos al sistema (velocidad, tamaño y forma del material abrasivo, condiciones ambientales, condiciones de carga, etc.), así como por parámetros internos, que dependen de las características mecánicas de los constituyentes del tribosistema (microestructura, módulo de elasticidad (E), dureza (H) y la tenacidad de fractura (K_{IC})). Sin embargo, la erosión también depende del ángulo de impacto del abrasivo. De esta manera, se ha encontrado que para los metales dúctiles que están erosionados por partículas angulares, la máxima cantidad erosionada (expresado como pérdida de masa por unidad de masa de partículas) se encuentra a bajos ángulos de incidencia, típicamente entre 20-30 grados, y está asociado al impacto bajo las condiciones más favorables para la remoción de material, es decir, por mecanismos dúctil “ploughing” y de corte. Los materiales que se erosionan por la formación e intersección de fracturas frágiles, tales como vidrios inorgánicos impactados por partículas angulares duras que producen agrietamiento local, muestran el máximo de erosión para un ángulo de incidencia normal (90 grados) y una reducción estacionaria en la erosión a medida que el ángulo disminuye.

Una caracterización cuantitativa del comportamiento a la erosión es la tasa de erosión de estado estacionario, E , la cual es adimensional y se determina, típicamente, como la relación masa de material removida/masa de las partículas abrasivas que impactan. La tasa de erosión correspondiente al estado estacionario se puede expresar en [mg/Kg], pero algunas veces es preferible expresarla en términos del volumen removido por unidad de masa de las partículas abrasivas [mm^3/Kg]. Sin embargo, esta conversión depende de las propiedades tales como densidad de la partícula y distribución de tamaño [Hutchings 2000, Janos *et al.* 1999].

Para la mayoría de los materiales, una vez que se alcanza el estado estacionario (Figura 2.6), en algunos casos la pérdida de masa incrementa linealmente con la masa de las partículas erosivas desde el inicio del ensayo, pero bajo algunas condiciones se puede presentar un periodo de incubación

significativo cuando la muestra gana masa. Por lo tanto, la erosión se puede expresar como una función simple de potencia de la velocidad de la partícula que impacta, a través de la siguiente expresión:

$$E = kv^n \quad (2.3)$$

donde, E = tasa de erosión [mg/Kg], v = velocidad de la partícula que impacta, k = constante de proporcionalidad y $n = 2-3$

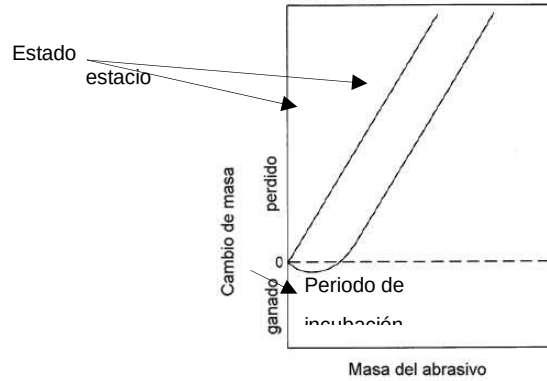


Figura 2.6. Representación gráfica de la dependencia típica de la pérdida de masa de una muestra sobre la masa total de las partículas erosivas.

Igualmente, han sido ampliamente aceptados dos modelos estándar para las condiciones de contacto de materiales frágiles masivos. La teoría desarrollada por Evans *et al.* (1978), la cual considera condiciones de contacto dinámicas, asume que una partícula esférica penetra en un blanco sin distorsión y la presión de contacto es igual a la presión dinámica que ocurre cuando la partícula golpea la superficie. Por otra parte, Wiederhorn y Lawn (1979) y Lawn *et al.* (1979) indicaron que el impacto es análogo a un ensayo de indentación cuasi-estático, en el cual una carga impulsiva es entregada al blanco por una partícula aguda, vía contacto plástico. Ambos modelos asumen que la tasa de erosión de estado estacionario sigue una relación tipo potencia lo que implica que la mayoría de las relaciones derivadas para la tasa de erosión (E), son de la siguiente forma [Evans *et al.* 1978, Wiederhorn y Lawn 1979, Lawn *et al.* 1979, Gulden y Rosenblatt 1978]:

$$E \propto v^a R^b H_t^c K_{ct}^d \quad (2.4)$$

donde R es el radio de partícula que impacta o abrasiva, H_t es la dureza del blanco, K_{ct} es la tenacidad de fractura del blanco y a , b , c y d son constantes.

Sin embargo, es importante mencionar que estos modelos no toman en cuenta las propiedades de la partícula erosiva, las cuales se considera que tienen un efecto importante sobre la tasa de erosión [Vaughan y Ball 1991]. Por lo que, Wada *et al.* (1992) investigaron el efecto tanto de la dureza de la

partícula abrasiva (H_p) como de la tenacidad de fractura de la partícula abrasiva (K_{cp}) sobre la tasa de erosión (E). En el estudio se concluyó que E es fuertemente dependiente de las durezas H_t y H_p , de modo que cuando $H_t/H_p < 1$ el desgaste erosivo es dominado por un mecanismo de fractura con la formación de grietas laterales [Feng y Ball 1999], mientras que cuando $H_t/H_p > 1$ el mecanismo de rayado es predominante. Otros investigadores [Shipway y Hutchings 1995, Wada *et al.* 1992, Vaughan y Ball 1991] también realizaron estudios sobre materiales densos y encontraron que E es función de H_t y H_p :

$$E = \left(\frac{H_t}{H_p} \right)^x \quad (2.5)$$

De manera que la tasa de erosión incrementa cuando la relación H_t/H_p disminuye y este resultado ha sido reportado por Finnie (1960).

Adicionalmente, Wada *et al.* (1992) también relacionaron la tasa de erosión con la tenacidad de fractura del blanco, a través de la siguiente expresión:

$$E \propto (K_{ct})^b \quad (2.6)$$

donde b es un número negativo, encontrándose que E es cualitativamente proporcional a K_{cp} .

Por otra parte, otro parámetro tomado en consideración ha sido la forma de la partícula y su efecto sobre la respuesta al desgaste erosivo [Winter y Hutchings 1975]. Estos autores introdujeron el término “línea del ángulo” (ranke angle), que denota el ángulo entre la cara frontal de la partícula a la superficie normal del “target”, considerando que este ángulo es dependiente de la forma de la partícula. Para pequeños valores de “línea de ángulo”, en el caso de partículas agudas, el mecanismo de erosión es de tipo corte, lo cual causa en general una proporción mayor de remoción de material.

Los materiales compuestos heterogéneos, como son los carburos cementados masivos o volumétricos objeto del presente estudio, están constituidos de dos tipos de fases con propiedades variadas (tamaño, forma, dureza y tenacidad) y, también, con una variada distribución de volumen y fracción. Algunas fases se comportan de manera frágil y otras de modo dúctil durante el proceso de desgaste, por lo que la respuesta total del material presenta un efecto combinado [Östberg *et al.* 2006, Hutchings 2000, Feng y Ball 1999]. El comportamiento erosivo de compuestos de WC-Co ha sido explicado en base a varios mecanismos de remoción de material [Feng y Ball 1999, Ball y Patetson 1985]. Para un contenido de Co superior a 10% en peso, la erosión es controlada por la resistencia y la tenacidad del aglomerante y el mecanismo correspondiente es de modo dúctil. Por otra parte, para un contenido de Co inferior a 10% el mecanismo de erosión está dominado por el esqueleto de WC y el

modo de erosión es de tipo frágil. Sin embargo, en trabajos realizados previamente por Wrigth *et al.* (1983) el contenido de aglomerante correspondiente a la transición entre los dos mecanismos ha sido de 7,1%. Específicamente, para WC-7Co masivo, Feng *et al.* (1999) han encontrado que el mecanismo erosivo predominante está asociado a una combinación de los modos de erosión dúctil y frágil, este mecanismo mixto también ha sido reportado por Rateick *et al.* (2006). Además, estos autores obtuvieron una correlación empírica de la tasa de erosión por partícula (E_p) de SiC que sugiere que el daño por erosión es proporcional a la energía cinética de la partícula que impacta:

$$E_p \propto v^{2\pm0.1} D^{3\pm0.1} \quad (2.7)$$

También, es importante mencionar que, recientemente, ha sido reportado que los parámetros microestructurales, tales como, porosidad, tamaño de grano y camino libre medio del aglomerante, tienen un efecto mucho mayor sobre el desgaste erosivo que las propiedades mecánicas del material [Hussainova 2005]. En el estudio de diferentes grados de compuestos de WC-Co (8-20% en peso) se encontró que la tenacidad de fractura del material no era útil para predecir la tasa de erosión a través del modelo de Evans y Charles (1979), debido a que no se obtuvo una correlación consistente entre la tasa de erosión (E) y ζ :

$$E = CK_{IC}^{-1.3} H^{-0.25} = C\zeta \quad (2.8)$$

Los resultados han indicado que la remoción de material durante la erosión es una combinación de tres procesos: deformación plástica, fractura subsuperficial transgranular, fractura intergranular y/o desplazamiento de granos de carburo y no correspondiente a un mecanismo de fractura lateral, que ha sido tomado en consideración por Evans y Charles (1979) en su modelo.

Sin embargo, Hussainova (2005) indicó que la extensión de uno u otro mecanismo dependen de las características microestructurales del material, las cuales influyen la deformación plástica y la fractura frágil. Por ejemplo, un compuesto de WC-Co con un óptimo comportamiento frente al desgaste erosivo, es el que presenta una buena tenacidad de los granos de carburos que sea lo suficientemente alta para resistir el impacto de partículas con una gran cantidad de energía disipada sin microfractura, esto también ha sido encontrado por [Engqvist *et al.* 1999].

Los modelos expuestos anteriormente fueron derivados para materiales volumétricos, por lo que su correlación directa con materiales porosos, tales como los recubrimientos proyectados térmicamente debe ser estudiada en detalle. Los materiales cerámicos porosos son caracterizados por presentar tres diferentes tipos de erosión asociadas a las tasas de erosión: i) bajas tasas de erosión producen huellas de impacto primarias, ii) tasas de erosión moderadas origina que las partículas abrasivas causen fractura

alrededor del sitio de impacto y iii) tasas de erosión relativamente altas producen una morfología de las huellas de desgaste en forma de túneles [Eaton *et al.* 1989]. Particularmente, en el presente trabajo, los materiales compuestos a base de WC-Co proyectados por HVOF presentan muy bajas porosidades, por lo que, estos mecanismos asociados a la porosidad no deberían estar presentes.

Wayne y Sampath (1992) sugirieron que la tasa de erosión (E) de materiales sinterizados y proyectados térmicamente de WC-Co pueden ser correlacionados con la tenacidad de fractura (K_c) y la dureza Vickers (H_v):

$$E \propto K_c^{3/8} H_v^{1/2} \frac{V_f^{Co}}{1 - V_f^{Co}} \quad (2.9)$$

donde V_f^{Co} es la fracción de volumen del cobalto. Para este modelo se tomó la tenacidad de fractura normal a la intercara substrato-recubrimiento ya que, por lo general, ésta es mayor que la tenacidad de fractura paralela a la intercara, como consecuencia de una débil resistencia entre las lamelas o “splats”.

En este sentido, López-Cantera y Mellor (1998) han estudiado la morfología de las grietas producidas mediante la técnica de indentación, para determinar la tenacidad de fractura, de manera de establecer una comparación con las grietas originadas por los ensayos de erosión de tipo “slurry” en muestras de WC-Co-Cr. En este estudio, se observó una buena correlación entre la tenacidad de fractura y la resistencia a la erosión de tipo “slurry”. Además, Lima *et al.* (2004) también encontraron una buena correlación aplicando el modelo de Wayne y Sampath (1992) (ecuación 2.9) para la resistencia a la erosión cavitación de un recubrimiento de WC-12Co.

Por otra parte, también se han estudiado la erosión por impacto de partículas sólidas de recubrimientos a base de WC-Co, utilizando partículas abrasivas gruesas de SiO₂, SiC y finas de Al₂O₃ [Kulu 2002, Factor y Roman 2002b, Dent *et al.* 2002, Murthy *et al.* 2001] [Sundararajan *et al.* 2005, Hawthorne *et al.* 1999].

Por otra parte, el estudio del comportamiento ante el desgaste erosivo de los recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC-Co frente al impacto de partículas abrasivas pequeñas de SiC (abrasivo seleccionado en este estudio) es muy importante debido a su aplicación para los motores de los aviones que aterrizan en regiones arenosas. El comportamiento de estos sistemas recubiertos en contacto con partículas erosivas pequeñas de SiC no ha sido reportado hasta el presente y, de allí, la importancia del presente trabajo.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo esta investigación se utilizó el procedimiento experimental esquematizado en el diagrama de flujo presentado en la Figura 3.1.

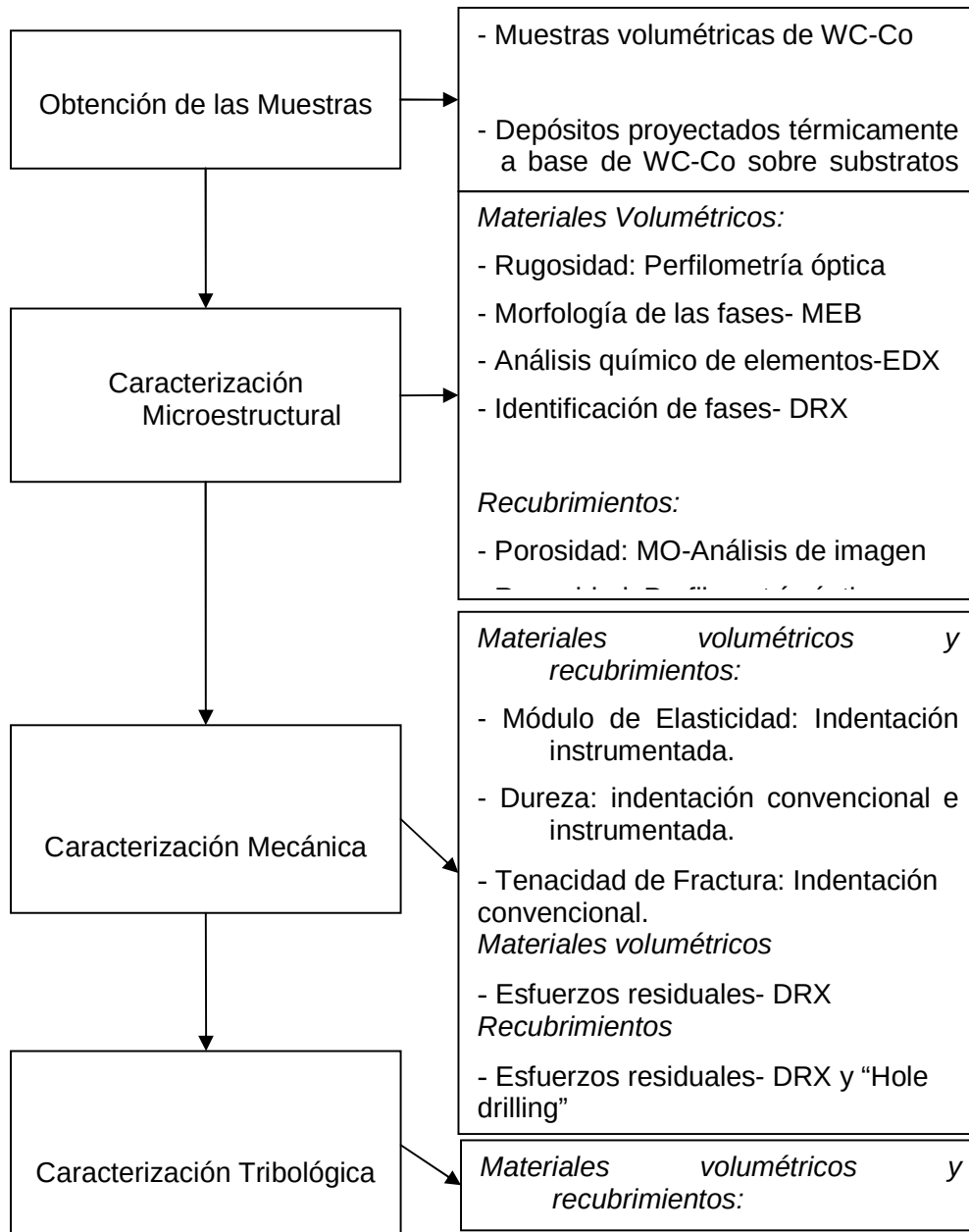


Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental

3.1. Obtención de las muestras

3.1.1. Muestras volumétricas a base de WC-Co

Las muestras volumétricas de WC-Co fueron suministrados por la empresa Stellram- An Allergheny Technology Company (USA). Las dimensiones de las muestras fueron de aproximadamente de 20 x 10 x 4 mm, con cuatro diferentes composiciones indicadas en la Tabla 3.1. Las muestras fueron obtenidas mediante un proceso de sinterización al vacío durante un tiempo de 120 min. Para los grados comerciales A, B y C el proceso de sinterización se llevó a cabo a una temperatura de 1450°C mientras que para el grado D la temperatura fue de 1400°C.

Tabla 3.1. Composición nominal de los materiales volumétricos a base de WC-Co.

Muestras	Co (%peso)	Carburos Cúbicos (%peso)	Ru (%peso)	Cr (%peso)
Grado A	6	0,2-1,0		
Grado B	6	0,15-0,55		0,3
Grado C	11	0,9-1,5		
Grado D	9,5		>0	

3.1.2. Recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC-Co

Los recubrimientos a base de WC-Co y WC-Co-Cr fueron depositados industrialmente sobre sustratos de acero SAE 1045, mediante la técnica de proyección térmica de alta velocidad por combustión con el oxígeno (HVOF). El recubrimiento de WC-12Co fue depositado en la empresa Plasmatec Ingenieros C.A. (Caracas, Venezuela) y el recubrimiento de WC-10Co-4Cr fue depositado en la empresa Thermacoat (Puerto Ordaz, Venezuela). Las condiciones de deposición se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de deposición de los recubrimientos proyectados térmicamente

Recubrimientos Pistola	WC-12Co JP-5000	WC-10Co-4Cr JP-5000
Tamaño de partícula del polvo	22-66 µm	45-55 µm
Distancia de rociado	380 mm	300 mm
Ángulo de rociado	90°	90°
Flujo de kerosén	23 l/min	10 l/min
Flujo de Oxígeno	78 l/min	35 l/min
Tasa de alimentación del polvo	83 g/min	40 g/min

Los recubrimientos se depositaron sobre probetas planas de dimensiones 40 x 30 x 8 mm y 20 x 20 x 8 mm, respectivamente. Con el fin de impartirle una rugosidad apropiada y una buena adhesión, los substratos de acero SAE 1045 fueron preparados previamente mediante la técnica de granallado con partículas de alúmina, a través de dos condiciones de preparación mostradas en la Tabla 3.3. El valor de rugosidad aparente (R_a), determinado mediante perfilometría óptica, fue de aproximadamente 8 μm . Una vez obtenidos, los recubrimientos fueron rectificados para disminuir la rugosidad superficial y obtener espesores uniforme. El espesor del recubrimiento de WC-10Co-4Cr fue de aproximadamente 500 μm , y para el recubrimiento de WC-12Co se obtuvieron dos espesores de aproximadamente 200 μm y 350 μm , respectivamente. Las condiciones de rectificación de las muestras recubiertas se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.3. Condiciones del proceso de preparación del sustrato previo a la deposición de los recubrimientos.

Recubrimientos	WC-12Co	WC-10Co-4Cr
Tamaño de partículas de alúmina	1-3 mm	0-1 mm
Distancia del arenado	150 mm	150 mm
Presión	0,4 MPa	0,6 MPa

Tabla 3.4. Condiciones de rectificación de los recubrimientos

Velocidad de la Rueda (ms^{-1})	46,5
Velocidad de la Tabla (ms^{-1})	0,35
Material removido por pase (μm)	10
Velocidad Transversal (mm por pase)	1
Lubricante	Aceite soluble en agua

3.2. Caracterización microestructural

3.2.1. Parámetros microestructurales y morfología de las fases

El tamaño de partícula de carburo de tungsteno promedio y el camino libre medio del aglomerante pueden ser calculados a partir de las siguientes ecuaciones del método del intercepto lineal utilizando los principios estereológicos [Underwood 1970]:

$$L^* = \frac{2f_c}{2N_{cc} + N_{bc}} \quad (3.1)$$

$$\lambda = L^* \frac{1 - f_c}{f_c} \quad (3.2)$$

donde L^* es el tamaño promedio de partícula de carburo, N_{cc} y N_{bc} son el numero de intercepto por unidad de longitud de línea de ensayo con trazas en el límite carburo/carburo e intercara carburo/aglomerante, λ es el camino libre medio del aglomerante y f_c es la fracción de volumen de la fase carburo determinada mediante análisis de imágenes.

Para la determinación de la contigüidad se utilizó el modelo propuesto por Luyckx y Love (2006) (ecuación 3.3) que toma en cuenta la fracción de volumen de la fase de Co.

$$C \cong 1 - \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})(5,975V_{Co}^2 - 0,691V_{Co} + 0,214)} \quad (3.3)$$

A) Muestras volumétricas a base de WC

La caracterización microestructural se realizó sobre muestras preparadas metalográficamente. Las muestras fueron desbastadas y pulidas siguiendo el procedimiento establecido por la Compañía Struers, USA, [Struers 2008] para carburos cementados a base de WC-Co, el cual se describe en la Tabla 3.5.

Posteriormente, las muestras fueron observadas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en el modo de imagen de electrones retrodispersados. Se estudiaron aproximadamente 20 micrografías de las muestras representativas de cada grado comercial con la finalidad de determinar los parámetros microestructurales tales como: tamaño de partícula de WC, contigüidad de la fase de WC y camino libre medio de la fase aglomerante. El tamaño de partícula y la contigüidad de la fase WC fueron determinados a través del método del intercepto lineal [Gurland 1996], mencionado arriba y, empleado también para caracterizar los recubrimientos. Aunque, este método tiene la capacidad de proporcionar información sobre la fracción volumétrica y distribución de tamaño, tiene varias limitaciones con respecto a la determinación del tamaño y la forma de las partículas. Para obtener resultados estadísticamente confiables se deben observar aproximadamente 10.000 campos. Por lo tanto, para la determinación de la fracción de volumen del carburo y la fase

aglomerante se llevó a cabo analizando las micrografías de MEB a través de un analizador de imágenes, marca Leco IA 3001.

Tabla 3.5. Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC

Etapas	Superficie	Lubricante	Abrasivo	Tiempo (min.)	Velocidad (rpm)
	MD-Piano 120	agua	diamante	hasta conseguir superficie plana	300
Desbaste	MD-Allegro	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 9 μm	5	150
	MD-Largo	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 3 μm	5	150
	MD-Dac	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 3 μm	5	150
Pulido	MD-Chem	OP-S	Suspensión de sílice coloidal	2	150

B) Recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC

El estudio de la morfología de las fases presentes en los recubrimientos se llevó a cabo tanto en la superficie, como en la sección transversal. También fueron determinados los parámetros microestructurales, tales como, tamaño de partícula de WC, fracción de volumen de la fase de carburo y aglomerante, camino libre medio del aglomerante y la contigüidad del WC. Para realizar la caracterización en la sección transversal, las muestras fueron cortadas en una cortadora de disco de diamante a baja velocidad y con un lubricante a base de agua para minimizar el daño que se pudiera producir en los recubrimientos. Posteriormente, se realizó el desbaste y pulido, tanto en la superficie como en la sección transversal de los recubrimientos, siguiendo la secuencia establecida por la Compañía “Struers” [Struers 2008], reportada en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Secuencia de preparación metalográfica para los recubrimientos a base de WC

Etapas	Superficie	Lubricante	Abrasivo	Tiempo (min.)	Velocidad (rpm)
Desbaste	MD-Piano 220	agua	diamante	2	300
	MD-Piano 1200	agua	diamante	2	300
	MD-Largo	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 9 μm	7	150
Pulido	MD-Dac	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 3 μm	7	150
	MD-Chem	OP-A	Suspensión de alúmina para pulido final	1	150

3.2.2. Rugosidad superficial aparente

El estudio de la rugosidad superficial aparente se realizó para los dos tipos de muestras: las muestras a base de WC volumétricas y los recubrimientos. La determinación de la rugosidad aparente (R_a) se realizó mediante el uso de un perfilómetro óptico, marca Zygo, modelo New View 200. Se realizaron cuatro mediciones sobre cada muestra, para un total de cinco muestras por cada condición.

3.2.3. Identificación de fases

La identificación de las fases se llevó a cabo para todas las muestras bajo estudio (volumétricas y rociadas térmicamente), incluyendo los polvos a base de WC utilizados para la deposición de los recubrimientos. Inicialmente, se realizó el estudio de la composición química de los elementos mediante la técnica análisis químico de elementos por dispersión en la energía de rayos X (EDX), el cual está acoplado a un MEB. Posteriormente, para la identificación de las fases se realizó el análisis de las muestras por difracción de rayos X empleando un difractómetro de rayos X marca Siemens D5005

empleando una radiación de Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm). Todos los patrones fueron obtenidos en el intervalo $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, a una paso de $0,020^\circ$ y un tiempo de 0,4 s.

3.2.4. Determinación de la porosidad

La porosidad aparente fue determinada mediante la técnica de microscopía óptica (MO) y análisis de imágenes tanto en la superficie como en la sección transversal de las muestras, las cuales fueron cuidadosamente preparadas a través de procedimientos metalográficos establecidos por la compañía “Struers” [Struers 2008] e indicado arriba. El valor de porosidad aparente reportado es el promedio de 20 campos tomados a un aumento de 200X, tal como ha sido indicado en la norma estándar ASTM E 2109-01.

3.3. Caracterización mecánica

3.3.1. Determinación de la dureza y módulo de elasticidad

Las propiedades mecánicas de los materiales a base de WC, tales como módulo de elasticidad y dureza, se determinaron a través de ensayos de indentación convencionales e instrumentados. Previo a los ensayos, las muestras fueron preparadas metalográficamente a través de las secuencias presentadas en las Tablas 3.5 y 3.6.

Los ensayos de indentación convencional se llevaron a cabo en un equipo LECO M-400-H, empleando indentadores Vickers y Knoop, la carga utilizada fue de 9,8 N. Los recubrimientos fueron ensayados tanto en la sección transversal como en la superficie.

Los ensayos de indentación instrumentados, los cuales almacenan continuamente la carga en función de la profundidad de penetración, se llevaron a cabo en dos modalidades: 1) empleando un equipo de microindentación modelo Micro-Hardness Tester marca CSM Instruments con un indentador Vickers para las cargas aplicadas de 0,294; 0,49; 0,98; 1,96; 4,9 y 9,8 N, y 2) y mediante un nanoindentador modelo Nano-Indenter XP marca MTS, el cual trabaja en el modo de operación de medición continua de la rigidez, con un indentador tipo Berkovich a la carga máxima aplicada de 9,8 N.

De esta manera, la dureza y el módulo elástico se determinan a partir de las curvas de cargas versus profundidad de penetración, en la Figura 3.2 se muestra una representación esquemática de este tipo de curva, utilizando el método establecido por Oliver y Pharr (1992, 2004).

Este método toma en cuenta únicamente los datos de la región superior de la curva de descarga (ej. Figura 3.2), los cuales se ajustan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (3.4)$$

donde α , m y h_f (profundidad residual final después de la descarga) son todas constantes determinadas por un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados. Derivando la carga (P) con respecto a la profundidad (h) de la ecuación (3.4) y evaluando el resultado a la profundidad máxima de indentación ($h = h_{\max}$) se obtiene la rigidez de contacto de la indentación (S), la cual está dada por la siguiente expresión:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = \alpha m (h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (3.5)$$

Luego, la profundidad de contacto (h_c) se determina utilizando la siguiente expresión:

$$h_c = h_{\max} - h_s = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3.6)$$

donde (h_s) es una cantidad que toma en cuenta el hundimiento de la indentación (“sink-in”) y ε es el factor constante que depende de la geometría del indentador (típicamente como 0,75 para un indentador Vickers o Berkovich).

Por lo tanto, la dureza y el módulo de elasticidad se pueden determinar empleando las ecuaciones (3.7) y (3.8), respectivamente, a partir del área de contacto proyectada obtenida mediante la función de área calibrada.

$$H_{IT} = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (3.7)$$

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A_c} \quad (3.8)$$

donde,

$$\frac{1}{E_{eff}} = (1 - \nu^2)/E + (1 - \nu_i^2)/E_i$$

$$A_c = 4,5 h_c^2$$

ν y E , y ν_i y E_i son la relación de Poisson y el módulo de elasticidad de la muestra y del indentador, respectivamente. $\beta = 1,05$ es un factor de corrección, que toma en cuenta las desviaciones de la rigidez debido a la falta de simetría axial de los indentadores piramidales.

Adicionalmente, también fue utilizado el método de Marshall *et al.* (1982) para determinar el módulo de elasticidad a partir de ensayos de indentación convencional con un indentador Knoop. Este método se basa en la recuperación elástica después de la descarga (Figura 3.3), en donde se expresa la relación de las semidiagonales (b'/a') de las indentaciones Knoop en términos de la relación HV/E de la siguiente manera:

$$\frac{b'}{a'} \approx \frac{b'}{a} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{HV}{E} \quad (3.9)$$

donde $2b'$ y $2a'$ representan la longitudes de las diagonales mayor y menor respectivamente, $\alpha \approx 0,45$, HV es la dureza Vickers y E es el módulo de elasticidad.

Este modelo asume que después de la descarga, la longitud de la diagonal mayor permanece constante ($2a = 2a'$), mientras que la longitud de la diagonal menor ($2b'$) después de la descarga es diferente a la longitud de la diagonal menor a la máxima carga ($2b$), esta última se determina a partir de la geometría del indentador Knoop ($b/a \approx 1/7$).

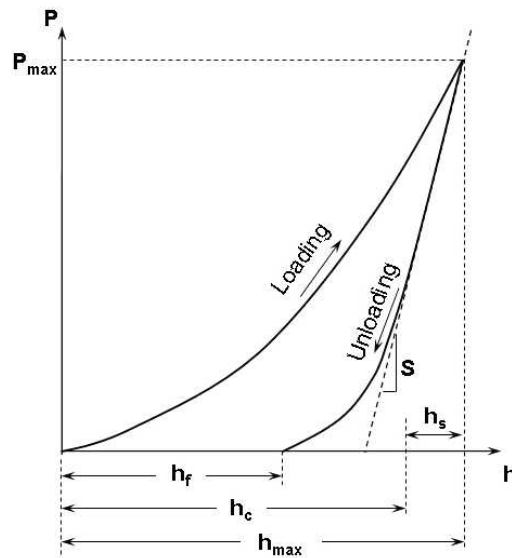


Figura 3.2. Representación esquemática de una curva de carga y descarga para ensayos de indentación instrumentados.

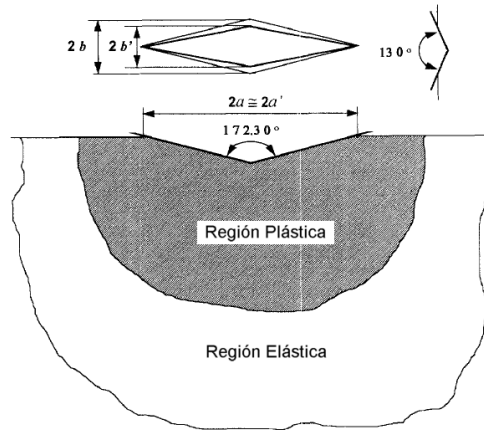


Figura 3.3. Representación de la recuperación elástica de una indentación Knoop y el modelo para la indentación elasto-plástica [Leigh *et al.* 1997]. En la parte superior se muestra la geometría del indentador Knoop y el ángulo del ápice de la mayor y menor diagonal.

3.3.2. Evaluación de la tenacidad de fractura

La tenacidad de fractura de las muestras volumétricas a base de WC fue determinada a través de ensayos de indentación convencional en un durómetro marca “Wolpert” con un indentador Vickers, la carga fue aplicada durante un tiempo de 2 min. Los valores de carga utilizados para el análisis fueron de 9,8; 19,6; 29,4; 49; 98; 153,13; 196, 294; 490; 612 y 1225 N. Las longitudes de las grietas fueron medidas a través de microscopía óptica (MO).

En este trabajo se ha realizado un estudio de la variación de la relación c/a y l/a como una función de la carga aplicada [Lube 2001], de manera de diferenciar entre los dos modos de agrietamientos tipo “Palmqvist” y tipo mediana-radial (Figura 2.5). El procedimiento fue aplicado para los materiales volumétricos, y se detalla a continuación.

Dada la expresión (3.10) que relaciona las longitudes de las grietas c y l referidas al proceso de agrietamiento tipo mediana-radial y “Palmqvist”, respectivamente.

$$\frac{c}{a} = \left(1 + \frac{l}{a} \right) = f(P) \quad (3.10)$$

y de acuerdo a las relaciones generalizadas (ecuaciones 2.1 y 2.2) de Ponton y Rawlings (1989a) presentadas en el capítulo II.

La combinación de la expresión (3.10) con las expresiones (2.1) y (2.2) conduce a las siguientes relaciones:

$$\frac{c}{a} = \left(\alpha \frac{(E/H_V)^q}{K_{ICM}} \right)^{2/3} \frac{P^{2/3}}{a} = C_{M1} \frac{P^{2/3}}{a} \quad (3.11)$$

$$\frac{l}{a} = \left(\beta \frac{(E/H_V)^r}{K_{ICP}} \right)^2 \frac{P^2}{a^3} = C_{P1} \frac{P^2}{a^3} \quad (3.12)$$

donde C_{M1} y C_{P1} son constantes para el sistema de grietas mediana-radial y Palmqvist, respectivamente.

Luego, con el fin de expresar las relaciones anteriores sólo en función de la carga, se tomó en consideración la ley de Meyer [Meyer 1908], la cual muestra la dependencia del valor de la mitad de la diagonal de la indentación con la carga aplicada de la siguiente manera:

$$a = a_m P^n \quad (3.14)$$

donde a_m y n son el coeficiente y el exponente de Meyer, respectivamente.

Asimismo, relacionando la ley de Meyer (1908) con las expresiones (3.11) y (3.12), el criterio de longitud de grieta debería corresponder a:

$$\frac{c}{a} = C_{M2} P^g \quad \text{para grietas medianas-radiales} \quad (3.15)$$

$$\frac{l}{a} = C_{P2} P^f \quad \text{para grietas Palmqvist} \quad (3.16)$$

donde $C_{M2} = \frac{C_{M1}}{a_m}$, $C_{P2} = \frac{C_{P1}}{a_m}$, $g = 2/3-n$ y $f = 2-3n$ son constantes.

En estas condiciones, la representación bilogarítmica de la relación c/a y l/a como una función de la carga debería aproximarse a una línea recta, para la cual la pendiente debería ser igual a f o g de acuerdo al modo de agrietamiento tipo Palmqvist o mediana-radial, respectivamente.

Para la determinación de la tenacidad de fractura mediante la técnica de indentación fueron utilizados los modelos más apropiados para los compuestos volumétricos a base de WC-Co “cermets”, de acuerdo a estudios previos [Ponton y Rawlings 1989b, Chicot *et al.* 2004, Jia *et al.* 1998, Staia *et al.* 2006], los cuales se presentan a continuación:

Para el sistema de grietas tipo Mediana-radial:

Ecuación de Evans y Charles (1976)

$$K_c = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.17)$$

Ecuación de Lawn, Evans y Marshall (1980)

$$K_c = 0,0134 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.18)$$

Ecuación de Antis *et al.* (1981)

$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.19)$$

Para el sistema de grietas tipo “Palmqvist”:

Ecuación de Shetty, Wright, Mincer y Clauer (1985)

$$K_c = 0,0319 \frac{P}{a l^{1/2}} \quad (3.20)$$

Ecuación de Niihara, Morena y Hasselman (1982)

$$K_c = 0,0089 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \frac{P}{a l^{1/2}} \text{ para } l/a \approx 0,25 \text{ a } 2,5 \quad (3.21)$$

Para la determinación de la tenacidad de fractura de los recubrimientos a base de WC, se realizaron indentaciones en la sección transversal de los recubrimientos de mayor espesor de WC-12Co ($\sim 350 \mu\text{m}$) y de WC-10Co-4Cr ($\sim 500 \mu\text{m}$), respectivamente. Se utilizó un equipo de ensayos de indentación marca CSM modelo Revetest, en la modalidad de aplicación de carga constante. La carga utilizada fue de 100 N y las indentaciones fueron realizadas a lo largo del eje central del recubrimiento y ubicadas de manera que las diagonales fueran paralelas y perpendiculares a la interface recubrimiento-substrato. Para esta carga utilizada, el tamaño de las diagonales de indentación no superó el 50% del espesor del recubrimiento. Únicamente fueron tomadas las longitudes de las grietas paralelas a la intercara, las cuales fueron medidas en micrografías tomadas a través de Microscopía Óptica (MO). La longitud de la grieta, c , está dada por la siguiente expresión:

$$c = \frac{(d_{//} + d_{\perp})}{4} + \frac{(a_1 + a_2)}{2} \quad (3.22)$$

donde, los parámetros $d_{//}$ y $d_{\perp}$, a_1 y a_2 se muestran en la Figura 3.4.

Para la determinación de la tenacidad de fractura del recubrimiento de WC-10Co-4Cr, se usaron los modelos utilizados por López-Cantera y Mellor (1998) para una morfología de grietas tipo Mediana-Radial, los cuales se presentan a continuación:

Ecuación de Lawn y Fuller (1975)

$$K_c = 0,0515 \frac{P}{c^{3/2}} \text{ para } c/a \geq \approx 2 \quad (3.23)$$

Ecuación de Evans y Wilshaw (1976)

$$K_c = 0,079 \frac{P}{a^{3/2}} \log\left(4,5 \frac{a}{c}\right) \text{ para } 0,6 \leq c/a \leq 4,5 \quad (3.24)$$

Ecuación de Evans y Davis (1979)

$$K_c = 0,4636 \frac{P}{a^{3/2}} \left(\frac{E}{H_v}\right)^{2/5} 10^F \text{ para } c/a \geq \approx 2 \quad (3.25)$$

donde $F = -1,59 - 0,34B - 2,02B^2 + 11,23B^3 - 24,97B^4 + 16,32B^5$

y $B = \log(c/a)$

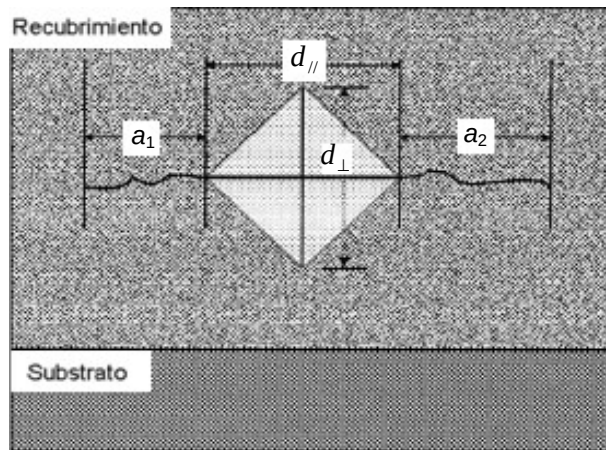


Figura 3.4. Representación esquemática de una huella de indentación Vickers que conduce al agrietamiento.

Para la determinación de la tenacidad de fractura del recubrimiento de WC-12Co, se usaron los modelos utilizados por Lima *et al.* (2003), los cuales fueron propuestos por Niihara (1983) (ecuación 3.26), Niihara *et al.* (1982) (ecuación 3.21) y Shetty *et al.* (1985) (ecuación 3.20) para la morfología de grietas tipo Palmqvist:

Ecuación de Niihara (1983)

$$K_c = 0,0122 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \frac{P}{a l^{1/2}} \text{ para } 1 \leq c/a \leq 2,5 \quad (3.26)$$

3.3.3. Determinación de los esfuerzos residuales

A) Difracción de Rayos X

La determinación de los esfuerzos residuales en la superficie de los materiales masivos y los recubrimientos a base de WC se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los ensayos fueron realizados en un difractómetro marca “Seifert” de cuatro círculos (modelo PTS 3000). Los rayos X fueron generados en un tubo de Cu ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) con un tamaño focal de $0,4 \times 0,8 \text{ mm}$. Se utilizaron las radiaciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, mientras que la radiación $K\beta$ fue filtrada. En el sistema óptico primario se utilizó un colimador de $0,5 \text{ mm}$. La medición de los esfuerzos residuales se realizó en una geometría ψ [Hauk 1997], variando el ángulo ψ desde -65° a 65° , la cual consiste en inclinar la muestra lateralmente alrededor del eje de intersección entre el plano del haz y el plano de la superficie de la muestra. Adicionalmente, para el estudio de los planos que no son paralelos a la superficie la muestra se rotó alrededor del eje normal a la superficie, utilizándose tres ángulos acimutales ϕ de 0° , 45° y 90° .

Los datos del espectro de difracción fueron ajustados utilizando una función pseudo-Voigt, se realizaron las mediciones para los ángulos ψ positivos y negativos de manera de evaluar la presencia de las componentes de corte. Los esfuerzos de corte conducen a una separación elíptica para ángulos $\psi > 0$ y $\psi < 0$.

El estado de esfuerzos residuales fue calculado a partir de las deformaciones, utilizando las constantes elásticas $\left(\frac{1}{2} S_2 \right)_{hkl}$ y $(s_1)_{hkl}$, las cuales son funciones de las componentes del tensor de cedencia. Estas constantes se determinaron para la difracción en el plano (201) de la fase de WC, para el ángulo $2\theta \sim 84,1^\circ$ para los materiales masivos a base de WC y los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr. Las constantes elásticas necesarias para interpretar los resultados obtenidos a partir de

rayos X fueron determinadas a través de la aproximación de Hill [Hauk 1997, Noyan y Cohen 1987], empleando las constantes de rigidez del WC hexagonal [Lee 1982].

Por lo tanto, para deducir los esfuerzos residuales a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X, se debe hacer uso de la teoría de elasticidad. Mediante esta teoría para un medio continuo, la ecuación generalizada de la Ley de Hooke, dada por la ecuación (3.27a y b), toma en cuenta la anisotropía tridimensional para el cálculo de los esfuerzos en un régimen de deformación elástica [Sadd 2005].

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \epsilon_{kl} \quad (i,j,k,l = 1,2,3) \quad (3.27a)$$

$$\epsilon_{ij} = S_{ij} \sigma_{kl} \quad (i,j,k,l = 1,2,3) \quad (3.27b)$$

donde σ_{ij} es el tensor de esfuerzo (2^{do} orden), ϵ_{ij} es el tensor deformación (2^{do} orden), C_{ijkl} es el tensor de rigidez (4^{to} orden) y S_{ijkl} es el tensor de cedencia (4^{to} orden). Debido a que las propiedades no se alteran intercambiando $i \leftrightarrow j$ ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ y $C_{ijkl} = C_{jikl}$) y $i,j \leftrightarrow k,l$ ($C_{ijkl} = C_{klij}$), los tensores de esfuerzo y deformación se reducen de 9 componentes a 6 y las 81 componentes de los tensores de rigidez y cedencia se reducen a 21 variables independientes. Adicionalmente, el número de variables independientes de los tensores C_{ijkl} y S_{ijkl} se pueden reducir aun más de acuerdo a la simetría del cristal.

Por ejemplo, para describir los tensores de C_{ijkl} y S_{ijkl} de sistemas hexagonales, como es el caso del compuesto WC, se necesitan cinco componentes independientes, tal como se muestra en las ecuaciones 3.28a y b, respectivamente.

En la ecuación 3.28a se utiliza la notación de abreviación convencional, por ejemplo, para las componentes del tensor de rigidez $C_{1111} = C_{11}$, $C_{1122} = C_{12}$, ..., $C_{1323} = C_{54}$, ..., etc. Esto es análogo para las componentes del tensor de cedencia.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (3.28a)$$

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{S_{11} - S_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (3.28b)$$

Considerando un material sin esfuerzos en el plano normal de la muestra con un parámetro de red d_o^{hkl} y un material con esfuerzos con un parámetro de red d^{hkl} , la deformación se puede definir de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{d^{hkl}}{d_o^{hkl}}\right) = \ln\left(\frac{\text{sen}\theta_o}{\text{sen}\theta}\right) \approx \frac{\Delta d}{d} \approx \frac{(d^{hkl} - d_o^{hkl})}{d^{hkl}} \quad (3.29)$$

Las estimaciones de los esfuerzos residuales por difracción de rayos X están confinadas a la superficie de la muestra, es decir, corresponde a una distribución de esfuerzos descrita por los esfuerzos principales σ_1 y σ_2 existentes en el plano de la superficie, en donde se asume que el esfuerzo perpendicular a ella es igual a cero, $\sigma_3 = 0$. Sin embargo, existe una componente de la deformación perpendicular a la superficie ε_3 como resultado de las contracciones por la relación de Poisson causada por los dos esfuerzos principales (Figura 3.5) [Prevey 1998].

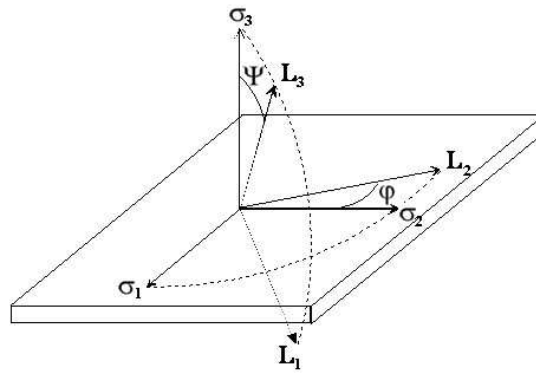


Figura 3.5. Esquema del modelo elástico de esfuerzo plano. σ_1 , σ_2 y σ_3 son los esfuerzos principales y L_1 , L_2 y L_3 son los ejes del sistema de coordenadas del ensayo.

La deformación $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en la dirección definida por los ángulos φ y ψ está dada por:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \left(\frac{1}{2} \mathbf{S}_2 \right)_{hkl} (\sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi - (\mathbf{S}_1)_{hkl} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3.30)$$

Como se indicó anteriormente, las constantes elásticas $\left(\frac{1}{2} S_2 \right)_{hkl}$ y $(\mathbf{S}_1)_{hkl}$ se determinaron a partir de las constantes elásticas del monocristal a través del modelo de Hill (1952), el cual toma en cuenta la interacción de los cristales y la matriz policristalina.

A continuación se presentarán las expresiones utilizadas para la determinación de las constantes elásticas a través de la aproximación de Hill (1952), la cual se determina empleando el valor promedio numérico de las aproximaciones de Reuss (1929) y Voigt (1928), dadas por las siguientes expresiones [Howard y Kisi 1999]:

$$\mathbf{S}_{1Hill} = \frac{1}{2} (\mathbf{S}_{1Voigt} + \mathbf{S}_{1Reuss}) \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{2} \mathbf{S}_{2Hill} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \mathbf{S}_{2Voigt} + \frac{1}{2} \mathbf{S}_{2Reuss} \right) \quad (3.32)$$

Luego las aproximaciones de Reuss (1929) están dadas por las siguientes expresiones [Howard y Kisi 1999]:

$$\frac{1}{2} \mathbf{S}_{2Reuss} = \left[\frac{(1+\nu)}{E} \right]_x = \langle \mathbf{S}'_{11} \rangle_{hkl} - \langle \mathbf{S}'_{13} \rangle_{hkl} \quad (3.33)$$

$$\mathbf{S}_{1Reuss} = \left(\frac{-\nu}{E} \right)_x = \langle \mathbf{S}'_{13} \rangle_{hkl} \quad (3.34)$$

Donde $\langle \mathbf{S}'_{11} \rangle_{hkl}$ y $\langle \mathbf{S}'_{13} \rangle_{hkl}$ son las constantes elásticas de cedencia promedio, las cuales son obtenidas considerando el promedio de todos los cristalitos que satisfacen la ley de Bragg para la reflexión hkl . Las expresiones de estas constantes elásticas para el sistema hexagonal [Evenschor 1971] [Howard y Kisi 1999] están dadas por:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}'_{11} \rangle_{hkl} = & [16(H^2 + HK + K^2)^2 \mathbf{s}_{11} + 9L^4 \mathbf{s}_{33} + 12(H^2 + HK + K^2)L^2(2\mathbf{s}_{13} + \mathbf{s}_{44}) \\ & + 8(3^{1/2})(2H^3 + 3H^2K - 3HK^2 - 2K^3)L\mathbf{s}_{14} \\ & + 72HKL(H + K)\mathbf{s}_{25}] / (4H^2 + 4HK + 4K^2 + 3L^2)^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned}
\langle S'_{13} \rangle_{hkl} = & [6(H^2 + HK + K^2)L^2(s_{11} + s_{33} - s_{44}) \\
& + 2(H^2 + HK + K^2)(4H^2 + 4HK + 4K^2 + 3L^2)s_{12} \\
& + (8H^4 + 16H^3K + 24H^2K^2 + 16HK^3 \\
& + 8K^4 + 6H^2L^2 + 6HKL^2 + 6K^2L^2 + 9L^4)s_{13} \\
& - 4(3^{1/2})(2H^3 + 3H^2K - 3HK^2 - 2K^3)Ls_{14} \\
& - 36HKL(H + K)s_{25}]I(4H^2 + 4HK + 4K^2 + 3L^2)^2
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Por último, las aproximaciones de Voigt (1928) son válidas para todos los sistemas cristalinos [Howard y Kisi 1999]:

$$S_{1Voigt} = -\frac{3}{2}[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 4(c_{12} + c_{13} + c_{23}) - 2(c_{44} + c_{55} + c_{66})]I \tag{3.37}$$

$$[[c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})][(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})]]$$

$$\frac{1}{2}S_{2Voigt} = \frac{15}{2(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 6(c_{44} + c_{55} + c_{66})} \tag{3.38}$$

donde C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , C_{66} son las componentes del tensor de rigidez.

B) Remoción de material por agujereado

Para la determinación del perfil de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos a base de WC se realizaron ensayos mediante la técnica de remoción de material por agujereado (Hole drilling). Estos ensayos se llevaron a cabo utilizando una máquina de agujereado (Figura 3.6) de alta velocidad modelo Restan 44, “Sint Technology”, Italia, la cual tiene un microscopio óptico acoplado coaxialmente para las mediciones directas, a través de un medidor de marca centesimal, del diámetro y excentricidad del hueco. Esto permite minimizar los esfuerzos inducidos por el agujereado y medir de manera precisa el tamaño y la excentricidad del hueco. La herramienta de corte es motorizada por una turbina de aire comprimido a una presión (p) de 5 bar y una velocidad angular (ω) de 300.000 rpm, y el desplazamiento vertical es generado por pasos simples, mínimo de 1 μ m, por un motor controlado electrónicamente. El dispositivo completo está montado y fijado magnéticamente a una mesa metálica. La posición de la punta de la herramienta sobre la superficie de la muestra está controlada por un circuito eléctrico, respondiendo al contacto eléctrico entre la punta de la herramienta y la muestra conductora.



Figura 3.6. Máquina de agujereado de alta velocidad modelo Restan 44, “Sint Technology”, Italia.

Con el fin de obtener la distribución de los esfuerzos con precisión, los ensayos fueron realizados a través de pasos sucesivos con incrementos de $20\ \mu\text{m}$ en profundidad hasta que se alcanza el sustrato. Para evitar inducir deformaciones térmicas durante el proceso de agujereado, generadas posiblemente debido a la baja conductividad térmica del recubrimiento, se realizó una interrupción de 100 s entre cada paso y se utilizó una galga de deformación como balance térmico. Después de cada incremento, la herramienta de corte fue retirada del hueco y la deformación fue medida mediante un sistema de adquisición de datos computarizado. Posterior a los ensayos, las muestras fueron cortadas de modo de determinar el espesor de los recubrimientos y la profundidad del hueco a través de la medición en micrografías tomadas por MEB.

Los datos obtenidos de los ensayos de “hole drilling” corresponden a las curvas de deformación relajada versus profundidad, a partir de las cuales es posible calcular la variación de los esfuerzos residuales a través del espesor, proporcionando valores correctos de los coeficientes de calibración para un campo de esfuerzos no uniformes, calculados a través del método integral [Valente *et al.* 2005, Grant y Lord 2002, Wern 1995] descrito en la próxima sección.

Para la determinación de los coeficientes de calibración, el procedimiento adoptado para evaluar el término general A_{ij} requiere tanto la aplicación de una presión uniforme en el j^{th} paso para un orificio de profundidad i (Figura 3.7), como del cálculo de la correspondiente deformación sobre el área de la galga. Los coeficientes de calibración A_{ij} y B_{ij} fueron obtenidos empleando el algoritmo

desarrollado por [Sebastiani 2003] mediante el programa de simulación de elementos finitos ANSYS, y tomando en cuenta tanto el diámetro del orificio como la excentricidad del mismo.

Para los cálculos de simulación de elementos finitos se realizaron diferentes suposiciones, las cuales se enumeran a continuación:

1. El modelo geométrico adoptado corresponde a un disco plano con un diámetro de casi 10 veces más grande que el diámetro de la roseta de galga de deformación. En este caso, una condición equivalente al esfuerzo plano (lamina infinita) se consideró para el cálculo de los esfuerzos.
2. Se asumió una perfecta adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, las discontinuidades en los valores del módulo elástico a través del sistema recubrimiento-intercara-sustrato se pudo tomar en cuenta adecuadamente y,
3. Durante la deformación elástica del material el comportamiento se asumió isotrópico y el comportamiento plástico no se tomó en consideración.

El número ideal de pasos seleccionados [Zuccarello 1999] para el cálculo debe ser menor que diez. En general, el número total de pasos para el cálculo (n_c) es diferente al número de pasos experimentales (n_e), ya que el número de pasos experimentales es comúnmente más grande, permitiendo así una mejor interpolación de los datos correspondientes a las deformaciones obtenidas. En este caso, se dispone de una curva continua de deformación-profundidad (ε - h) para la optimización de los pasos en el proceso del cálculo.

Las mediciones experimentales de la deformación fueron realizadas en cada paso. El cálculo de los valores reales de los esfuerzos a lo largo de la profundidad del hueco fue llevado a cabo empleando los valores de profundidad-deformación, los cuales fueron interpolados a partir de curvas continuas.

Para una mejor precisión del modelo desarrollado, se tomó en cuenta la excentricidad real del hueco utilizando las relaciones geométricas apropiadas que describen la distribución real de la deformación creada alrededor del hueco [Vangi 1994]. El modelo de elementos finitos utilizado para el cálculo de los coeficientes de calibración fue, por lo tanto, corregido con el fin de tomar en cuenta la forma real del orificio, tal como se muestra en la Figura 3.8. El nuevo modelo permite introducir la pendiente α del orificio (en el caso teórico se tiene $\alpha = 0$)

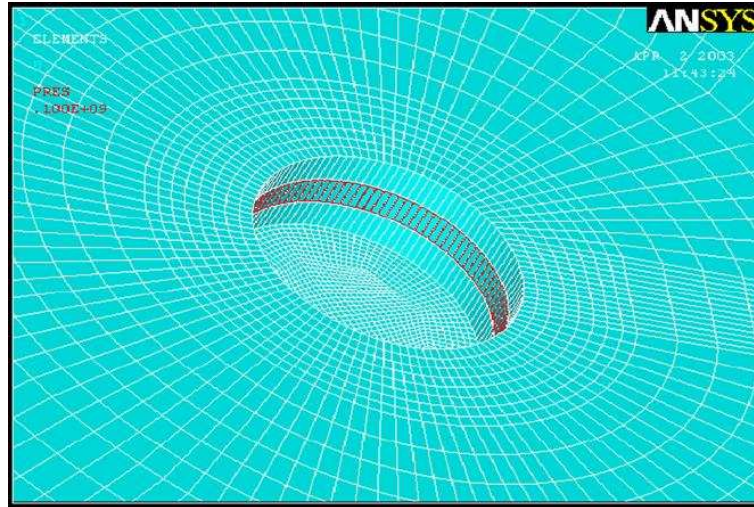


Figura 3.7. Modelo tridimensional de elementos finitos utilizado para el cálculo de los coeficientes de calibración.

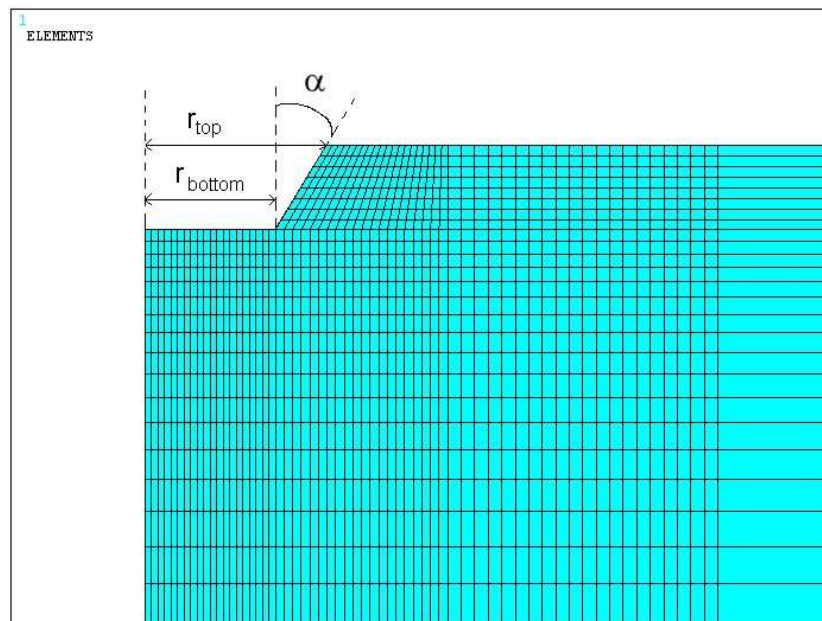


Figura 3.8. Modelo de elementos finitos corregido de modo de tomar en cuenta la forma del orificio.

B.1) Ecuaciones fundamentales: Método integral

Este es el procedimiento más ampliamente aceptado para el análisis de los esfuerzos residuales no uniformes a través del espesor a partir de mediciones de las deformaciones relajadas [Valente *et al.* 2005, Grant y Lord 2002, Wern 1995, Flaman 1982].

La determinación analítica de los esfuerzos residuales se basa en la expresión del campo de deformación radial originado alrededor de un orificio a través del espesor en una lámina infinita sometida a una carga genérica de tensión. Luego, se determina analíticamente la distribución de la deformación de relajación radial, ε_r , generada por el orificio, mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_r = A(\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) + B(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})\cos(2\alpha) \quad (3.39)$$

donde α es el ángulo medido con la dirección principal 1 (Figura 3.9).

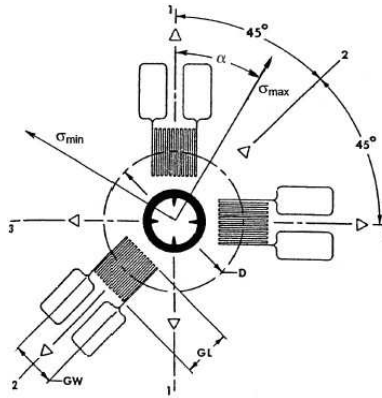


Figura 3.9. Representación esquemática de una roseta de galga de deformación empleada para la medición de las deformaciones de relajación.

Para el caso de una roseta extensométrica (Figura 3.9), considerando un sistema de referencia apropiado, la correlación entre las deformaciones de relajación medidas por las tres galgas de deformación y el campo de esfuerzos (σ_1 , σ_3 y τ_{13}) del plano genérico se puede expresar como [Schajer 1981]:

$$\begin{bmatrix} A+B & 0 & A-B \\ A & -2B & A \\ A-B & 0 & A-B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \tau_{13} \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

y definiendo los siguientes parámetros:

$$p = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{2}; \quad q = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)}{2}; \quad t = \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{2} \quad (3.41)$$

$$P = \frac{(\sigma_1 + \sigma_3)}{2}; \quad Q = \frac{(\sigma_1 - \sigma_3)}{2}; \quad T = \tau_{13}$$

donde P y p representan la componente hidrostática de los esfuerzos residuales y la correspondiente componente volumétrica de la deformación de relajación, respectivamente. Similarmente, las otras variables Q y T representan los esfuerzos de corte, mientras que q y t representan las componentes de las deformaciones de corte. ε_1 , ε_2 y ε_3 representan las deformaciones de relajación medidas por las tres galgas y σ_1 , σ_3 y τ_{13} el campo de esfuerzo plano genérico, correspondiente a la lectura individual de la galga de deformación para cada profundidad del hueco (Figura 3.9).

Luego, la componente hidrostática y desviadora del esfuerzo se puede separar como sigue:

$$\begin{cases} AP = p \\ BQ = q \\ BT = t \end{cases} \quad (3.42)$$

Los coeficientes de calibración A y B son analíticamente determinados únicamente en el caso de un orificio pasante a través del espesor del material, cuyos parámetros son conocidos. Sin embargo, en el caso de un orificio ciego, es decir un orificio que no sale al otro extremo del material, en presencia de un campo de esfuerzos no uniforme, los coeficientes de calibración A y B deben ser calculados utilizando simulaciones de elementos finitos (SEF) [Valente *et al.* 2005, Grant y Lord 2002, Wern 1995]

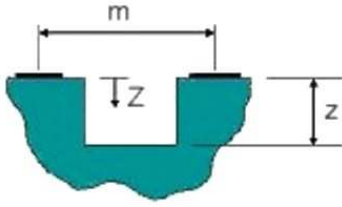
En el procedimiento establecido por el método integral, para el análisis de los esfuerzos no uniformes a través del espesor, la deformación de relajación $\varepsilon_i(h)$ a lo largo de un orificio no dimensional de profundidad h se expresa como la integral de las componentes de deformación infinitesimal derivada de los esfuerzos a una profundidad $0 \leq H \leq h$ (con h , H y otros parámetros geométricos definidos en la Figura 3.10:

$$\begin{cases} p(h) = \int_0^h \bar{A}(H, h) P(H) dH \\ q(h) = \int_0^h \bar{B}(H, h) Q(H) dH \\ t(h) = \int_0^h \bar{B}(H, h) T(H) dH \end{cases} \quad (3.43)$$

donde

$$\begin{aligned} P(h) &= (\sigma_3(H) + \sigma_1(H)) / 2 \\ Q(H) &= (\sigma_3(H) - \sigma_1(H)) / 2 \quad ; \\ T(H) &= \tau_{13}(H) \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} p(h) &= (\varepsilon_3(h) + \varepsilon_1(h)) / 2 \\ q(h) &= (\varepsilon_3(h) - \varepsilon_1(h)) / 2 \\ t(h) &= (\varepsilon_3(h) + \varepsilon_1(h) - 2\varepsilon_2(h)) / 2 \end{aligned}$$



Z: distancia desde la superficie

z: profundidad real del orificio

r_m : radio promedio de la rosca

$$H = Z / r_m$$

$$h = z / r_m$$

Figura 3.10. Parámetros geométricos para la definición del método integral.

La influencia de las funciones $A(H,h)$ y $B(H,h)$ (al igual que los coeficientes A y B) representan las deformaciones de relajación por unidad de profundidad causada por el esfuerzo unitario a la profundidad H , para un orificio de profundidad h . La determinación de las funciones no pueden ser llevadas a cabo analíticamente, y por lo tanto, la ecuación (3.42) debe ser discretizada dividiendo sus cálculos en n_c subsiguientes pasos [Valente *et al.* 2005, Schajer y Altus 1996, Flaman 1982]:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{j=i} \bar{A}_{ij} P_j = p_i \\ \sum_{j=1}^{j=i} \bar{B}_{ij} Q_j = q_i \\ \sum_{j=1}^{j=i} \bar{B}_{ij} T_j = t_i \end{cases} \quad 1 \leq j \leq i \leq n_c \quad (3.45)$$

Donde $p_i = \frac{(\varepsilon_{(1)i} + \varepsilon_{(3)i})}{2}$; $q_i = \frac{(\varepsilon_{(1)i} - \varepsilon_{(3)i})}{2}$; $t_i = \frac{\varepsilon_{(3)i} + \varepsilon_{(1)i} - 2\varepsilon_{(2)i}}{2}$ (3.46)

$$P_j = \frac{(\sigma_{(1)j} + \sigma_{(3)j})}{2}; \quad Q_j = \frac{(\sigma_{(1)j} - \sigma_{(3)j})}{2}; \quad T_j = \tau_{(13)j}$$

Los tres vectores de esfuerzos desconocidos P_j , Q_j , T_j (definidos en la ecuación 3.45), se pueden determinar únicamente a partir de los valores experimentales de las deformaciones de relajación p_j , q_j , t_j en el cálculo del n_c paso después de la determinación por elementos finitos de las dos matrices de coeficientes de calibración.

El término genérico A_{ij} representa la contribución de la deformación de relajación dada por el esfuerzo hidrostático unitario en el j^{th} paso cuando la profundidad del orificio es la suma de los pasos i , descritos en la Figura 3.11. El coeficiente B_{ij} se calcula por un procedimiento análogo de esfuerzo de corte puro.

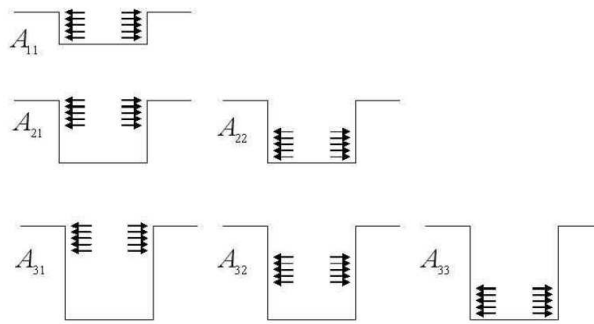


Figura 3.11. Representación del significado del coeficiente de calibración A_{ij} .

3.4. Caracterización Tribológica

3.4.1. Ensayos de erosión por impacto de partículas sólidas

Los ensayos de erosión en seco se realizaron a temperatura ambiente utilizando la norma Standard ASTM G76-05. Para llevar a cabo estos ensayos se utilizó aire filtrado y comprimido a una presión de 0,14 MPa alimentado con partículas angulares de SiC de $\sim 50 \mu\text{m}$ de diámetro, una tasa de alimentación de partículas de 2 g/min, que pasan a través de una boquilla de diámetro interno de 1,32 mm y 72,6 mm de longitud. Los ángulos de impacto utilizados fueron de 30° y 90° y la distancia entre la boquilla y la muestra fue de 10 mm.

El estudio de la tasa de erosión de estado estacionario se realizó en función del tiempo de ensayo. La tasa de erosión [$\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$] promedio se determinó como la tasa de erosión de estado estacionario [mg/min] por unidad de masa de partículas abrasivas [g/min] dividido por la densidad de la muestra [g/cm^3]. Los valores de densidad utilizados para los recubrimientos a base de WC-Co fue de $\sim 14,7 \text{ g/cm}^3$ [Hawthorne *et al.* 1999], para los compuestos volumétricos de $\sim 15 \text{ g/cm}^3$ [Jia *et al.* 1998].

La velocidad de impacto de las partículas fue determinada a través del modelo de Ninham y Hutchings (1983). Este modelo está basado en las ecuaciones de mecánica de fluido estándar para flujo

compresible en tubos con fricción. Además, este modelo divide el tubo, en donde las partículas son aceleradas, en un número de celdas de tamaño pequeño. Las ecuaciones de mecánica de fluido definen completamente el flujo del gas, es decir, se conocen en todos los puntos a lo largo del tubo la presión, la densidad y la velocidad del fluido. A partir de esto, y un estimado de la velocidad de la partícula inicial, se puede calcular la aceleración de la partícula y, por lo tanto, su velocidad.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. Resultados de la evaluación de los compuestos volumétricos de WC-Co.

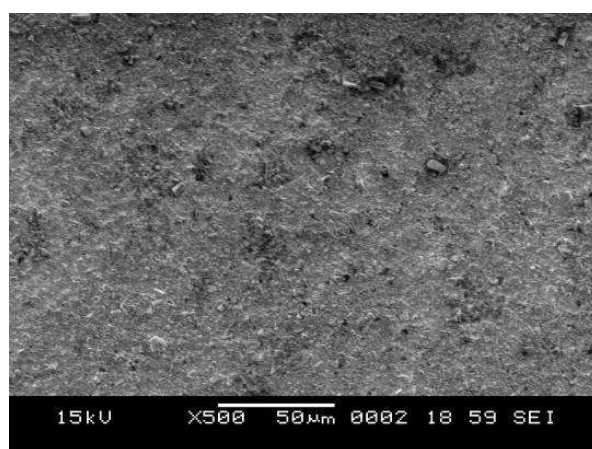
4.1.1. Microestructura y rugosidad superficial

La morfología de la superficie de los compuestos volumétricos de WC-Co se presenta a través de imágenes obtenidas por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios (SE) (Figuras 4.1-4.4). En estas figuras se observan las partículas de WC, las cuales presentan una morfología angular y facetada en una matriz de Co. Además, de acuerdo a una observación cualitativa, se puede decir que de los compuestos ensayados el compuesto grado B (Figura 4.2) contiene las partículas de WC de menor tamaño, mientras que el de grado D (Figura 4.4) presenta el mayor tamaño.

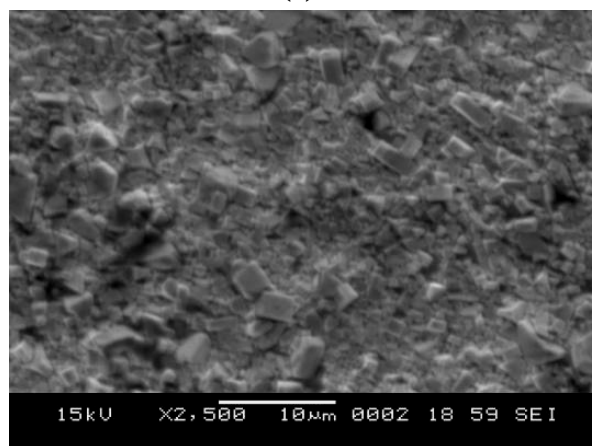
Debido a las características inherentes de estos materiales, es decir la existencia de partículas de WC embebidas en una matriz de aglomerante, se obtiene una superficie rugosa. Los resultados de las mediciones de la rugosidad superficial aparente (R_a) de las muestras, obtenidas mediante perfilometría óptica, se presentan en la Tabla 4.1. Los resultados evidencian que los compuestos volumétricos grado A y B presentan valores de rugosidad aparente similares. Por el contrario, los compuestos grado C y D exhiben valores de rugosidad aparente superiores en un 40 y 55%, aproximadamente, comparados con los compuestos grado A y B, respectivamente.

Tabla 4.1. Valores de Rugosidad Superficial de las muestras sinterizadas.

Compuestos WC-Co volumétricos	R_a (μm)	R_a (μm)
	Muestras en condición recibida	Muestras pulidas
Grado A	$0,29 \pm 0,008$	$0,02 \pm 0,001$
Grado B	$0,26 \pm 0,006$	$0,02 \pm 0,002$
Grado C	$0,49 \pm 0,041$	$0,02 \pm 0,002$
Grado D	$0,67 \pm 0,024$	$0,02 \pm 0,004$

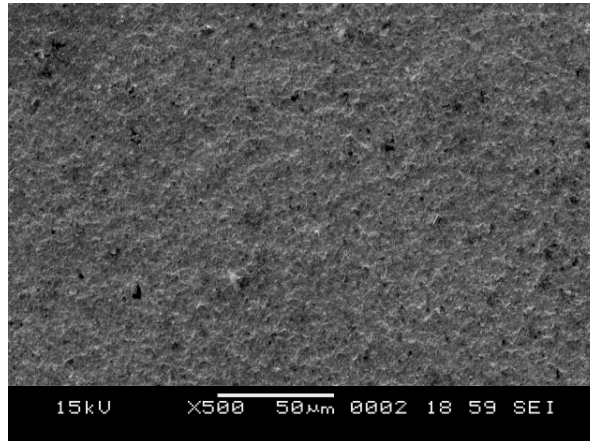


(a)

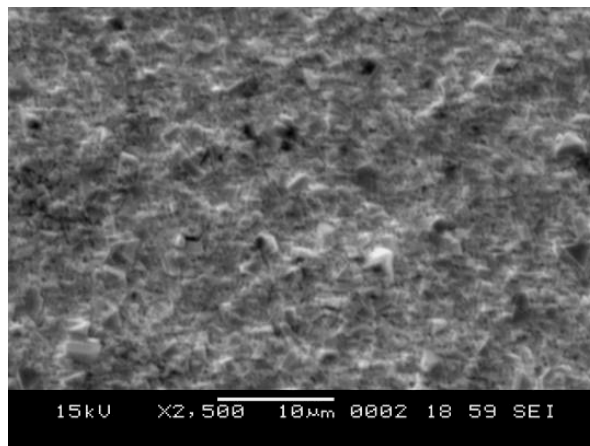


(b)

Figura 4.1. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado A obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.

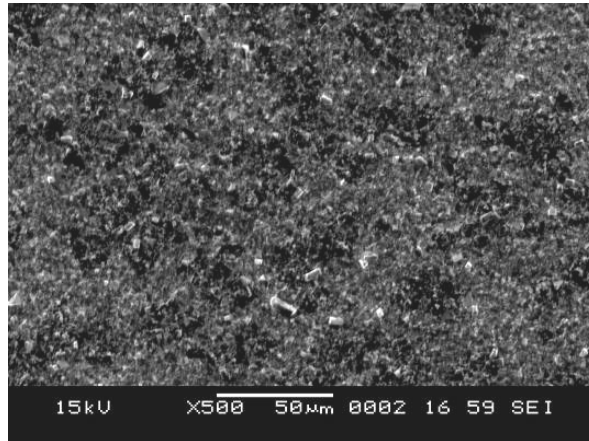


(a)

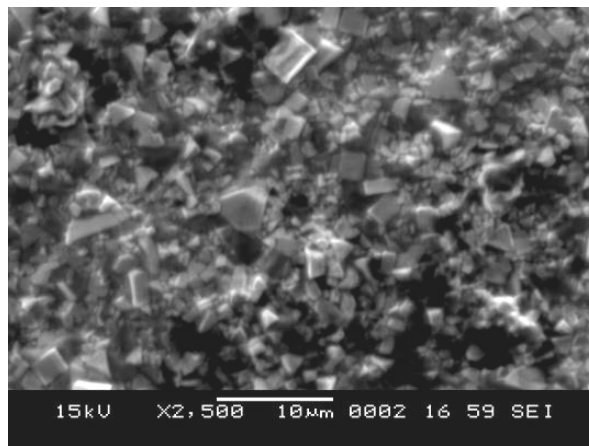


(b)

Figura 4.2. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado B obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.

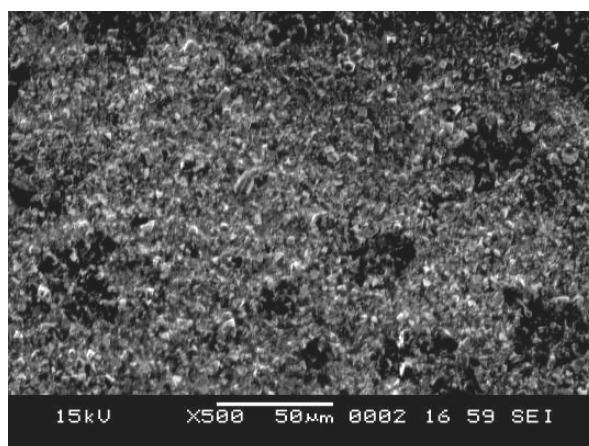


(a)

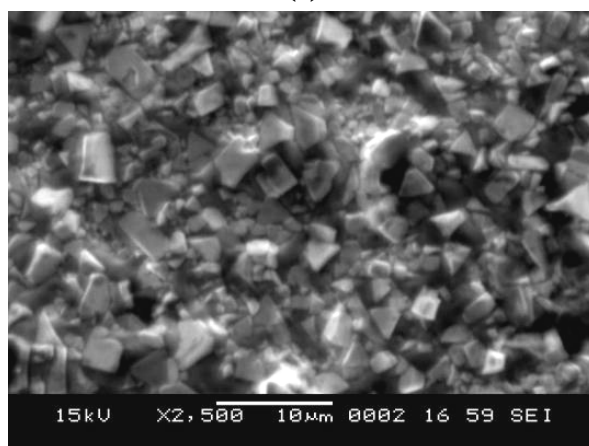


(b)

Figura 4.3. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado C obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.



(a)



(b)

Figura 4.4. Morfología superficial del compuesto de WC-Co Grado D obtenida por MEB en el modo de imagen de electrones secundarios.

La morfología de las fases presentes de los compuestos volumétricos a base de WC-Co en la condición pulida se muestra en las Figuras 4.5-4.8, en el modo de imágenes de electrones retrodispersados. En las micrografías de los compuestos de grado A, B, C y D (Figuras 4.5a-4.8a) se puede observar que las partículas de carburos representan las regiones brillantes con una morfología de tipo angular y facetada, y la fase continua oscura corresponde al aglomerante de Co. El análisis de la composición de los elementos en los compuestos se realizó de manera cualitativa y semicuantitativa mediante la técnica de análisis químico por dispersión en la energía de rayos X (EDX) y los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.5c-4.8c. Para el compuesto grado A (Figura 4.5) se encontraron

regiones en el aglomerante (región 1 de forma redondeada) con un contenido de Ti, Ta y Nb, lo que podría indicar la presencia de carburos cúbicos a base de estos elementos (TiC, TaC y NbC), que han sido adicionadas durante el proceso de fabricación. Asimismo, para el compuesto grado C (Figura 4.7) se hallaron los elementos de Ti y Nb en fases de morfología similar (región 1) a las del compuesto de grado A, lo cual también puede ser atribuido a la presencia de TiC y NbC en la fase aglomerante. Por otra parte, la Figura 4.6 indica la ausencia de estos elementos en el compuesto de grado B, lo cual podría ser atribuido a una pequeña cantidad adicionada de estos compuestos en la fase aglomerante. Por último, se observó la presencia de Ru en la fase aglomerante del compuesto grado D, debido a la presencia de una morfología equiaxial característica

Las micrografías obtenidas por MEB en el modo de imágenes de electrones retrodispersados de los compuestos volumétricos a base de WC-Co correspondientes a las muestras atacadas empleando el reactivo Murakami se presentan en la Figura 4.9. La fase del aglomerante correspondiente al Co se muestra de color brillante y las partículas de WC se presentan más oscuras, además, en esta figura se observa que en regiones del aglomerante se presentan zonas más oscuras posiblemente atribuidas a los carburos cúbicos añadidos en los compuestos grado A, B y C (Figura 4.9a-c), y a fases ricas en Ru en el compuesto grado D (Figura 4.9d). Lo más interesante de este análisis practicado a las cuatro muestras de los compuestos de grado comercial fue el hecho que ninguno indicó la presencia de los carburos frágiles correspondientes a la fase η , la cual correspondería a una zona negra de morfología dendrítica.

Las micrografías de los compuestos a base de WC-Co realizados a un aumento de 1500X (Figura 4.10) permitieron la realización de una evaluación cualitativa del tamaño de grano aparente de acuerdo a lo establecido en la norma estándar ASTM B 390-92. De este modo, se encontró que las muestras de grado A y B presentan un tamaño de grano fino de los carburos de tungsteno mientras que las muestras de grado C y D presentan un tamaño de grano medio.

4.1.2. Parámetros microestructurales

Los resultados de los parámetros microestructurales, tales como, tamaño de grano, fracción volumétrica de la fase de carburo, contigüidad y camino libre medio del aglomerante para cada compuesto volumétrico de WC-Co se presentan en la Tabla 4.2. Los resultados de la cuantificación del tamaño de grano de las partículas de carburo, mediante la técnica del intercepto lineal, corroboraron las observaciones topográficas en donde el compuesto grado B presenta el menor tamaño de partícula de

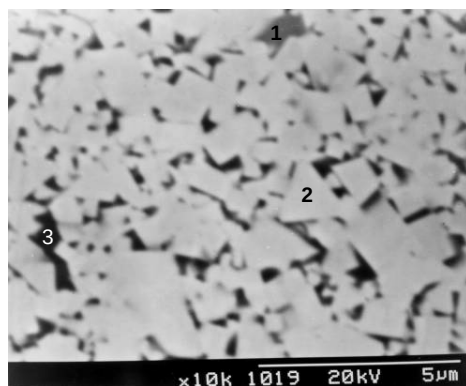
aproximadamente 0,98 μm y el compuesto grado D el mayor tamaño de partícula de aproximadamente 2,05 μm .

En relación a la contigüidad de la fase carburo, se obtuvo que es mayor para los compuestos con una mayor fracción volumétrica de carburo y, a su vez, el camino libre medio del aglomerante es menor para esta condición. Por otra parte, los resultados también muestran que para los compuestos (grado A y B) de igual contenido de Co, el compuesto grado A con un mayor tamaño de partícula de carburo en comparación con el compuesto grado B, presenta una mayor contigüidad de la fase de carburo y un menor camino libre medio de la fase aglomerante. El mayor valor de contigüidad se obtuvo para el compuesto con el menor tamaño de partícula y, a su vez, con un bajo contenido de Co.

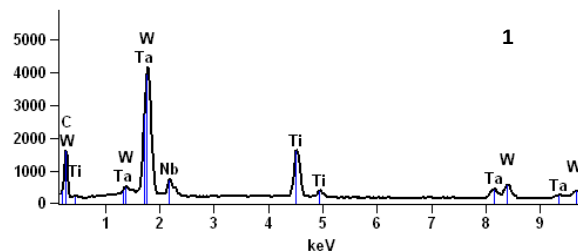
También se encontró que en los compuestos con igual tamaño de partícula de carburo pero diferentes contenido de Co (grado C y D), la contigüidad es menor para el compuesto con mayor contenido de Co (grado C) y el camino libre medio de Co para este compuesto es mayor en comparación con el compuesto grado D.

Tabla 4.2. Resultados de los parámetros microestructurales de los compuestos de WC-Co volumétricos.

Compuestos de WC-Co	% en peso Co	L^* (μm)	f_c	C	λ (μm)
Grado A	6	$1,27 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$
Grado B	6	$0,98 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$
Grado C	11	$1,59 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,02$
Grado D	9,5	$2,05 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$

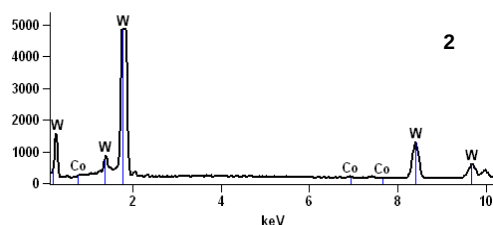


(a)



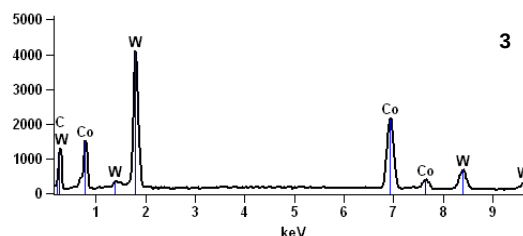
Elemento	% en peso
Ti K	16,67
Co K	0,36
Nb L	6,12
Ta L	28,63
W L	48,22
Total	100,00

(b)



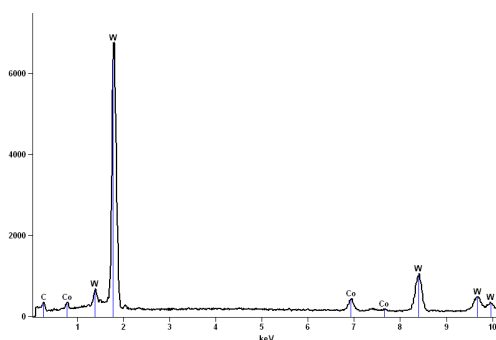
Elemento	% en peso
Co K	0,67
W L	99,33
Total	100,00

(c)



Elemento	% en peso
Co K	40,51
W L	59,49
Total	100,00

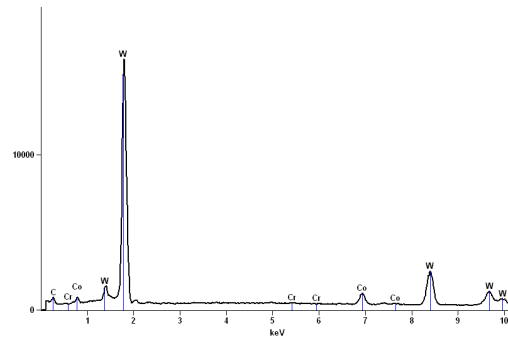
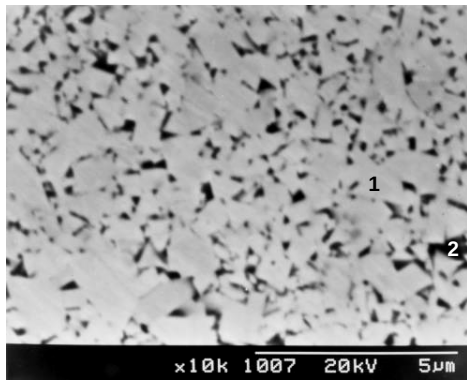
(d)



Elemento	% en peso
Co K	4,90
W L	95,10
Total	100,00

(e)

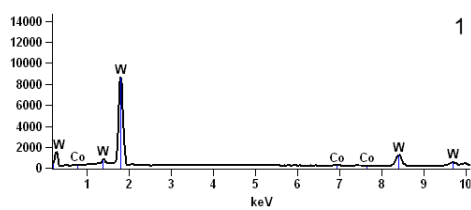
Figura 4.5. Micrografía del compuesto sinterizado Grado A (a) y sus respectivos microanálisis químicos por EDX en las fases denotada con números, (b) fase gris, (c) partícula de WC y (d) aglomerante de Co.



Elemento	% en peso
Cr K	0,25
Co K	5,61
W L	94,14
Total	100,00

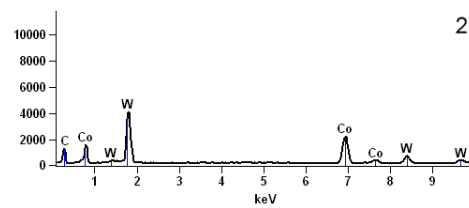
(a)

(b)



Elemento	% en peso
Co K	0,69
W L	99,31
Total	100,00

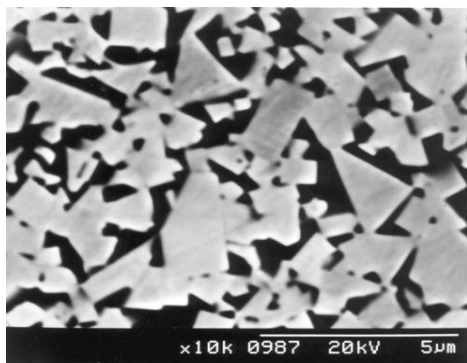
(c)



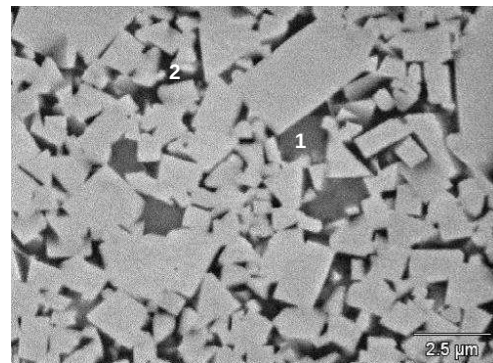
Elemento	% en peso
Co K	41,51
W L	58,49
Total	100,00

(d)

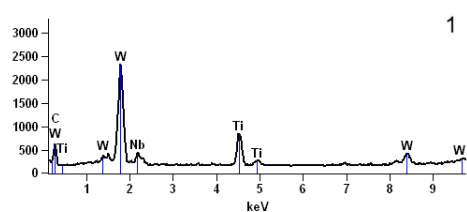
Figura 4.6. (a) Micrografía del compuesto sinterizado Grado B y sus respectivos microanálisis químicos por EDX en las fases denotada con números, (b) general, (c) partícula de WC y (d) aglomerante de Co.



(a)

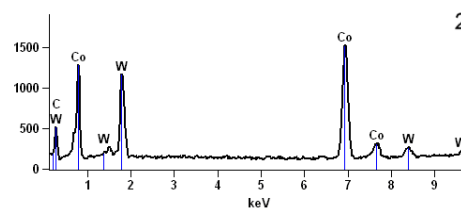


(b)



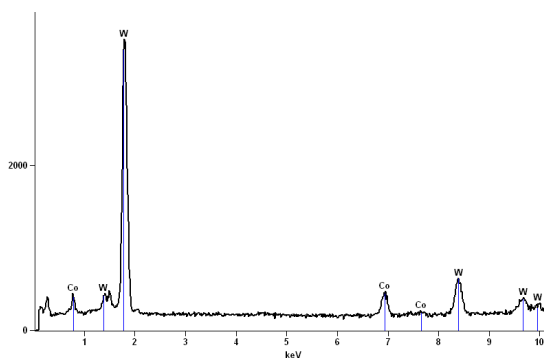
Elemento	% en peso
Ti K	15,17
Nb L	6,86
W L	77,97
Total	100,00

(c)



Elemento	% en peso
Co K	58,34
W L	41,66
Total	100,00

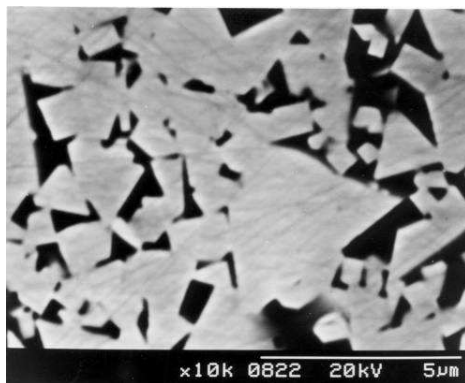
(d)



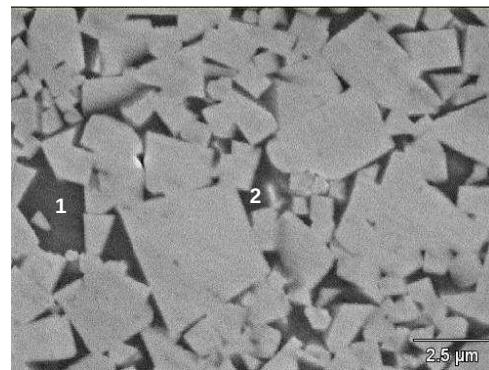
Elemento	% en peso
Co K	8,60
W L	91,40
Total	100,00

(e)

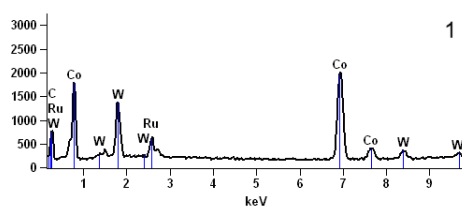
Figura 4.7. Micrografías del compuesto sinterizado Grado C: (a) modo de electrones retrodispersados y (b) modo de electrones secundarios, y sus respectivos microanálisis químicos por EDX: (c) fase gris correspondiente al aglomerante, (d) aglomerante de Co y (e) general.



(a)

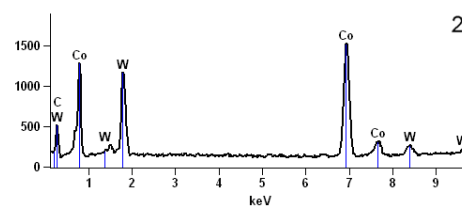


(b)



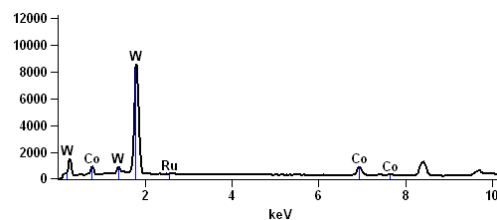
Elemento	% en peso
Co K	54,02
Ru L	7,75
W L	38,23
Total	100,00

(c)



Elemento	% en peso
Co K	52,34
W L	47,66
Total	100,00

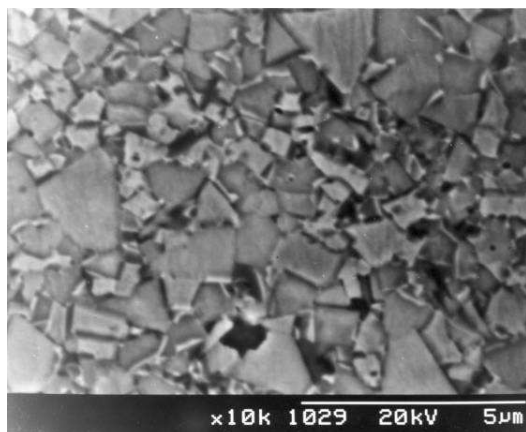
(d)



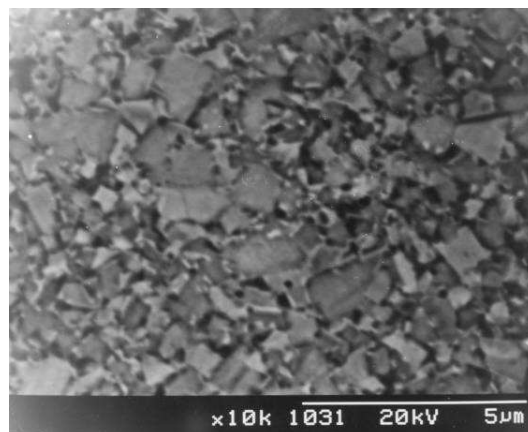
Elemento	% en peso
Co K	9,10
Ru L	1,24
W L	89,67
Total	100,00

(e)

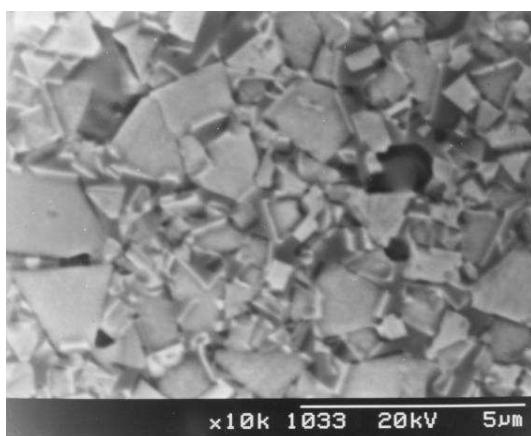
Figura 4.8. Micrografías del compuesto sinterizado Grado D: (a) modo de electrones retrodispersados y (b) modo de electrones secundarios, y sus respectivos microanálisis químicos por EDX: (c) fase gris (1) correspondiente al aglomerante, (d) aglomerante de Co (2) y (e) general.



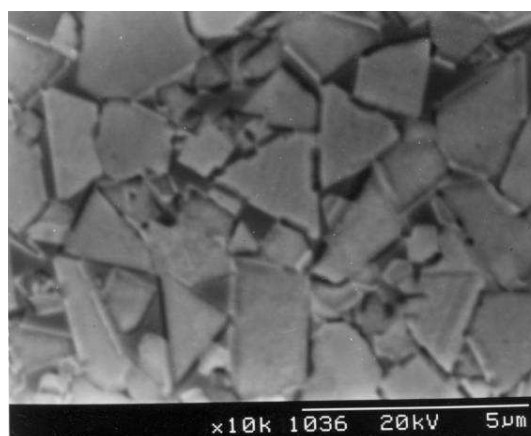
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.9. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones retrodispersados de los compuestos volumétricos a base de WC-Co atacados con el reactivo Murakami por 2 min. (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.

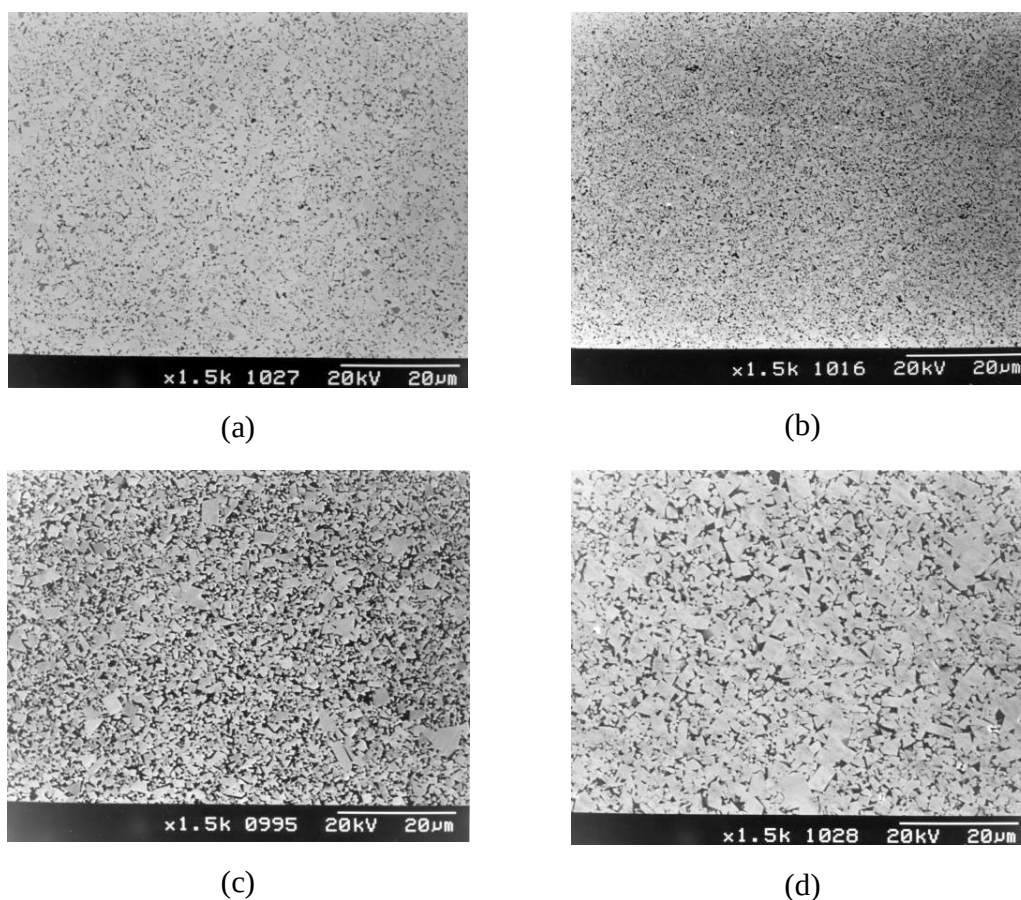


Figura 4.10. Micrografías por MEB a 1500X de los compuestos a base de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C y (d) Grado D.

4.1.3. Análisis de las fases por difracción de rayos X

La caracterización estructural de los compuestos volumétricos a base de WC-Co fue realizada mediante el análisis de los patrones de difracción de rayos X presentados en la Figura 4.11. En los compuestos de grados A, B, C y D se observó la presencia de la fase cristalina de WC mientras que la fase cristalina de Co únicamente se evidenció en el patrón de difracción de rayos X del compuesto de grado D, el cual presenta el mayor contenido de Co. Adicionalmente, en la Figura 4.11, se puede observar que en los compuestos de diferentes grados o composiciones químicas las orientaciones preferenciales de los planos cristalinos para la fase de WC fueron la (100) y la (101).

4.1.4. Resultados de la evaluación de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura.

A) Dureza y Módulo de Elasticidad

Las curvas de dureza instrumentada (Figura 4.12) y módulo de elasticidad (Figura 4.13) en función de la carga aplicada se obtuvieron a partir de los ensayos de indentación instrumentados tipo Berkovich, en la modalidad de medición continua de la rigidez, para una carga máxima de indentación aplicada de 9,8 N. En las curvas de dureza instrumentada en función de la carga aplicada se puede observar que, a partir de aproximadamente 2N, se obtiene una dispersión en los valores de dureza muy baja. También, se evidencia que el compuesto grado B presenta los mayores valores de dureza en comparación con los otros grados comerciales seguido del compuesto grado A. Luego, se observa que los materiales sinterizados grado C y D con mayores contenidos de cobalto presentan valores similares de dureza en función de la carga.

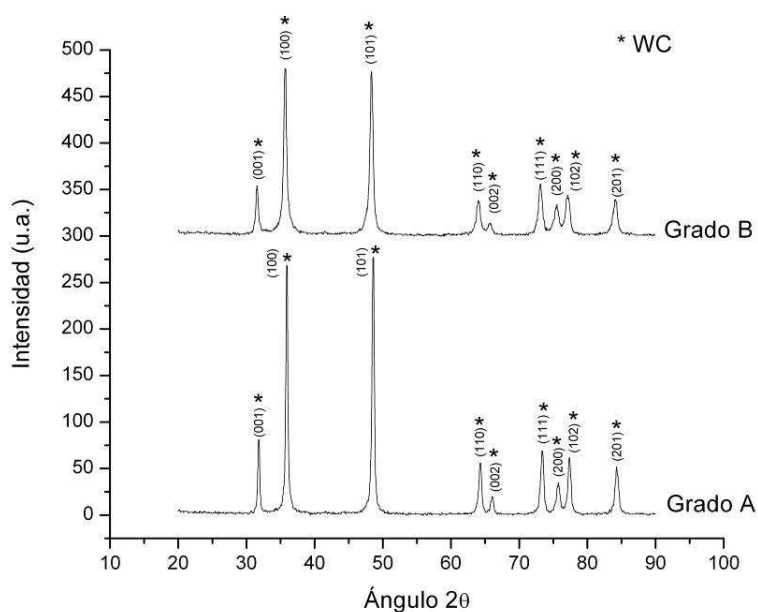
Los valores de dureza instrumentada a carga máxima Berkovich (H_{IT}^B) se presentan en la Tabla 4.3, en donde se observa que los compuestos (grado A y B), de menor contenido de cobalto, presentan los mayores valores de dureza en comparación con los compuestos de grado C y D. Esta tendencia es similar a la obtenida con los valores de dureza convencional Vickers obtenidos a una carga de 9,8N. Adicionalmente, los resultados de la evaluación de dureza en los compuestos a base de WC-Co evidenciaron que la dureza instrumentada Berkovich a carga máxima es superior, entre 7 y 11%, a la dureza convencional Vickers. Los resultados permitieron la obtención de los valores de la relación h_f/h_{max} de modo de establecer la presencia del fenómeno de apilamiento “piling-up”.

En relación a los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad de los compuestos volumétricos, en la Figura 4.13 se presenta la variabilidad del mismo en función de la carga, en ésta se puede observar que el módulo de elasticidad disminuye a medida que incrementa la carga hasta aproximadamente 5N, luego los valores de esta propiedad permanecen constantes hasta la carga máxima. Igualmente, se obtuvieron los valores del módulo de elasticidad independiente de la carga (Tabla 4.3), determinados mediante el método de Oliver y Pharr (1992, 2004). De esta forma, se encontró que el compuesto grado B presenta el mayor valor de módulo de elasticidad, seguido de los compuestos grado D, grado C y grado A.

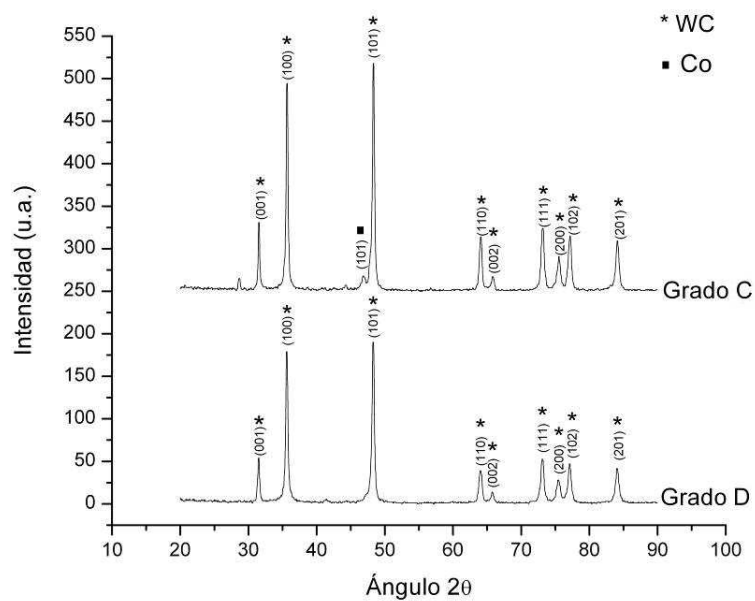
Tabla 4.3. Resultados de los ensayos convencionales de dureza Vickers (HV) y ensayos instrumentados tipo Berkovich: dureza (H_{IT}^B) y módulo de elasticidad (E^B) para una carga de indentación aplicada de 9,8 N, de los compuestos volumétricos.

Compuestos de WC-Co	h_f/h_{max}	HV (GPa)	H_{IT}^B (GPa)	E^B , Berkovich (GPa)	H_{IT}^B/E^B
Grado A	0,70	$15,9 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,2$	453 ± 18	0,038
Grado B	0,69	$17,5 \pm 0,3$	$19,5 \pm 0,5$	587 ± 9	0,033
Grado C	0,74	$12,8 \pm 0,1$	$14,3 \pm 0,1$	494 ± 4	0,029
Grado D	0,76	$13,0 \pm 0,2$	$14,4 \pm 0,3$	533 ± 12	0,027

Falta desviación de h_f/h_{max}



(a)



(b)

Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos X de los compuestos volumétricos a base de WC-Co: (a) Grado A y B, (b) Grado C y D.

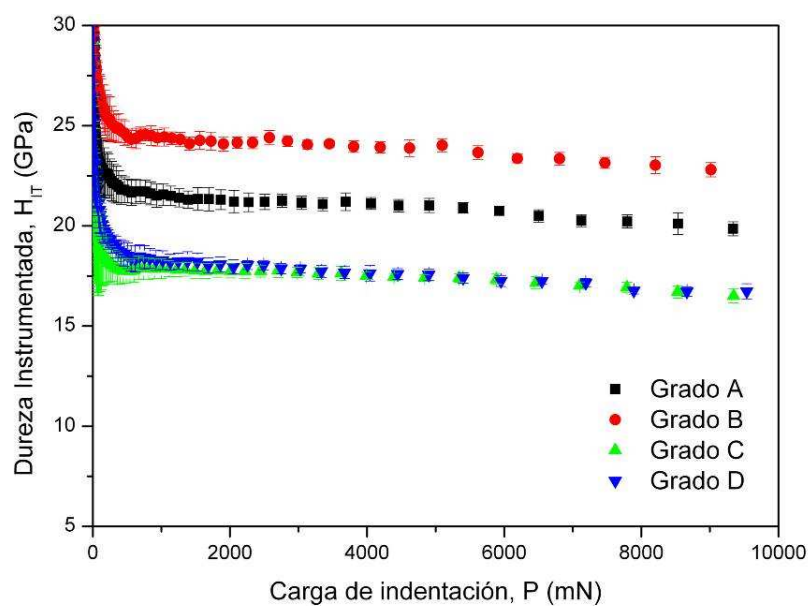


Figura 4.12. Dureza instrumentada en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie de las muestras sinterizadas grado A, B, C y D.

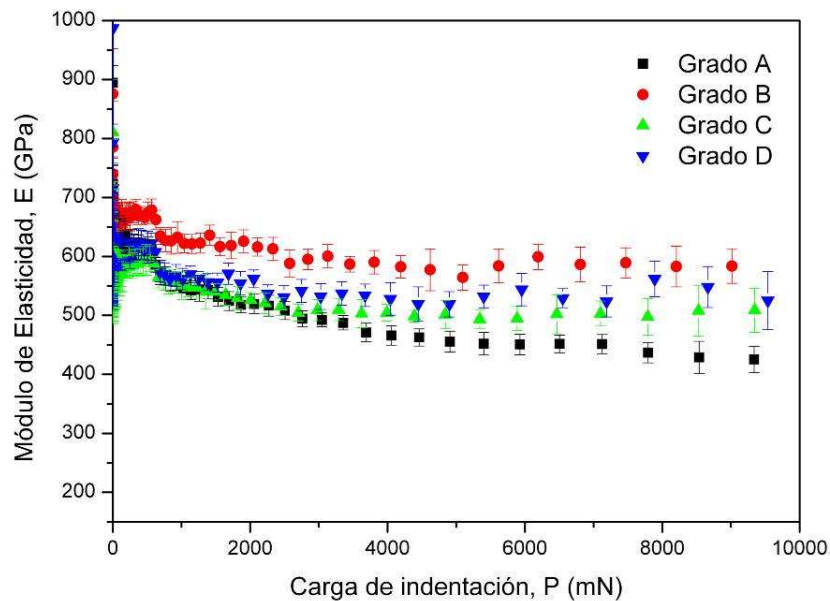


Figura 4.13. Módulo de elasticidad en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie de las muestras sinterizadas grado A, B, C y D.

B) Tenacidad de fractura mediante indentación

Para la determinación de la tenacidad de fractura se realizaron indentaciones convencionales Vickers en un amplio intervalo de cargas, las cuales han sido detalladas en el procedimiento experimental de este trabajo. Las micrografías por microscopía óptica correspondientes a las huellas de indentación para las cargas de 490 N y 1225 N, se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15, respectivamente.

La determinación de la morfología de las grietas fue realizada a través del análisis de los datos obtenidos de los ensayos de indentación [Lube 2001]. Las gráficas de la mitad de la diagonal de la huella de indentación *versus* la carga en escala logarítmica, correspondientes a la Ley de Meyer [Meyer 1908], para cada compuesto volumétrico se presentan en las Figuras 4.16 y 4.17. En éstas se pueden observar que los valores de las pendientes corresponden al exponente de Meyer (n) y, a partir de este valor, se obtuvieron los valores de los exponentes f y g (Tabla 4.4), definidos en las ecuaciones 3.15 y 3.16, para el modo de agrietamiento tipo Palmqvist o mediana-radial, respectivamente. Los exponentes f y g , necesarios para la estimación de la morfología de las grietas originadas por los ensayos de tenacidad de indentación, fueron comparados con las pendientes de las curvas $\ln(l/a)$ y $\ln(c/a)$, respectivamente, *versus* $\ln P$, las cuales se muestran en las Figuras 4.18-4.21. Los resultados

mostraron que los compuestos de grado A, C y D presentaron una morfología de grietas tipo mediana-radial y, por otra parte, el compuesto de grado B presentó una morfología de grietas tipo Palmqvist.

Tabla 4.4. Resultados de los exponentes n , f y g para los ensayos de indentación en el intervalo de cargas de 49 a 1225 N, de los compuestos de WC-Co.

Compuesto	n	f	g
Grado A	0,40	0,80	0,27
Grado B	0,51	0,47	0,16
Grado C	0,51	0,47	0,16
Grado D	0,51	0,47	0,16

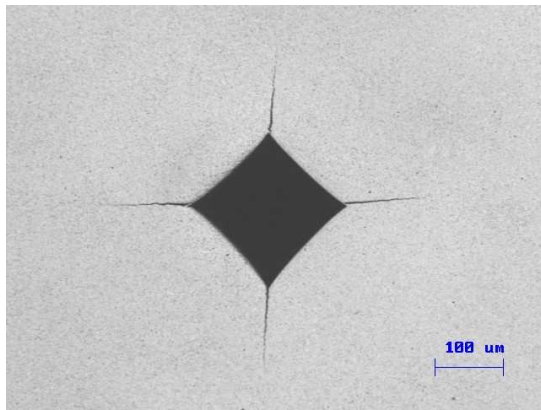
Posteriormente, los valores de la tenacidad de fractura de los compuestos volumétricos de WC-Co se obtuvieron a partir de los valores de las pendientes de los gráficos mostrados en las Figuras 4.22-4.25. Los resultados obtenidos para la tenacidad de fractura (K_{IC}) se presentan en la Tabla 4.5. En esta tabla se puede observar que en los tres modelos utilizados para una morfología de grietas tipo mediana-radial, Evans y Charles (1976), Lawn *et al.* (1976) y Antis *et al.* (1981), la tenacidad de fractura determinada presentan valores similares para cada compuesto. De igual forma, los resultados de la tenacidad de fractura Palmqvist en el compuesto grado B presentaron valores similares a través de los dos modelos utilizados.

Además, se determinó que los valores obtenidos de tenacidad de fractura para los compuestos de mayor contenido de Co (Grado C y D) fueron mayores en comparación con los compuestos de menor contenido de Co (Grado A y B).

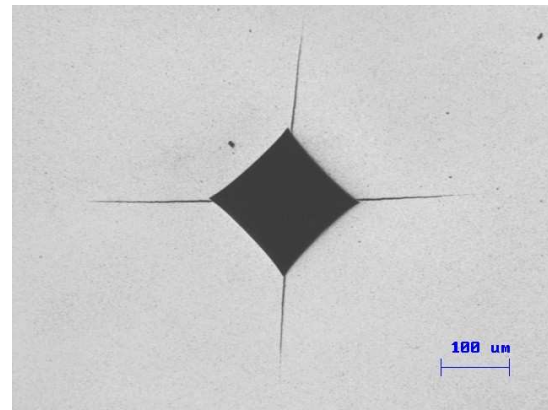
En los modelos de erosión se utilizarán los resultados obtenidos a partir del modelo de Evans y Charles (1976) para los compuestos que presentan una morfología de grietas tipo mediana-radial y del modelo de Shetty *et al.* (1985) para el compuesto grado B cuya morfología de grietas es de tipo Palmqvist.

Tabla 4.5. Resultados de la tenacidad de fractura para las muestras a base de WC-Co sinterizadas.

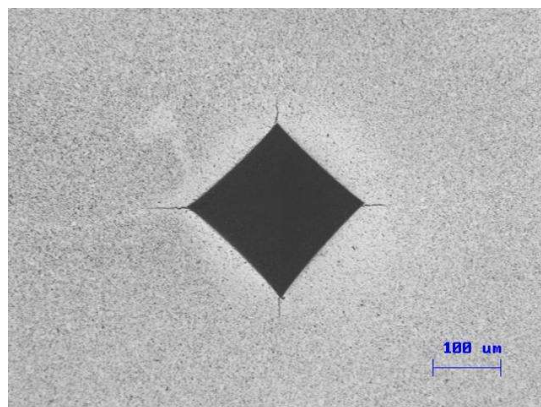
Compuestos de WC-Co	Tenacidad de Fractura ($\text{MPa m}^{1/2}$)				
	Mediana-Radial			Palmqvist	
	Evans y Charles (1976)	Lawn <i>et al.</i> (1980)	Antis <i>et al.</i> (1981)	Niihara <i>et al.</i> (1982)	Shetty <i>et al.</i> (1985)
Grado A	$8,7 \pm 0,7$	$8,1 \pm 1,3$	$9,3 \pm 0,9$	-	-
Grado B	-	-	-	$11,7 \pm 0,8$	$10,4 \pm 0,7$
Grado C	$15,1 \pm 1,2$	$15,3 \pm 0,9$	$17,5 \pm 1,2$	-	-
Grado D	$16,3 \pm 1,3$	$17,0 \pm 0,8$	$19,5 \pm 1,1$	-	-



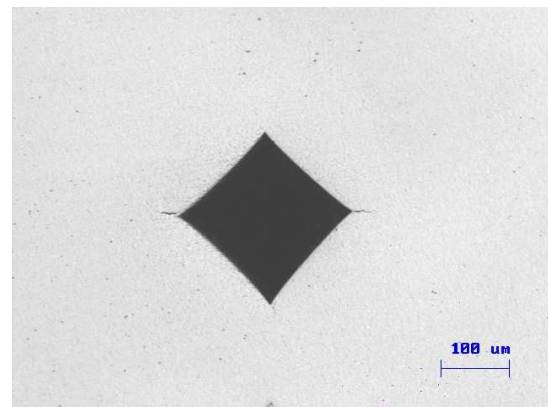
(a)



(b)

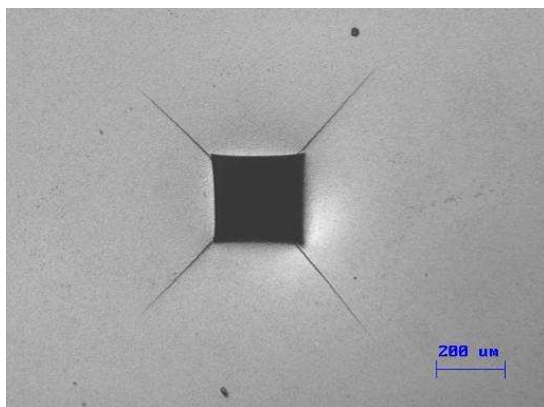


(c)

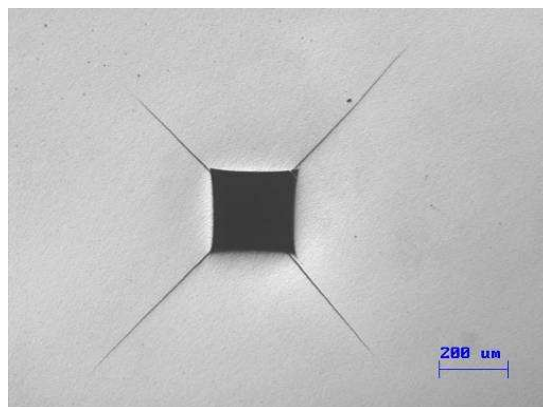


(d)

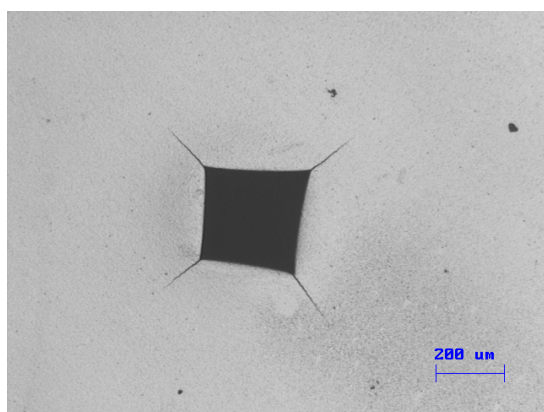
Figura 4.14. Micrografías de las huellas de indentación Vickers a una carga de 490N, por Microscopía óptica a 100 X, de los compuestos de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.



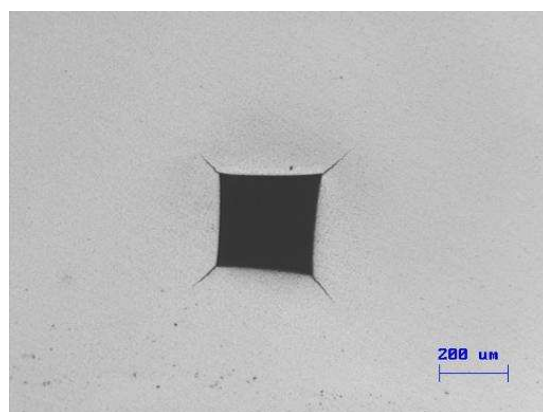
(a)



(b)

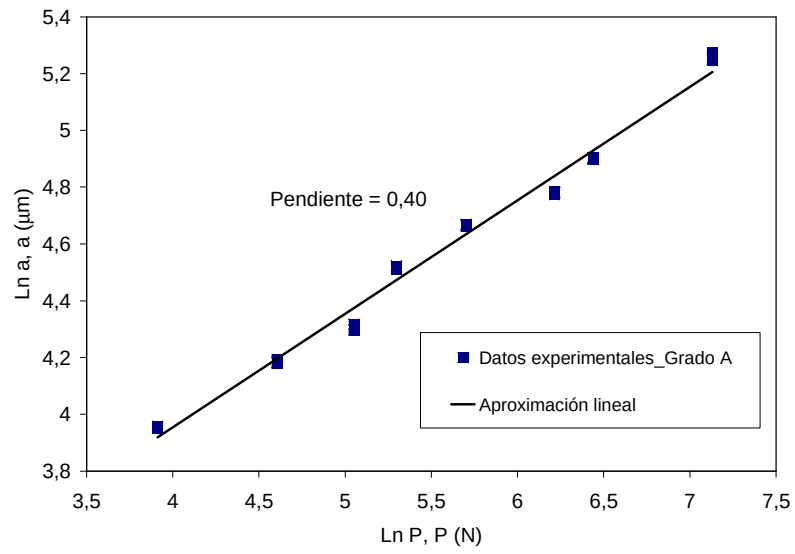


(c)

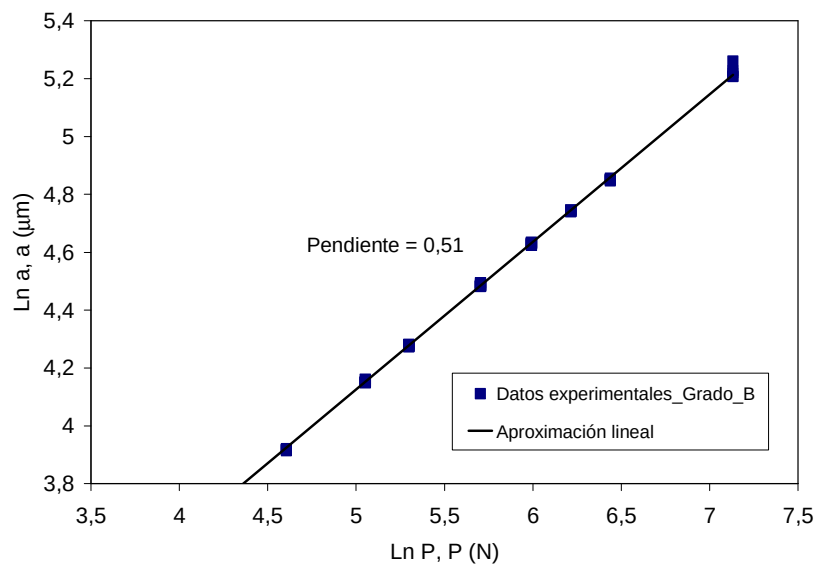


(d)

Figura 4.15. Micrografías de las huellas de indentación Vickers a una carga de 1225 N, por Microscopía óptica a 50X, de los compuestos de WC-Co sinterizados, (a) Grado A, (b) Grado B, (c) Grado C, (d) Grado D.

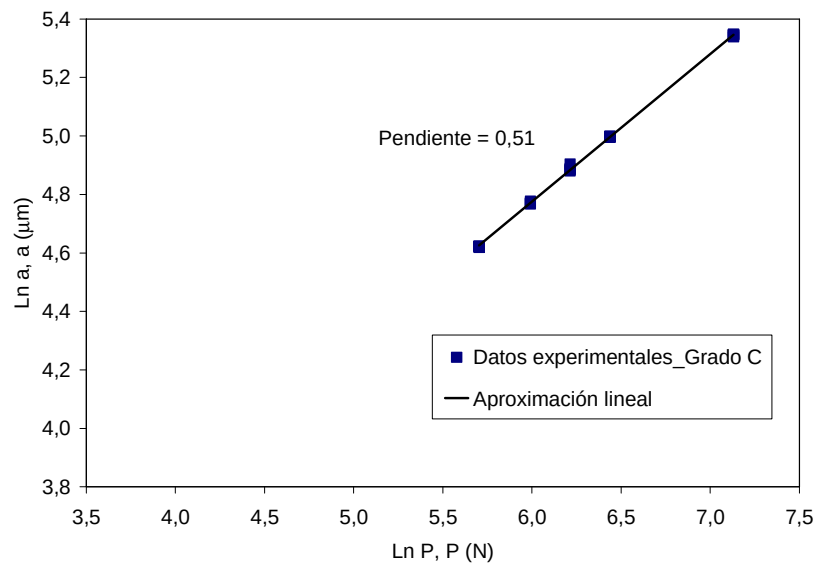


(a)

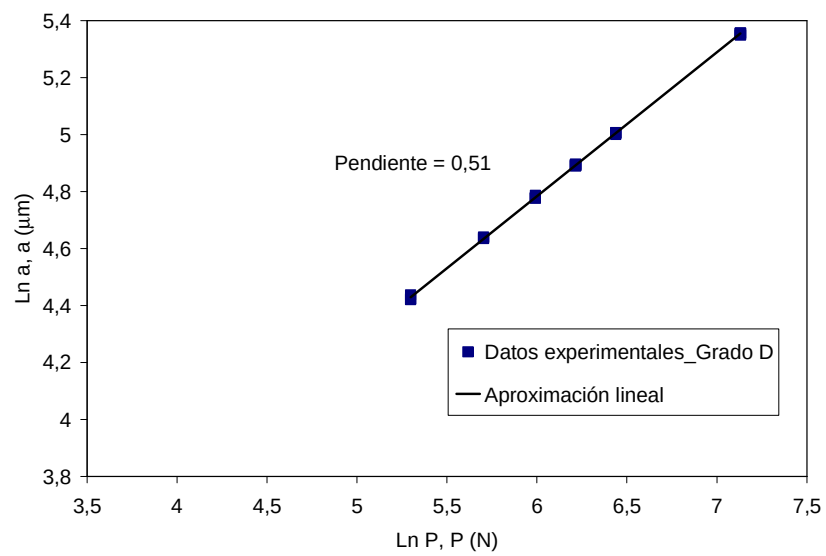


(b)

Figura 4.16. Gráficos correspondientes a la Ley de Meyer para los compuestos sinterizados de Grado A (a) y Grado B (b).

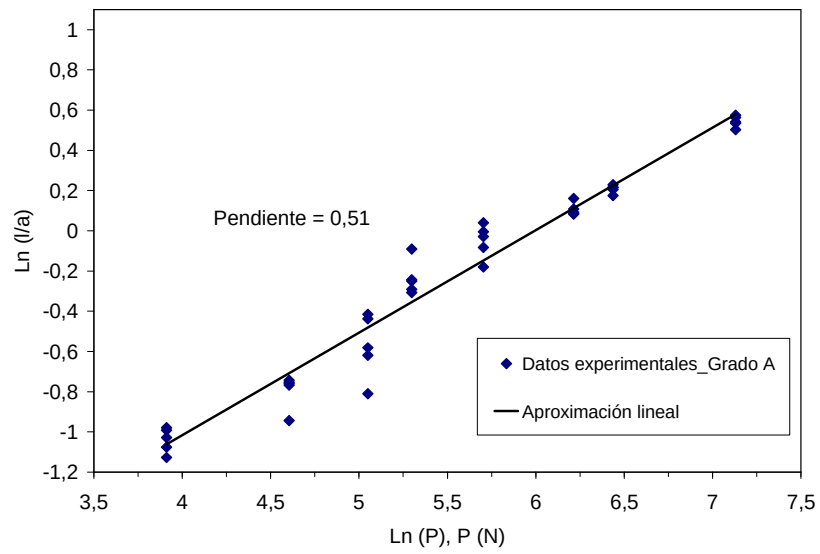


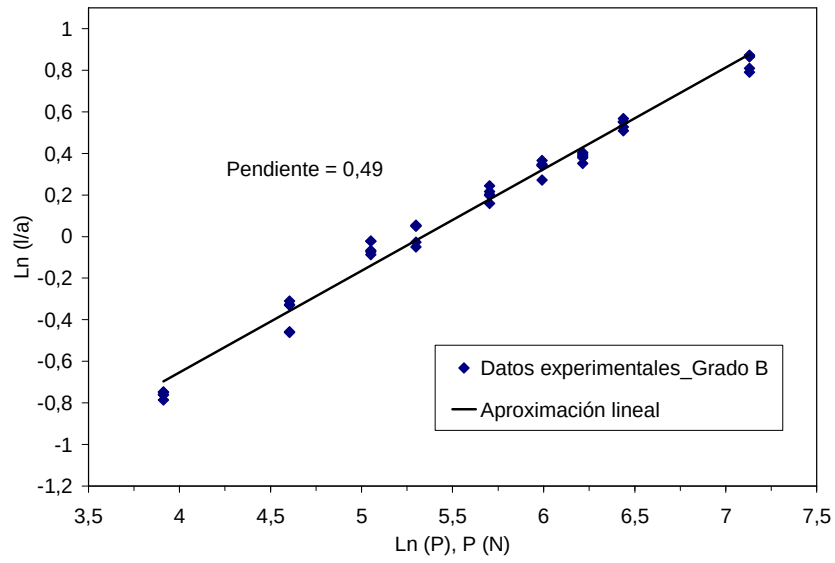
(a)



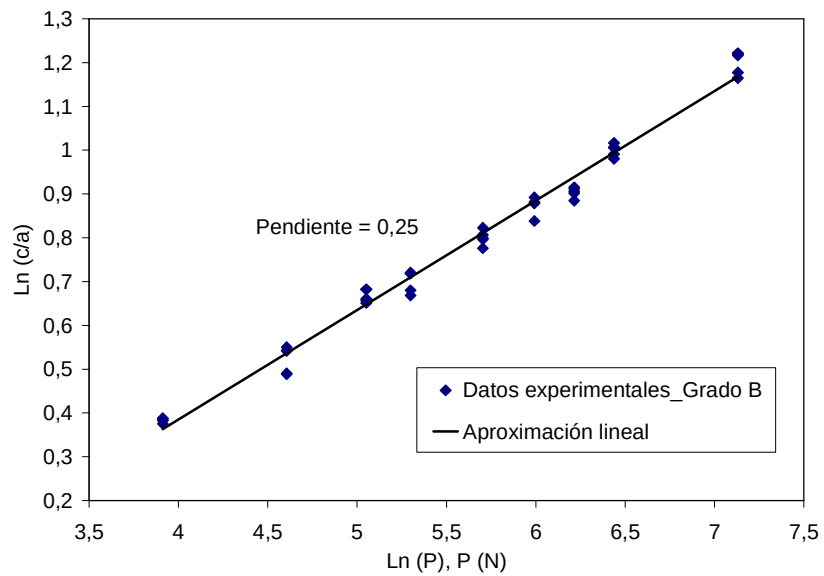
(b)

Figura 4.17. Gráficos correspondientes a la Ley de Meyer para los compuestos sinterizados de Grado C (a) y Grado D (b).



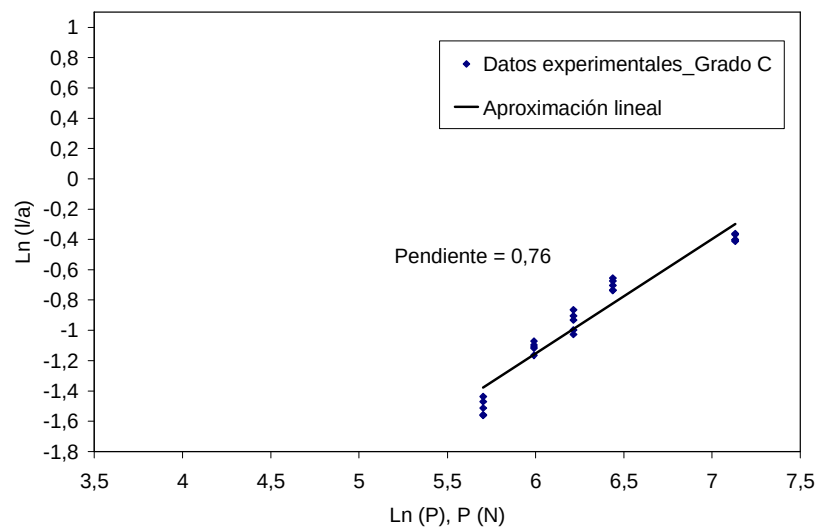


(a)

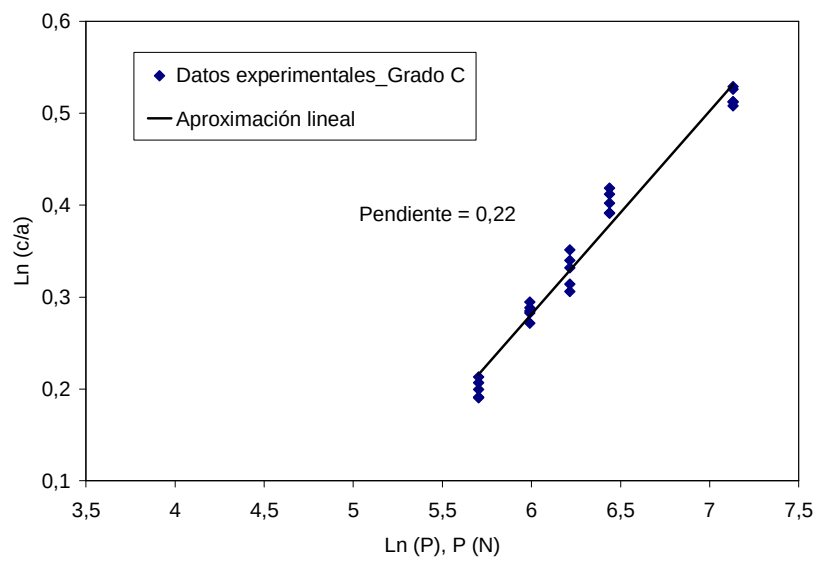


(b)

Figura 4.19. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado B, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.

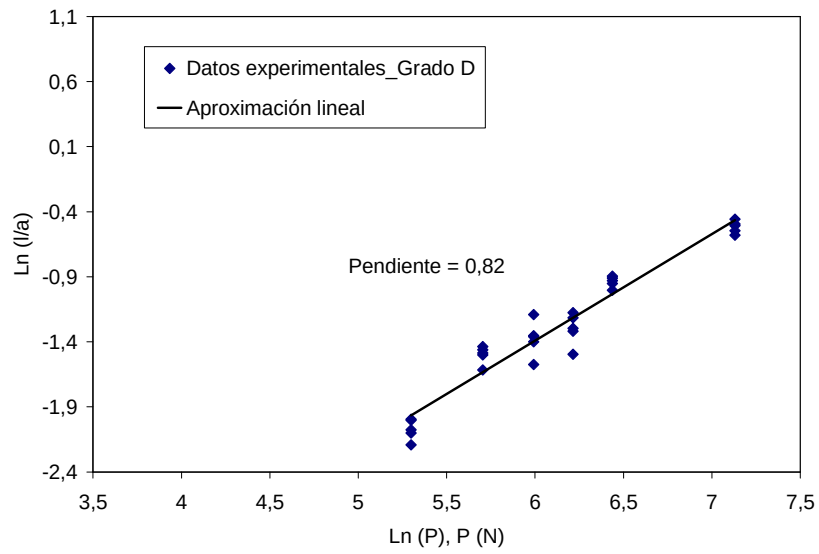


(a)

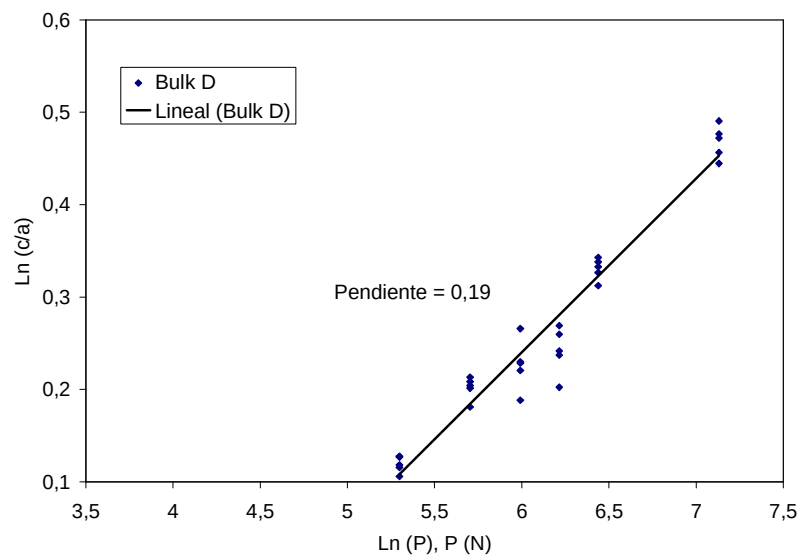


(b)

Figura 4.20. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado C, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.



(a)



(b)

Figura 4.21. Gráficos correspondientes a la razón de la longitud de las grietas y la mitad de la diagonal de la indentación en función de la carga, para el compuesto Grado D, considerando: (a) grietas tipo Palmqvist y (b) grietas tipo mediana-radial.

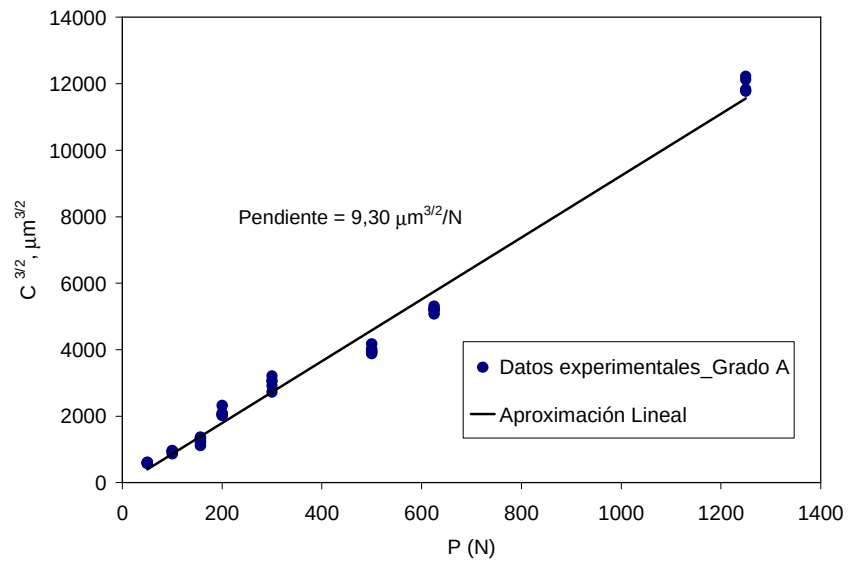


Figura 4.22. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado A.

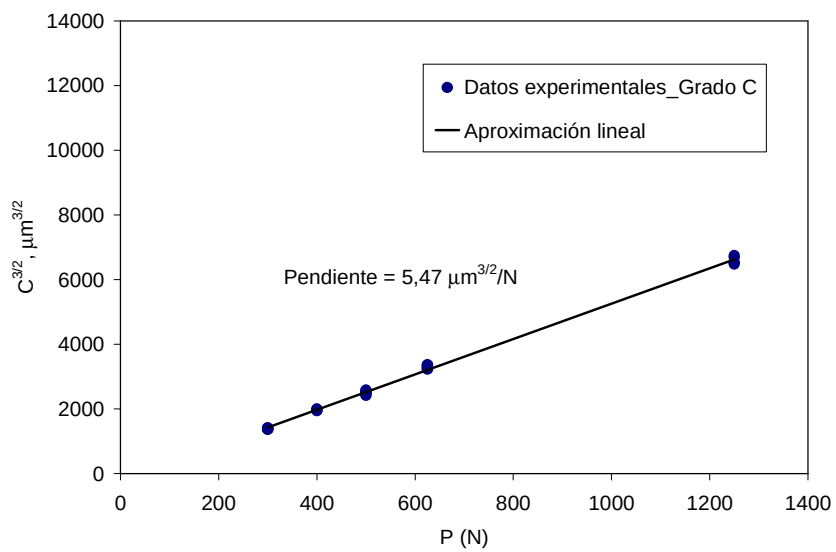


Figura 4.23. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado C.

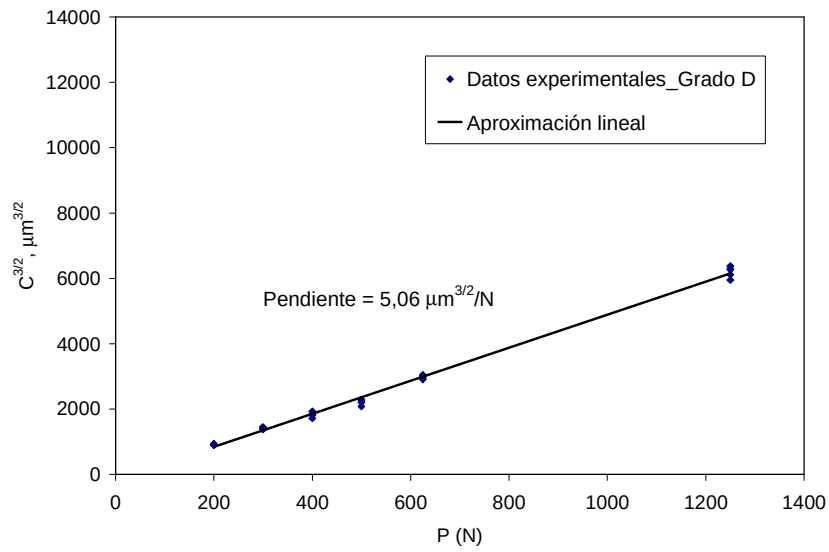


Figura 4.24. Gráfico correspondiente a la relación $C^{3/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado D.

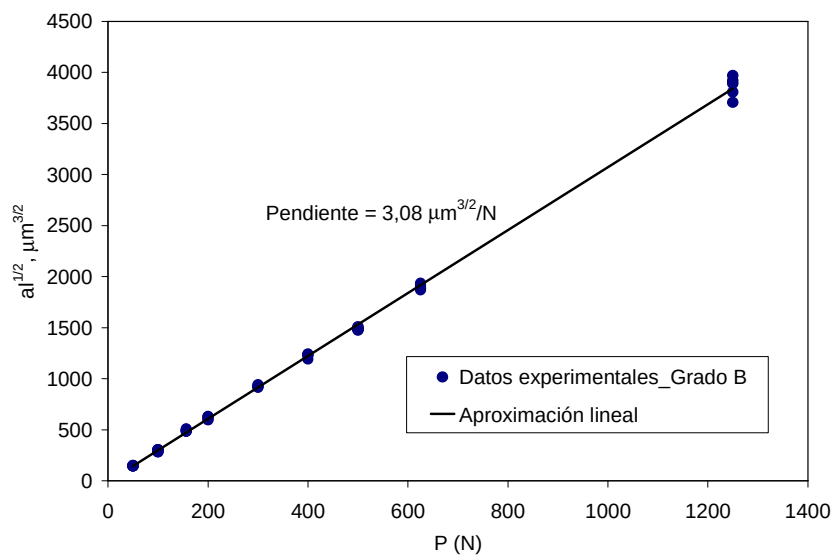


Figura 4.25. Gráfico correspondiente a la relación $al^{1/2}$ en función de la carga de indentación para el compuesto sinterizado de Grado B.

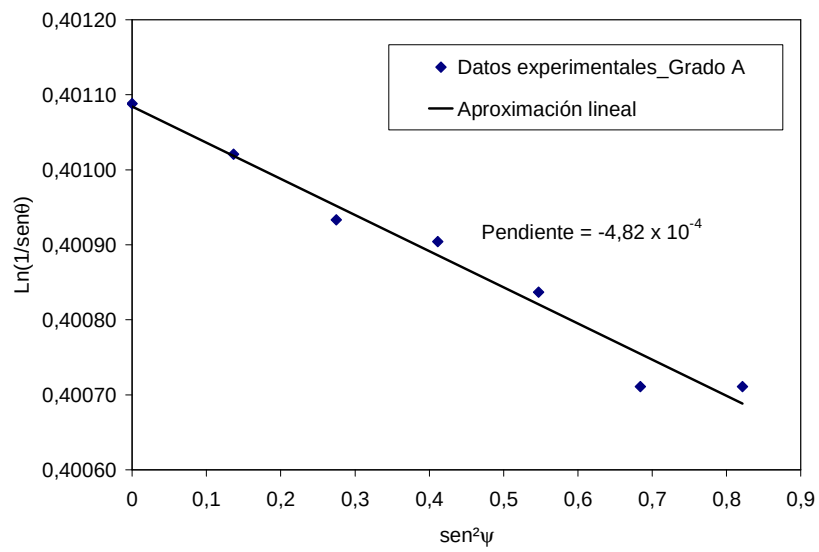
4.1.5. Resultados de la evaluación de los esfuerzos residuales mediante la técnica de difracción de rayos X.

Los esfuerzos residuales de los compuestos sinterizados fueron calculados a partir de las deformaciones, utilizando las constantes elásticas respectivas S_1 y $\frac{1}{2}S_2$, para la difracción en el plano (201) para el ángulo $2\theta \sim 84,1^\circ$ de la fase WC, determinadas a través de la aproximación promedio de Hill [Hauk 1997, Noyan 1987], empleando las constantes de rigidez del WC hexagonal [Lee y Gilmore 1982]. Los valores obtenidos para las constantes elásticas son los siguientes: $S_1 = -0,343 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ y $\frac{1}{2}S_2 = 1,817 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$.

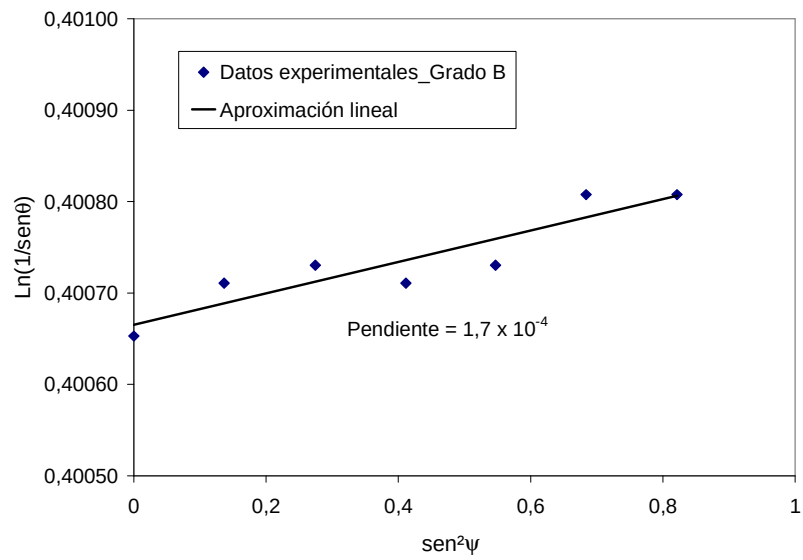
Los resultados del análisis de los esfuerzos residuales en la superficie, determinados por difracción de rayos X, indican una dependencia lineal de $d_{\psi\psi}$ versus $\sin^2\psi$, tal como se puede observar en las Figuras 4.26 y 4.27. Estos resultados muestran que hay una distribución homogénea de esfuerzo-deformación dentro del área irradiada lo que justifica el uso del análisis clásico del $\sin^2\psi$. Adicionalmente, se encontró que no hubo una diferencia significativa entre los valores de las posiciones de los ángulos de Bragg para $\psi > 0$ y $\psi < 0$, por lo tanto, se puede decir que las componentes del esfuerzo de corte fueron despreciables. Además, se asumió que los compuestos están bajo condiciones de esfuerzos biaxiales en donde $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ y $\sigma_{33} = 0$, ya que la profundidad de penetración de los rayos X (para una radiación de Cu) en el WC es de $\sim 2 \mu\text{m}$ [Hegeman *et al.* 2001]. La precisión de los resultados obtenidos está en el orden de aproximadamente 50 MPa.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de los esfuerzos residuales en la fase de WC (σ_{WC}), obtenidos en la superficie de los compuestos de WC-Co (grado A, B, C y D) mediante la técnica experimental de determinación de esfuerzos por DRX. Adicionalmente, los esfuerzos residuales en la fase de Co fueron determinados utilizando la relación de balance de fuerza [Mari *et al.* 1996], en donde $(1-f_c)\sigma_{Co} + f_c\sigma_{WC} = 0$.

Los resultados muestran que en los compuestos grado A, C y D los esfuerzos residuales en la fase de WC son de tipo compresivo, mientras que en la fase de Co son de tensión, encontrándose que los compuestos grado A y D presentan valores similares de esfuerzos residuales y el compuesto grado C obtuvo el mayor valor de esfuerzos residuales de tipo compresivo. Por el contrario, en el compuesto grado B se obtuvo un valor de esfuerzos residuales en el WC de tensión de aproximadamente 94 MPa, y en la fase de Co de compresión de aproximadamente -577 MPa.

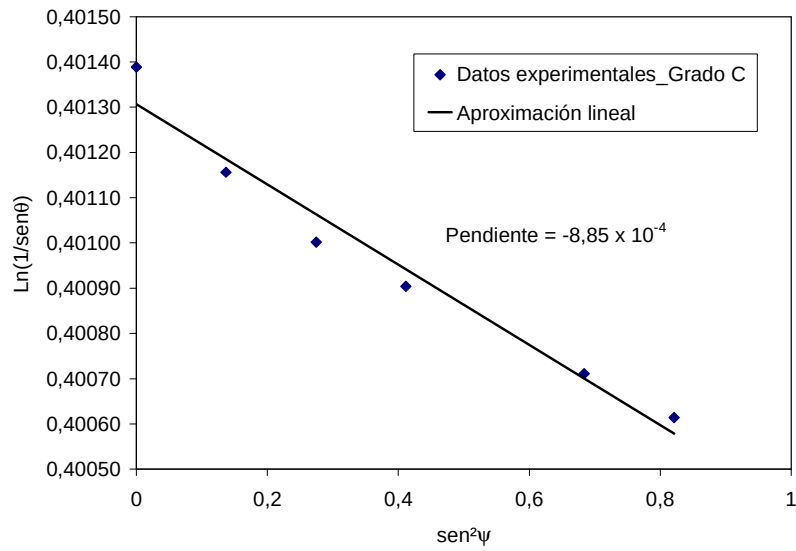


(a)

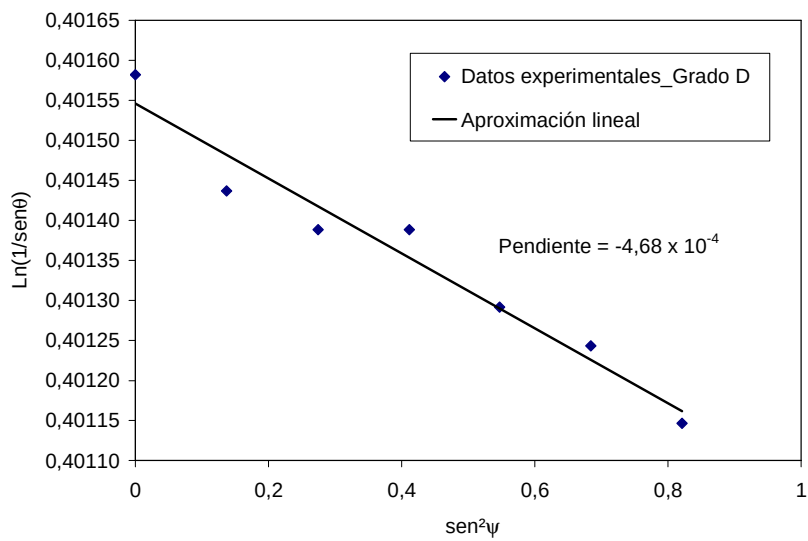


(b)

Figura 4.26. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los compuestos sinterizados: (a) Grado A y (b) Grado B.



(a)



(b)

Figura 4.27. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\sin^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los compuestos sinterizados: (a) Grado C y (b) Grado D.

Tabla 4.6. Resultados de los esfuerzos residuales en las fases de WC y Co de los compuestos de WC-Co determinados por la técnica de difracción de rayos X.

Compuesto	% peso Co	σ_{WC} (MPa)	σ_{Co} (MPa)
Grado A	6	-264	1289
Grado B	6	94	-577
Grado C	11	-487	1386
Grado D	9,5	-258	1032

4.1.6. Resultados de la evaluación del comportamiento a la erosión por partículas sólidas.

El comportamiento frente al desgaste erosivo de los materiales a base de WC-Co fue evaluado a través de la determinación de la tasa de erosión de estado estacionario para dos ángulos de impacto 30° y 90°. La velocidad de impacto de las partículas abrasivas fue de aproximadamente 84 m.s⁻¹, obtenida a través del modelo de Ninham y Hutchings (1983). La morfología de las partículas abrasivas de SiC utilizadas es de tipo angular, tal como se muestra en la Figura 4.28.

Los resultados de la pérdida de masa en función del tiempo para los compuestos a base de WC-Co se presentan en la Figuras 4.29 y 4.30. En estas figuras, se puede observar que los datos experimentales siguen una tendencia lineal, lo cual indica la obtención de un estado estacionario. Asimismo, en estos gráficos se observa que para los ensayos a un ángulo de impacto de 90° la pendiente de la recta obtenida mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados es mayor que a 30°. Esta pendiente corresponde a la tasa de erosión de estado estacionario lo que indica que a 90° la tasa de erosión es mayor que la correspondiente a los ensayos realizados empleando un ángulo de impacto de 30°. En la Tabla 4.7 se presentan estos resultados para los compuestos a base de WC-Co. Adicionalmente, en la Tabla 4.8 se muestran los resultados para la tasa de erosión promedio, obtenidos a partir de la tasa de erosión de estado estacionario. Los resultados, para los dos ángulos de impacto ensayados, tanto de la tasa de erosión de estado estacionario como de la tasa de erosión promedio muestran que el compuesto grado B presenta la menor tasa de erosión promedio, seguido por los compuestos grado A, D y C.

Asimismo, el comportamiento frente al desgaste de los compuestos volumétricos a base de WC-Co también ha sido caracterizado en términos de su resistencia al desgaste, la cual se define como el recíproco de la tasa de erosión promedio. Este parámetro indica el tiempo de vida relativo del material

sometido a erosión. De igual forma, en la Tabla 4.8 se observa que la resistencia al desgaste erosivo por partículas pequeñas de los compuestos volumétricos en orden decreciente es de la siguiente manera: grado B > grado A > grado D > grado C.

Las micrografías correspondientes a las huellas de erosión, se presentan en las Figuras 4.31-4.38, para las dos condiciones de ángulo de impacto 30° y 90°. En los compuestos de 6% en peso de Co (grado A y B) se observa que para un ángulo de impacto de 30° (Figuras 4.31b y 4.33b), la morfología superficial de la huella indica la presencia de surcos y huecos como producto del levantamiento y extracción de las partículas de WC, durante el impacto. Para estos mismos compuestos, a un ángulo de 90° (Figuras 4.32b y 4.34b), se observan cráteres y partículas de WC fracturadas. Asimismo, para los compuestos de mayor contenido de Co (grado C y D) (Figuras 4.35b y 4.37b y Figuras 4.36b y 4.38b) para los dos ángulos de impacto, respectivamente los fenómenos observados son similares a los compuestos con menor % de Co, pero muchos mas pronunciados.

Tabla 4.7. Resultados de la tasa de erosión de estado estacionario de los compuestos volumétricos a base de WC-Co.

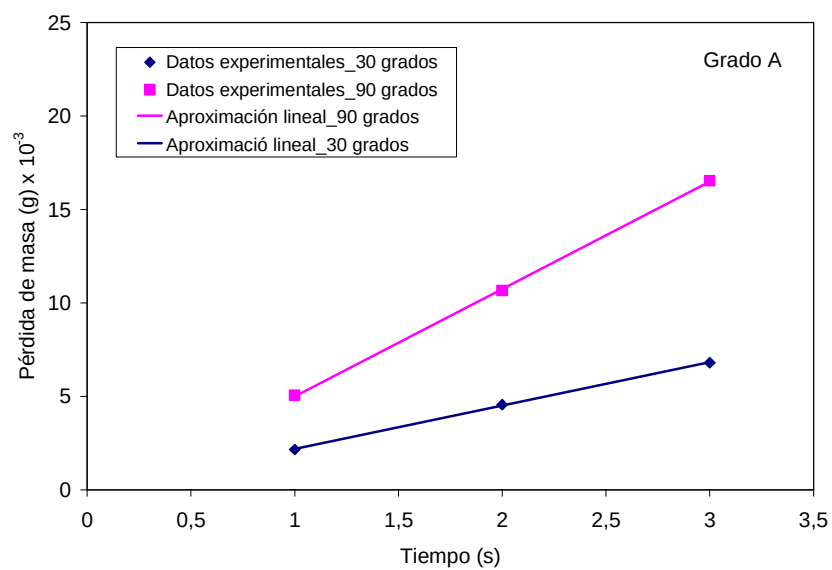
		Tasa de erosión de estado estacionario [g/min] x 10 ⁻³	
		Ángulo de impacto	
Compuesto	% peso Co	30°	90°
Grado A	6	2,32 ± 0,04	5,74 ± 0,08
Grado B	6	1,95 ± 0,06	3,93 ± 0,13
Grado C	11	3,03 ± 0,07	6,45 ± 0,17
Grado D	9,5	2,85 ± 0,09	6,00 ± 0,12

Tabla 4.8. Resultados de la tasa de erosión promedio y la resistencia a la erosión de los compuestos volumétricos a base de WC-Co.

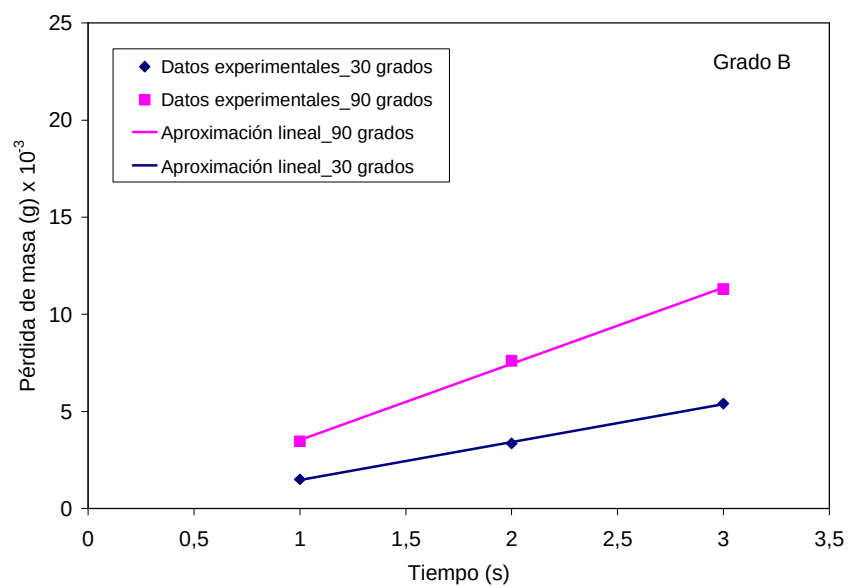
		Tasa de erosión promedio [mm ³ /g]		Resistencia a la erosión [g/mm ³]	
		Ángulo de impacto			
Compuesto	% peso Co	30°	90°	30°	90°
Grado A	6	0,077 ± 0,001	0,191 ± 0,003	12,90 ± 0,22	5,23 ± 0,07
Grado B	6	0,065 ± 0,002	0,131 ± 0,004	15,38 ± 0,46	7,64 ± 0,25
Grado C	11	0,104 ± 0,002	0,221 ± 0,006	9,65 ± 0,22	4,53 ± 0,12
Grado D	9,5	0,098 ± 0,003	0,205 ± 0,004	10,25 ± 0,31	4,87 ± 0,10



Figura 4.28. Morfología de las partículas abrasivas de SiC.

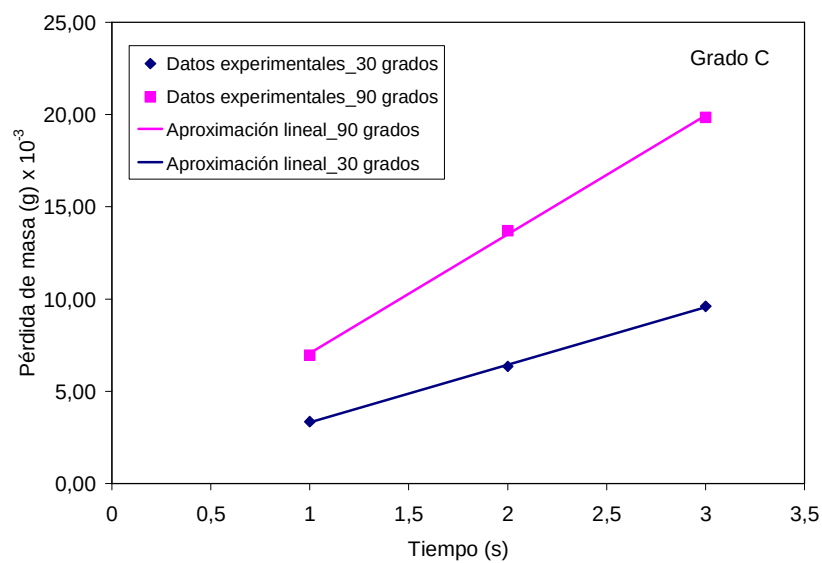


(a)

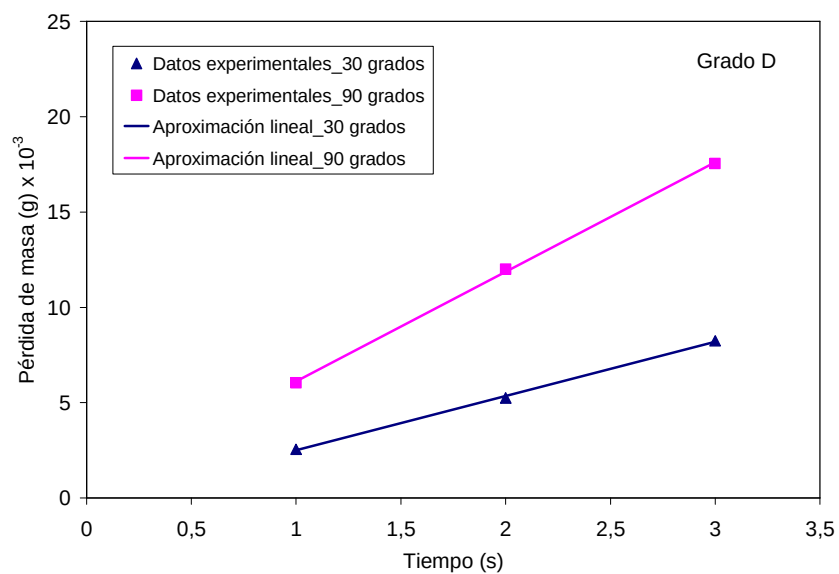


(b)

Figura 4.29. Gráficos correspondientes a la pérdida de masa en función del tiempo para los compuestos sinterizados: (a) Grado A y (b) Grado B.



(a)



(b)

Figura 4.30. Gráficos correspondientes a la pérdida de masa en función del tiempo para los compuestos sinterizados: (a) Grado C y (b) Grado D.

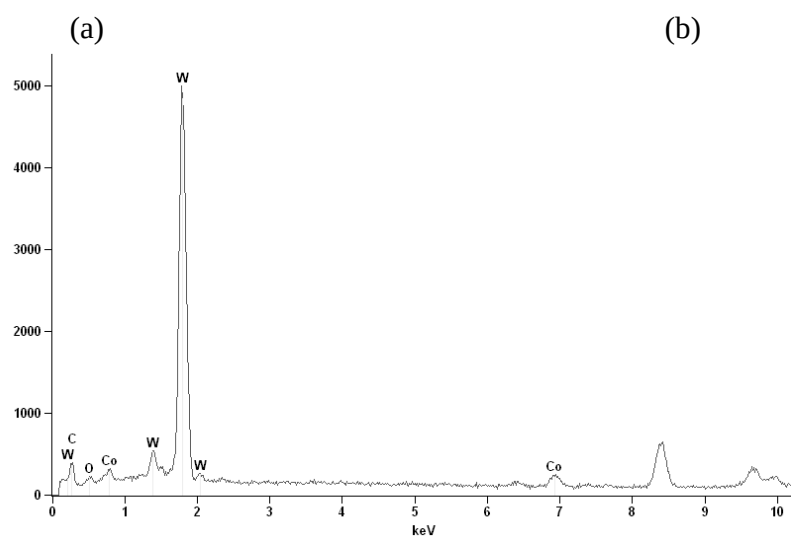
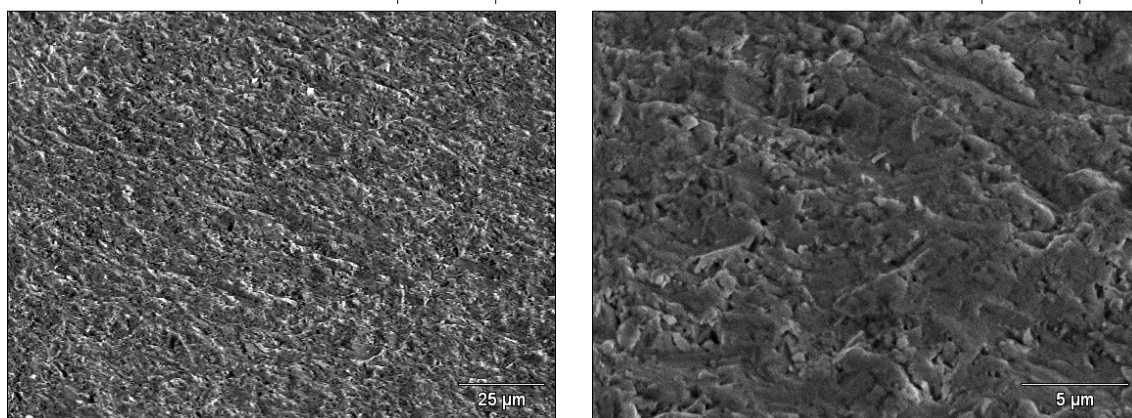


Figura 4.31. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado A, para un ángulo de impacto de 30° , (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.

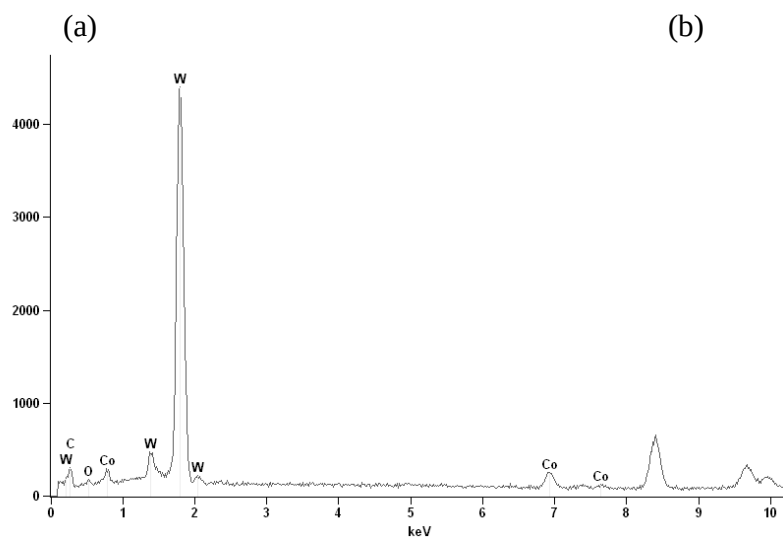
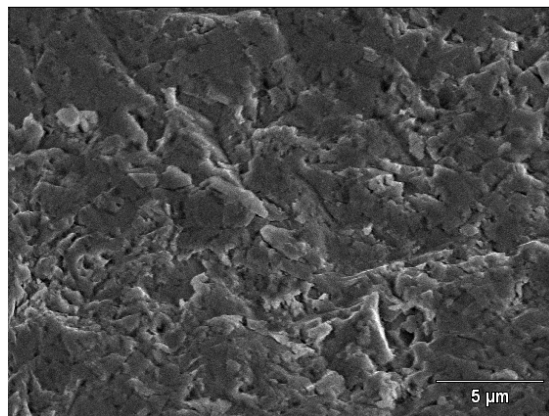
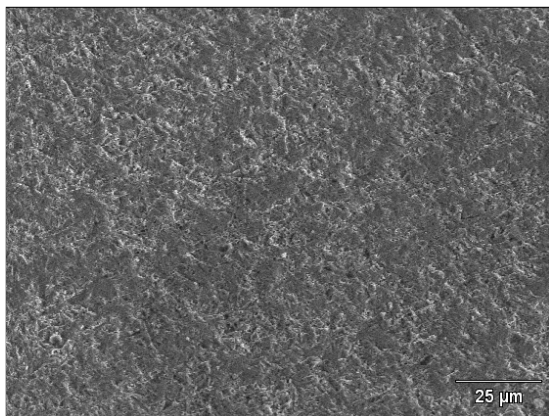
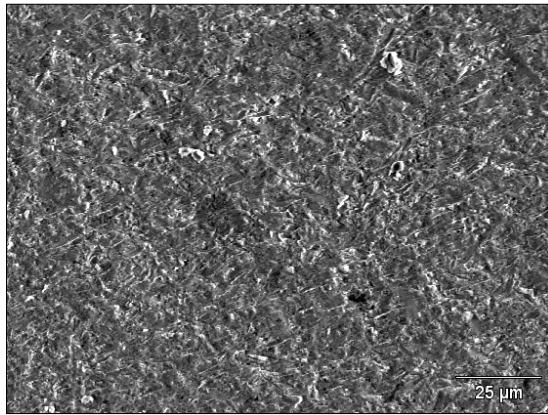
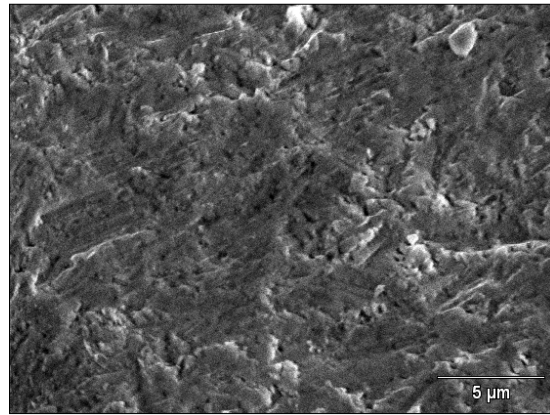


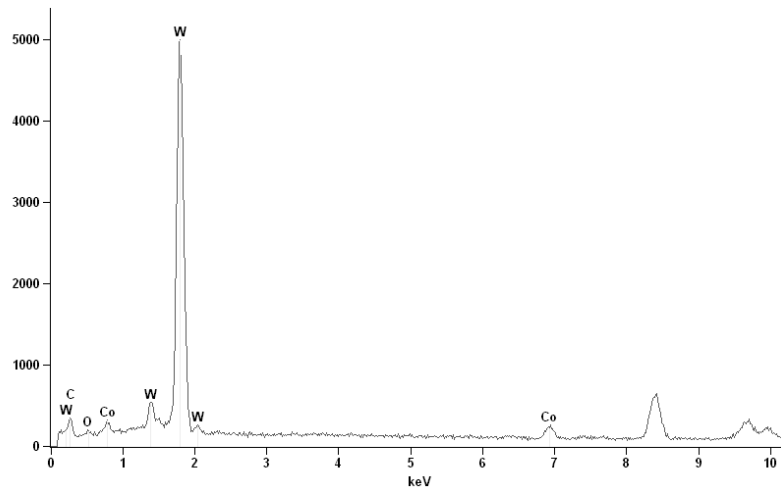
Figura 4.32. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado A, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.



(a)

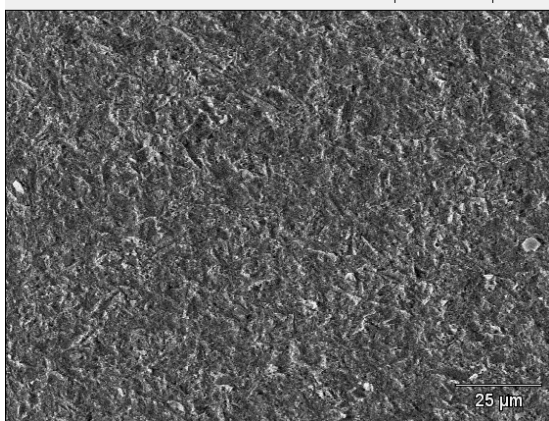


(b)

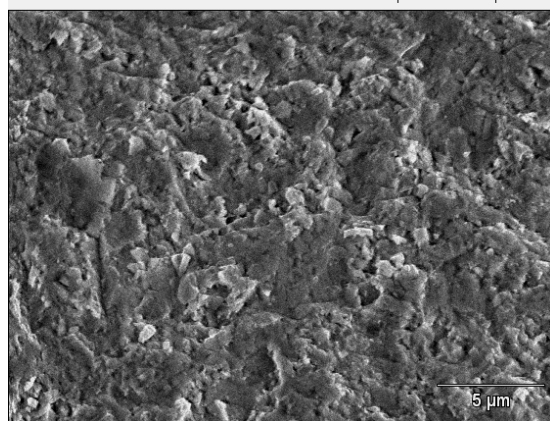


(c)

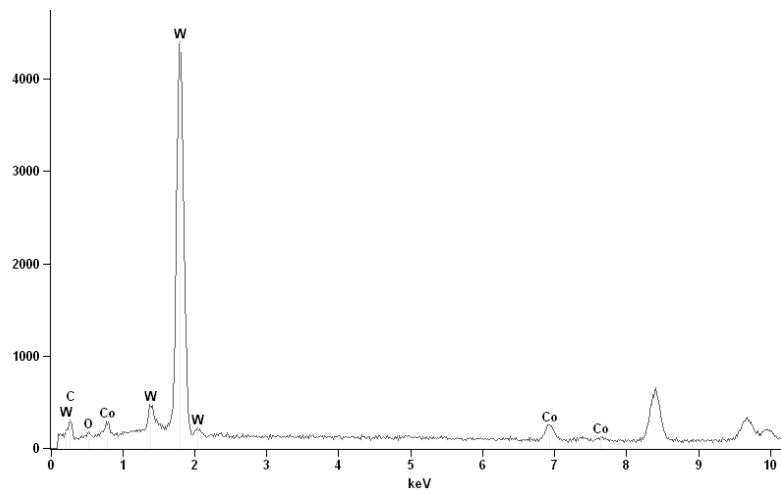
Figura 4.33. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado B, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.



(a)

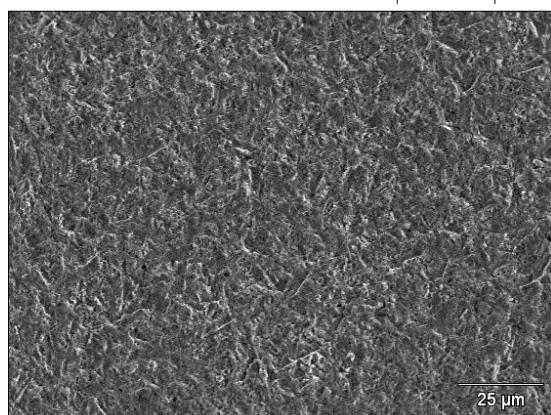


(b)

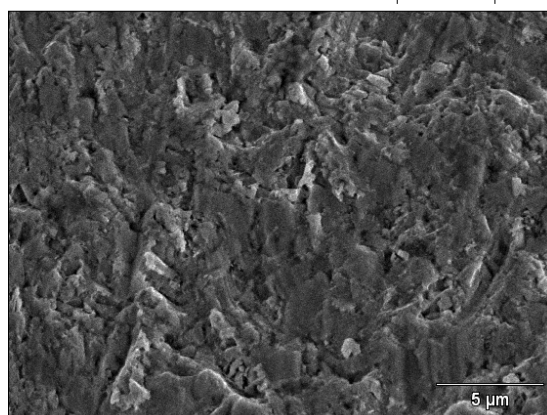


(c)

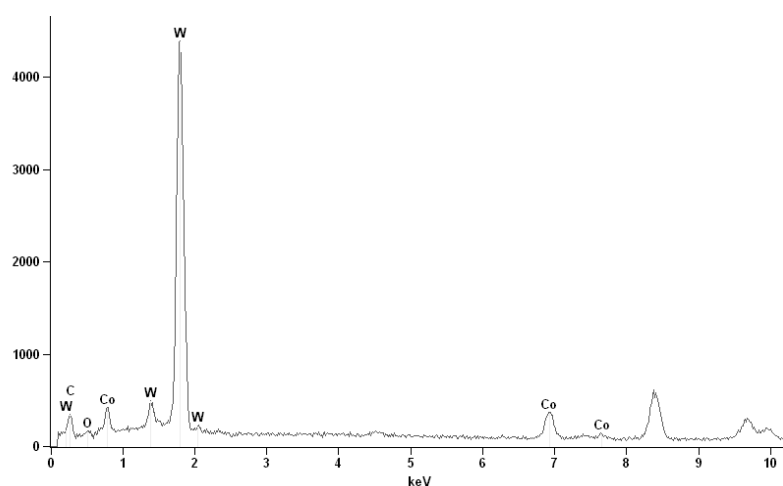
Figura 4.34. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado B, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.35. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado C, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.

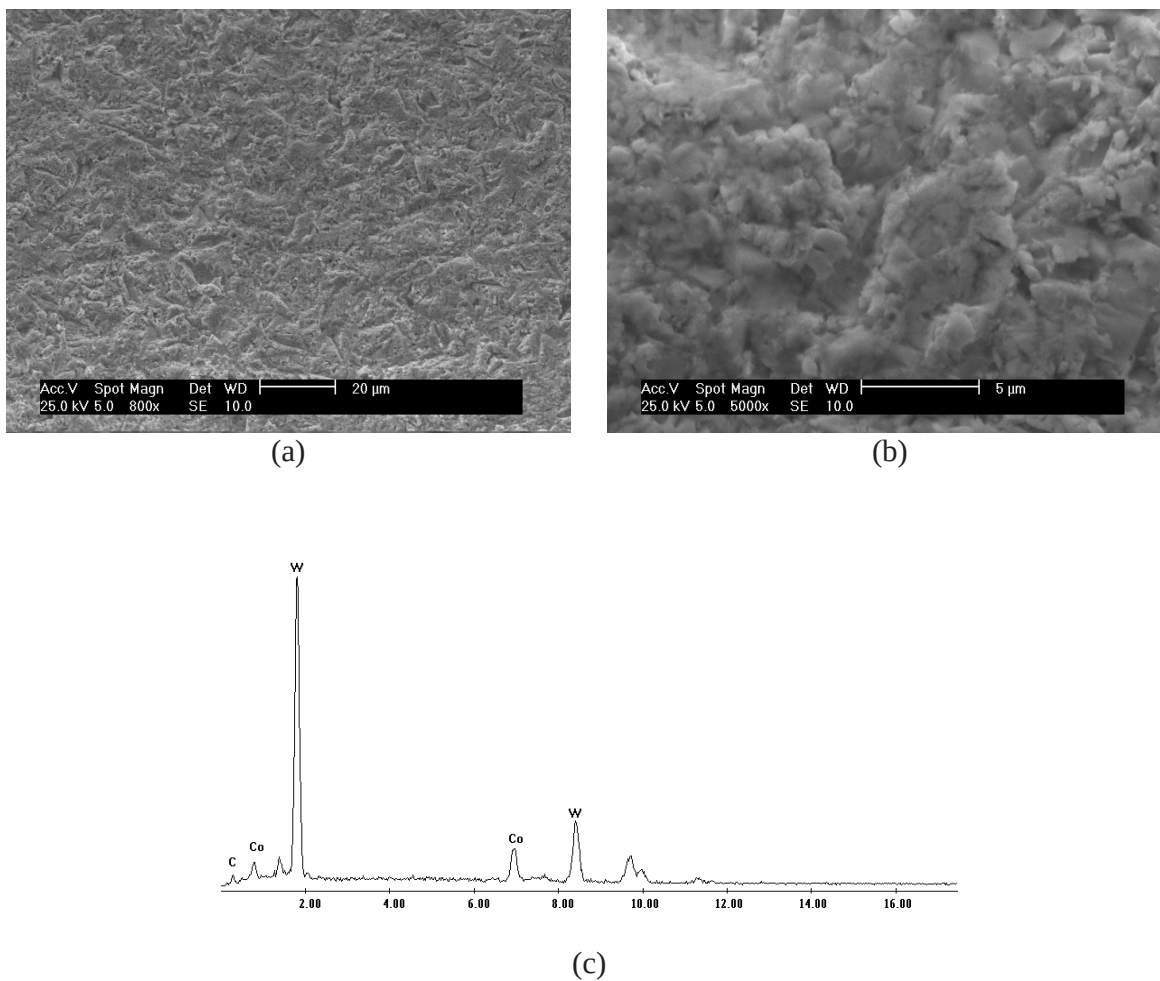


Figura 4.36. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado C, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.

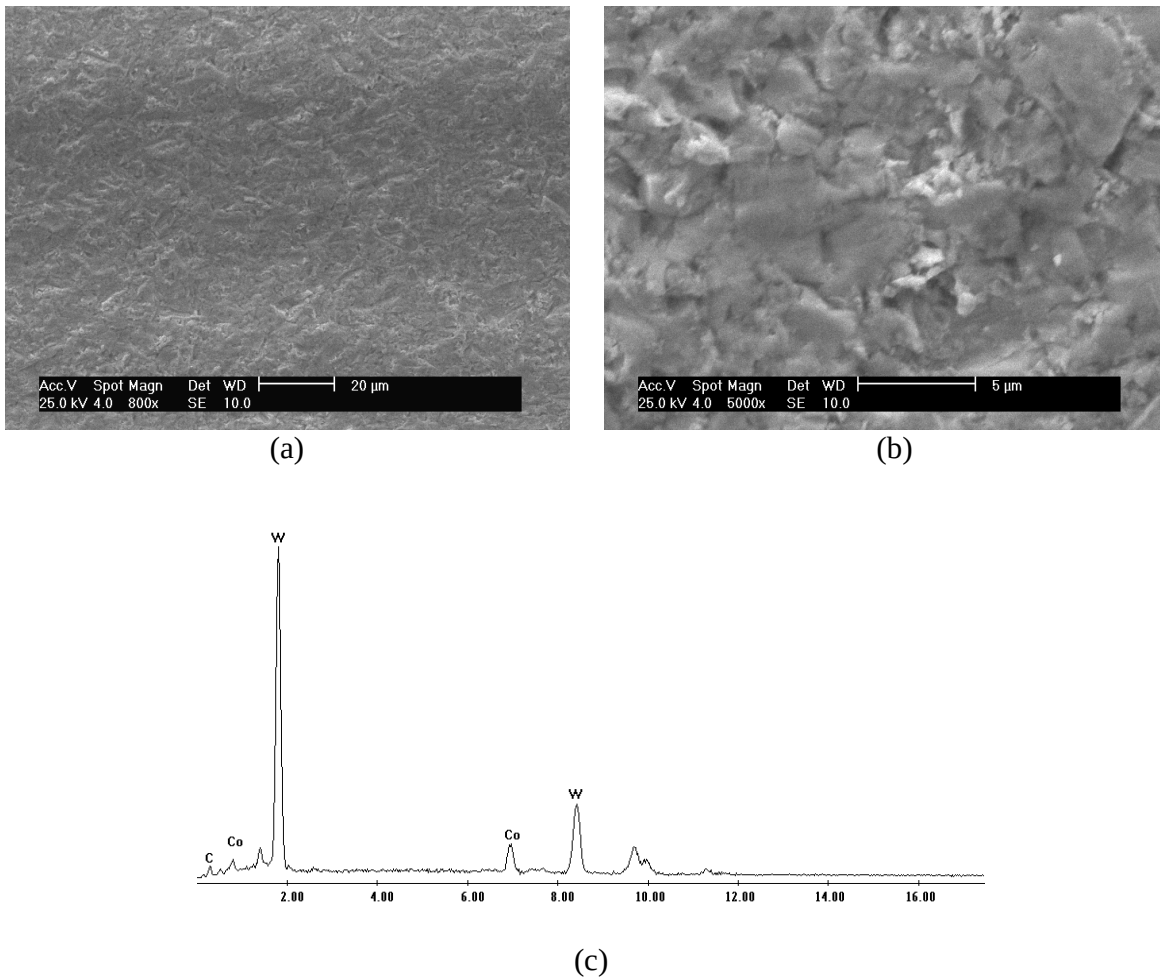


Figura 4.37. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado D, para un ángulo de impacto de 30°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.

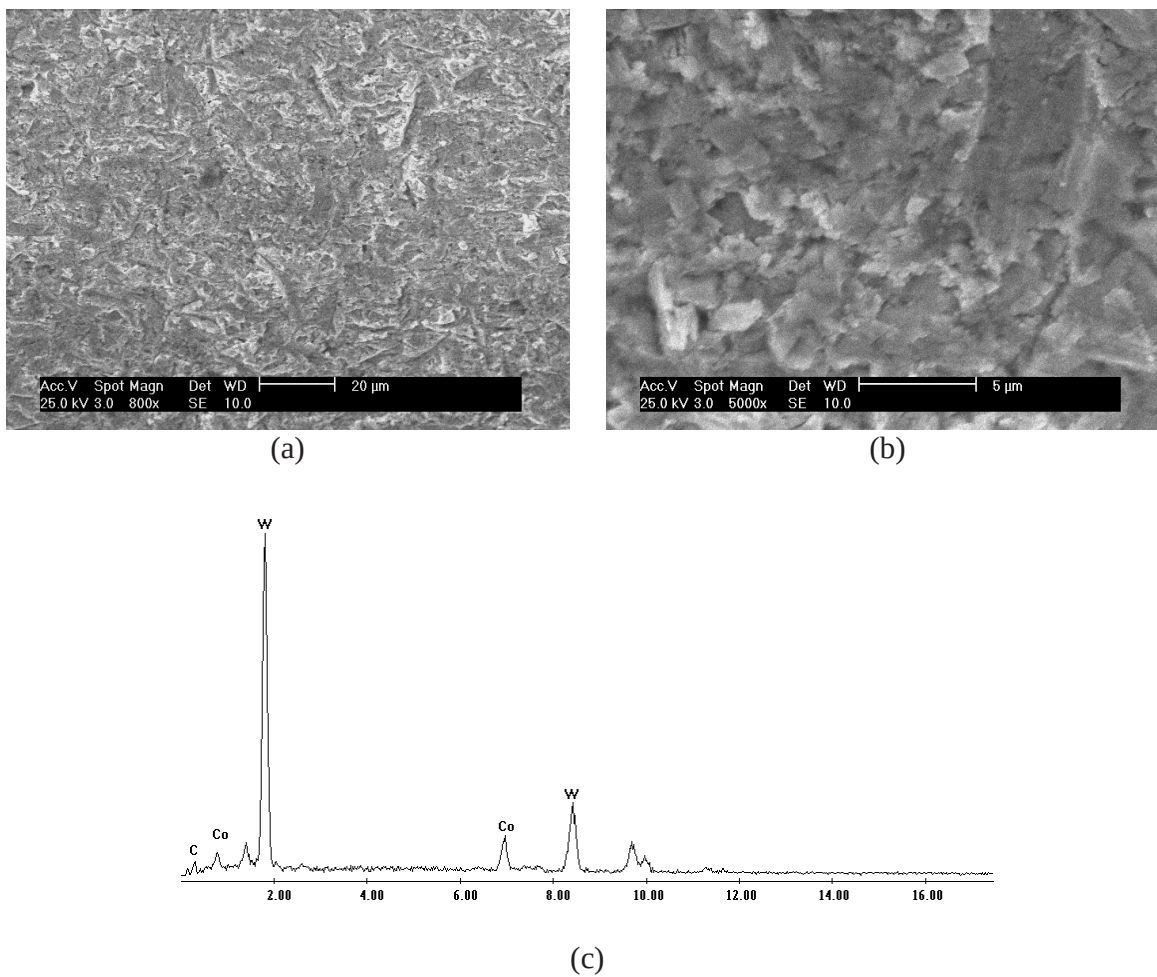


Figura 4.38. Micrografías topográficas correspondientes a las huellas de desgaste erosivo para el compuesto sinterizado Grado D, para un ángulo de impacto de 90°, (a) vista general en el centro de la huella, (b) detalle a 5000X y (c) microanálisis químico de elementos por EDX.

4.2. Recubrimientos proyectados térmicamente de WC-Co

4.2.1. Morfología y rugosidad superficial de los recubrimientos

Los resultados correspondientes a la rugosidad aparente (R_a) en la superficie de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co en la condición recibida presentaron valores entre 6 y 7 μm . Subsecuentemente, los recubrimientos fueron rectificadas de modo de alcanzar espesores uniformes y menores valores de rugosidad aparente, los cuales están en el orden de aproximadamente 0,2 μm para ambos recubrimientos.

La microestructura de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co se puede observar en las Figuras 4.39 y 4.40. En las micrografías correspondientes a una vista general (Figuras 4.39a y 4.40a) se observa que los recubrimientos presentan una morfología densa y uniforme. Adicionalmente, también se observa que a mayores aumentos (Figuras 4.39 y 4.40 b y c) la microestructura consiste de granos equiaxiales de WC (región brillante) en una matriz de fase continua de Co (región oscura), límites de lamelas (L) y pequeños huecos (h).

Adicionalmente, las muestras fueron atacadas con el reactivo Murakami, las micrografías de los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr atacados se presentan en las Figuras 4.41 a y b, respectivamente. En estas figuras se puede observar que ambos recubrimientos presentaron una microestructura de granos de WC en una matriz de Co (fase brillante) y, además, se encuentra una nueva fase de morfología irregular tipo dendrítica (fase negra).

La porosidad aparente fue determinada mediante del análisis de las micrografías a través de microscopía óptica tanto en la superficie, como en la sección transversal de los recubrimientos (Figura 4.42). La porosidad aparente en la sección transversal de los recubrimientos ha sido de aproximadamente $0,22 \pm 0,03$ y $0,25 \pm 0,07$ % para el WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente. En la superficie de los recubrimientos, la porosidad aparente fue de aproximadamente 1%.

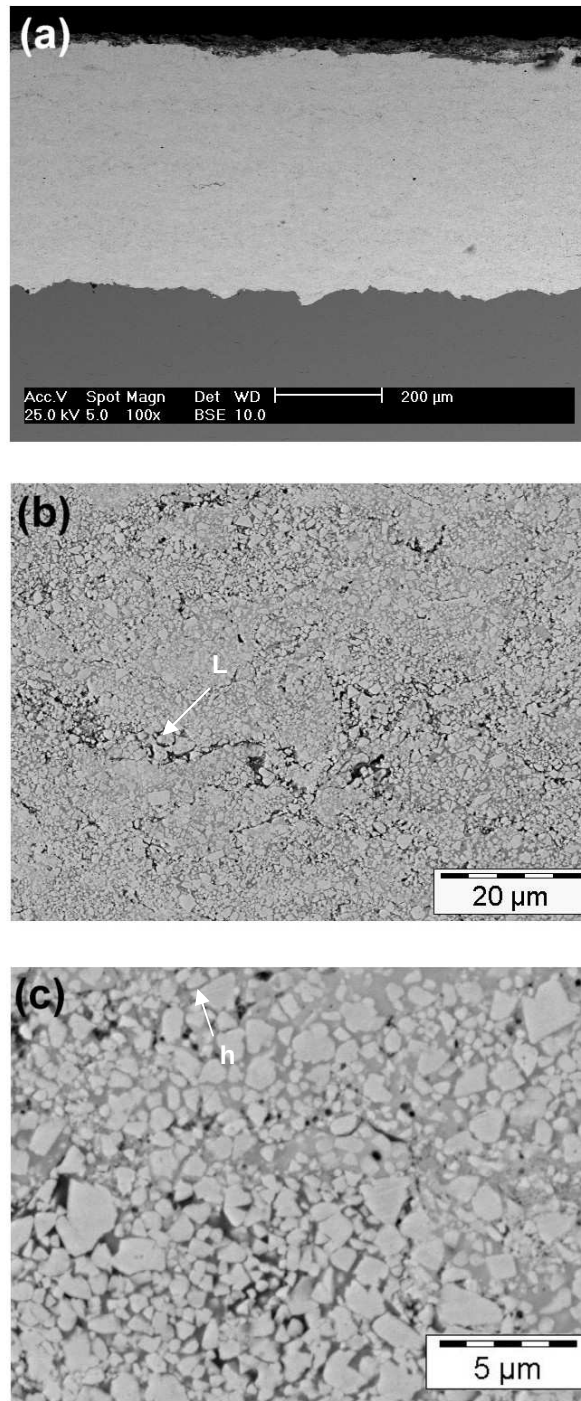


Figura 4.39. Micrografías por MEB del recubrimiento de WC-10Co-4Cr: (a) vista general de la sección transversal, (b) y (c) detalle de la microestructura.

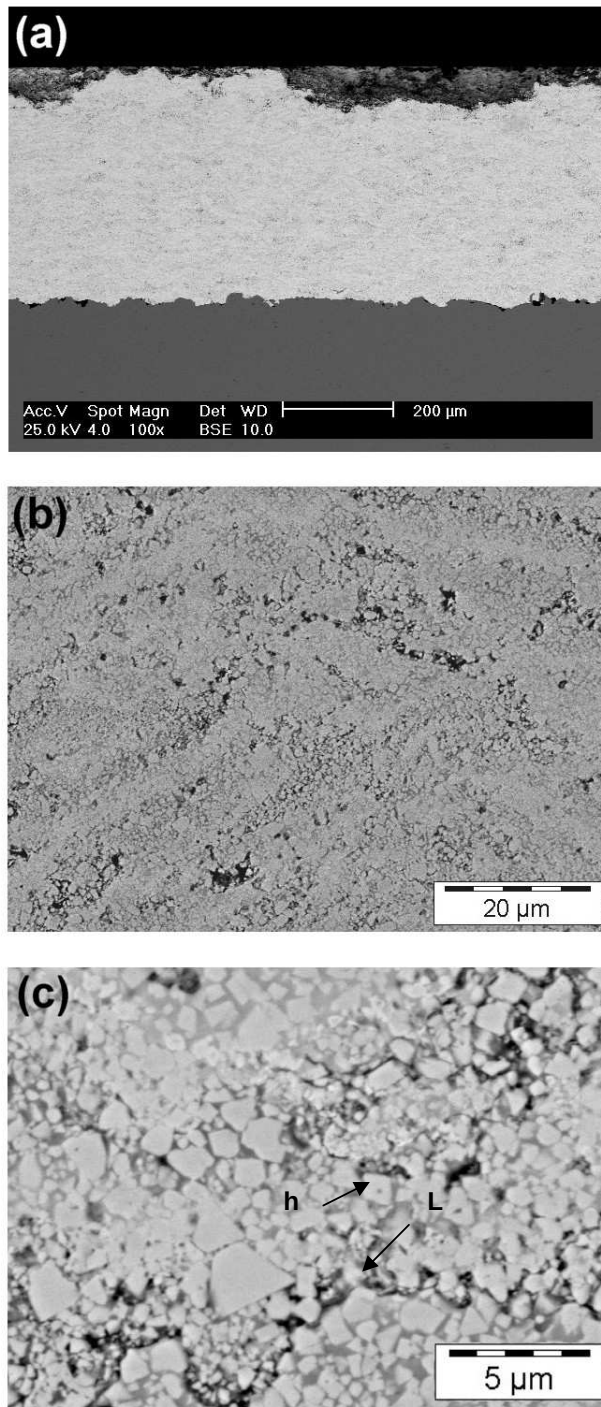


Figura 4.40. Micrografías por MEB del recubrimiento de WC-12Co: (a) vista general de la sección transversal, (b) y (c) detalle de la microestructura.

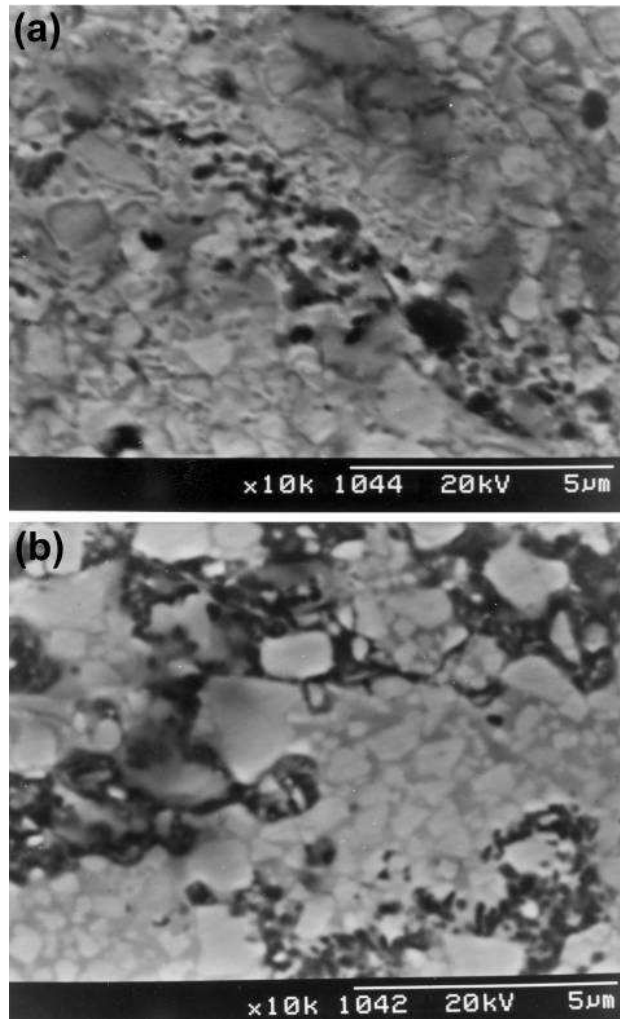


Figura 4.41. Micrografías por MEB de los recubrimientos atacados con el reactivo Murakami. (a) WC-12Co y (b) WC-10Co-4Cr.

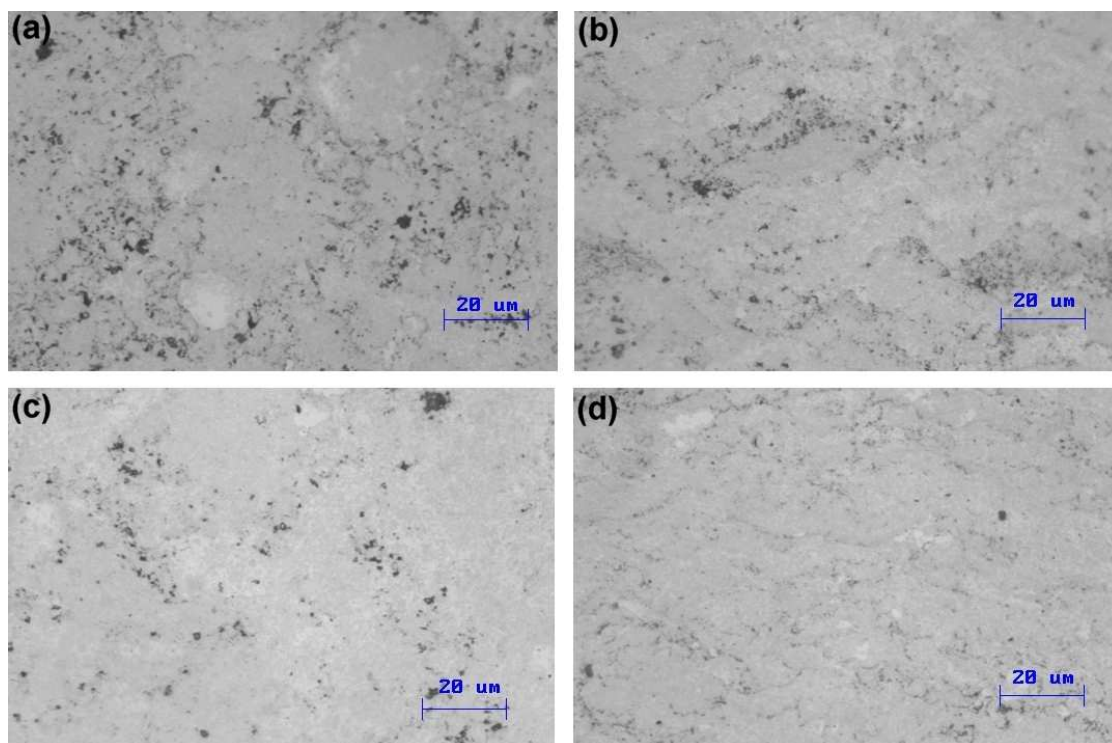


Figura 4.42. Micrografías por MO de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr: (a) Superficie y (b) Sección transversal y WC-12Co: (c) Superficie y (d) Sección transversal.

4.2.2. Parámetros microestructurales

Los resultados de los parámetros microestructurales determinados a través de micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido en las secciones transversales de los recubrimientos se presentan en la Tabla 4.9. En ésta se observa que ambos recubrimientos presentan valores similares de tamaño de grano (L^*), fracción volumétrica de la fase de WC (f_c) y contigüidad (C), a diferencia del camino libre medio del aglomerante (λ), para el cual se observa una diferencia notable de aproximadamente 30% mayor para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr en comparación con el recubrimiento de WC-12Co.

Tabla 4.9. Resultados de los parámetros microestructurales de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.

Recubrimientos	L^* (μm)	f_c	C	λ (μm)
WC-10Co-4Cr	$1,17 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$
WC-12Co	$1,19 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$

4.2.3. Análisis de las fases por difracción de rayos X

La caracterización estructural de los recubrimientos se realizó a través de los análisis de los patrones de difracción de rayos X, presentados en las Figuras 4.43 y 4.44. Para una posterior comparación, también se presentan los patrones de difracción de los polvos utilizados para la deposición de los recubrimientos. Los patrones obtenidos para los polvos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co son similares y presentan picos cristalinos que corresponden a WC y Co metálico.

Por otra parte, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr se evidenció la presencia de las fases cristalinas de WC y W_2C (Figura 4.43). En el recubrimiento de WC-12Co, además de las fases WC y W_2C se encontró la presencia de la fase de Co_6W_6C (Figura 4.44). Para este último recubrimiento, también se presentó un pequeño ensanchamiento del pico a valores de 2θ de aproximadamente 42° - 44° .

Adicionalmente, para la caracterización estructural se determinó un parámetro que cuantifica el grado de decarburización, el cual se obtuvo a través de la relación entre los picos W_2C/WC . Los valores determinados para este parámetro fueron de 5,5 y 11,4% para el WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente.

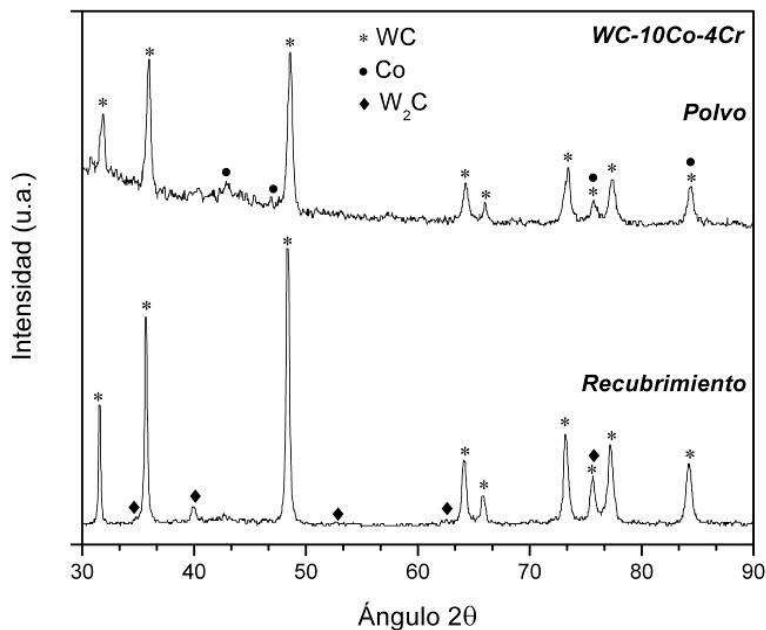


Figura 4.43. Patrón de difracción de rayos X del polvo y el recubrimiento de WC-10Co-4Cr.

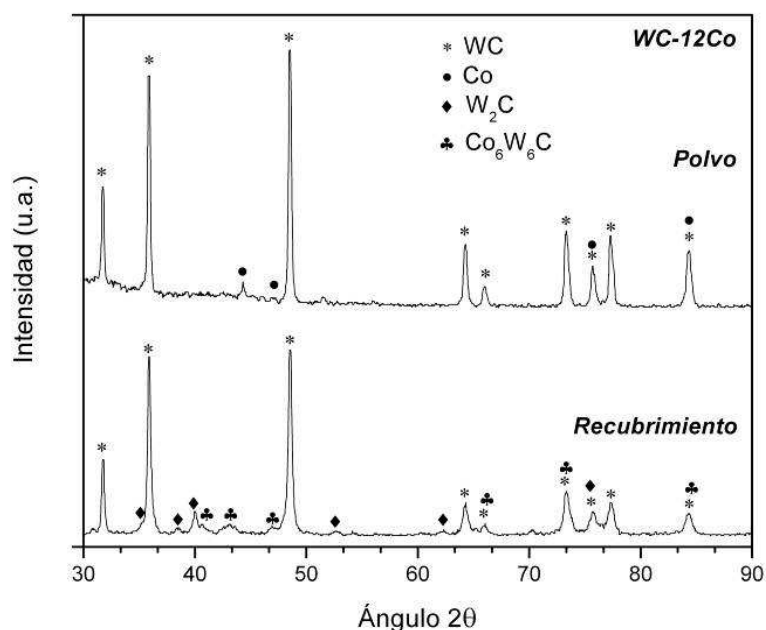


Figura 4.44. Patrón de difracción de rayos X del polvo y el recubrimiento de WC-12Co.

4.2.4. Resultados de la evaluación de dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura.

A) Dureza y módulo de elasticidad

En la Figura 4.45 se muestra el cambio en la dureza instrumentada como una función de la carga aplicada determinada tanto en la superficie, como en la sección transversal de los recubrimientos, empleando los indentadores Berkovich (IB) y Vickers (IV), respectivamente. En esta figura, se puede observar el efecto del tamaño de la indentación, denominado ISE de sus siglas en inglés, el cual se expresa como una disminución progresiva de la dureza con la carga, particularmente hasta aproximadamente 2 N. Por debajo de esta carga, la dureza permanece aproximadamente constante. En la Tabla 4.10 se presentan los resultados de dureza instrumentada Vickers (H_{IT}^V) y Berkovich (H_{IT}^B). Los resultados indican que existe un ligero aumento del valor de dureza del recubrimiento en la sección transversal en comparación con el valor encontrado en la superficie. Adicionalmente, en la Figura 4.46 se muestran las morfologías de las huellas de las indentaciones convencionales Vickers realizadas a una carga de 9,8 N. Se puede observar la presencia de grietas alrededor de las indentaciones y su número es mayor en la superficie en comparación con el número encontrado en la sección transversal de los recubrimientos.

Los resultados de la variación del módulo de elasticidad con la carga aplicada se muestran en la Figura 4.47, en donde se observa que el módulo de elasticidad disminuye a medida que la carga aplicada incrementa. Asimismo, la variación del módulo de elasticidad con la carga es menos pronunciada para cargas de indentación más grandes que aproximadamente 2 N. El valor del módulo de elasticidad independiente de la carga se determinó empleando el método de Oliver y Pharr (1992, 2004) y los resultados correspondientes se presentan en la Tabla 4.11. En esta tabla se observa que el módulo de elasticidad en la superficie (S) de los recubrimientos en comparación con la sección transversal (ST) son similares. Adicionalmente, también se obtuvieron valores del módulo de Young determinados para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr en ambas direcciones, según el método propuesto por Marshall *et al.* 1982 utilizando un indentador Knoop y aplicando una carga de 9,8N.

B) Tenacidad de fractura mediante indentación

Por otra parte, la tenacidad de fractura fue determinada a través de indentaciones Vickers para una carga normal de 100 N, en las Figuras 4.48 y 4.49 se muestran las micrografías correspondientes a las huellas de indentación para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr. En estas figuras se observa que las grietas se originan a partir o muy cerca de los vértices de la indentación y son paralelas a la intercara, para el recubrimiento de WC-12Co las mismas tienden a propagarse hacia la superficie de los recubrimientos, por el contrario, en el recubrimiento de WC-10Co-4Cr las grietas se propagan hacia el sustrato. Adicionalmente, también se pudo observar que las grietas se propagan rodeando los carburos a través de la fase aglomerante (Figura 4.50).

El recubrimiento de WC-10Co-4Cr presentó una relación $c/a = 2,06$, lo que indica que la morfología de grietas es de tipo Mediana-radial, tal como ha sido reportado por Lopez-Cantera y Mellor (1998). Los resultados de la tenacidad de fractura para este recubrimiento se presentan en la Tabla 4.12. A través de los modelos de Evans y Davis (1979) y Evans y Wilshaw (1976) se obtienen valores similares a los reportados por Lopez-Cantera y Mellor (1998), los cuales pueden ser utilizados para introducirlos en los modelos de erosión. Por lo tanto, en este trabajo se seleccionará el resultado obtenido mediante el uso del modelo Evans y Davis (1979).

Para el recubrimiento de WC-12Co la morfología de grietas estimada fue de tipo Palmqvist, ya que la relación $l/a = 0,88$. Este tipo de agrietamiento también ha sido encontrado por Lima *et al.* (2003). Los valores determinados para la tenacidad de fractura se presentan en la Tabla 4.12 para tres modelos diferentes. En esta tabla, se observa que con los modelos de Niihara *et al.* (1982) y Shetty *et al.* (1985) se obtienen valores similares de la tenacidad de fractura del recubrimiento WC-12Co y en el mismo

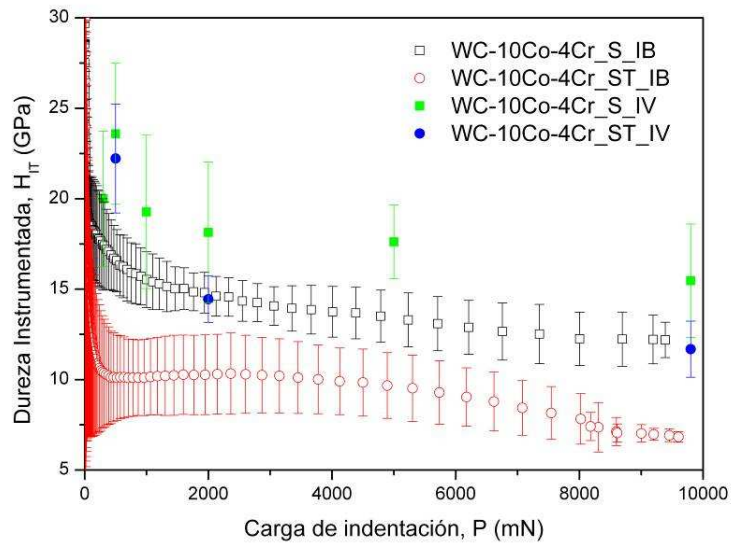
intervalo que los resultados obtenidos por Lima *et al.* (2003). En consecuencia, para los cálculos posteriores se tomará el resultado obtenido empleando el modelo de Niihara *et al.* (1982).

Tabla 4.10. Comparación entre la dureza convencional Vickers (HV), la dureza instrumentada Vickers (H_{IT}^V) y Berkovich (H_{IT}^B) para la máxima carga de indentación aplicada de 9,8 N en ambos recubrimientos.

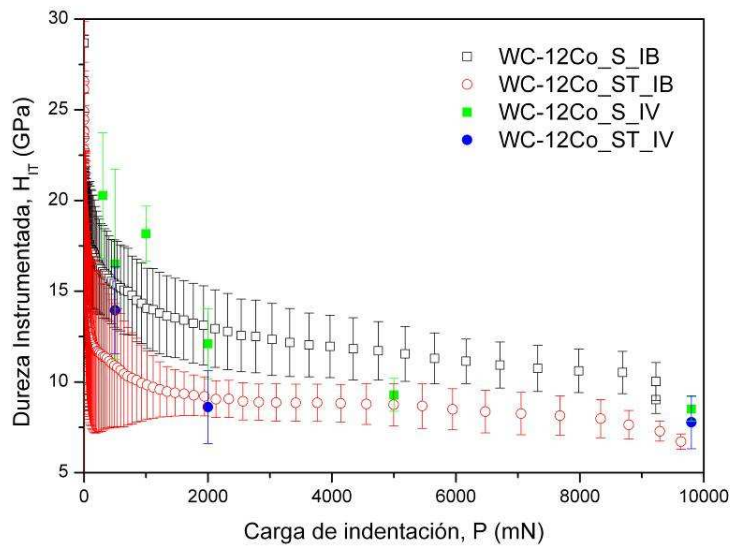
Recubrimientos	h_f/h_{max}	HV (GPa)	H_{IT}^V (GPa)	H_{IT}^B (GPa)
WC-10Co-4Cr S	$0,81 \pm 0,02$	$9,8 \pm 0,7$	$11,7 \pm 1,6$	$11,4 \pm 1,5$
WC-10Co-4Cr ST	$0,73 \pm 0,03$	$11,3 \pm 0,8$	$13,5 \pm 3,1$	$12,3 \pm 1,4$
WC-12Co S	$0,85 \pm 0,02$	$8,7 \pm 0,4$	$7,8 \pm 1,5$	$8,9 \pm 1,2$
WC-12Co ST	$0,82 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,9$	$8,5 \pm 0,7$	$8,1 \pm 1,1$

Tabla 4.11. Resultados del módulo de elasticidad independiente de la carga determinado por los métodos de Oliver y Pharr (1992, 2004) y Marshall *et al.* (1982), obtenidos para ensayos de indentación instrumentados a la carga máxima de 9,8 N.

Método	Oliver y Pharr (1992, 2004)		Marshall <i>et al.</i> (1982)
Indentador	E^B , Berkovich (GPa)	E^V , Vickers (GPa)	E^K , Knoop (GPa)
WC-10Co-4Cr S	261 ± 10	274 ± 13	234 ± 58
WC-10Co-4Cr ST	238 ± 4	242 ± 15	245 ± 57
WC-12Co S	254 ± 12	268 ± 13	---
WC-12Co ST	226 ± 13	247 ± 9	---



(a)



(b)

Figura 4.45. Dureza instrumentada en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie (S) y sección transversal (ST) de los recubrimientos: (a) WC-10Co-4Cr, (b) WC-12Co.

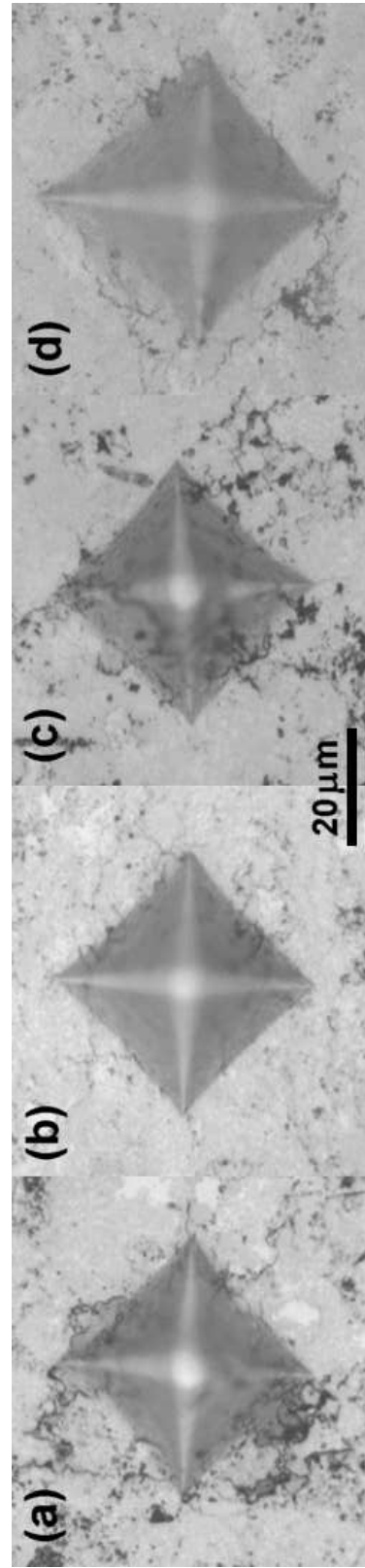
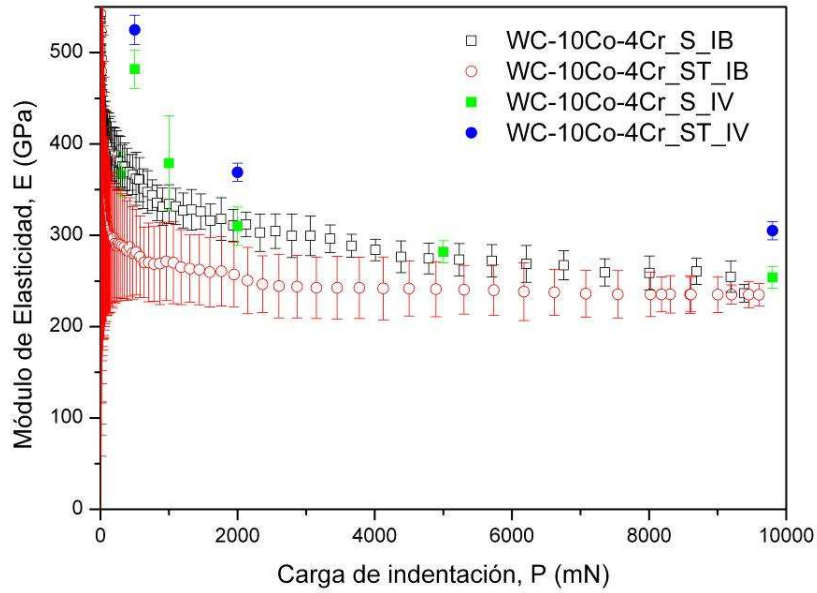
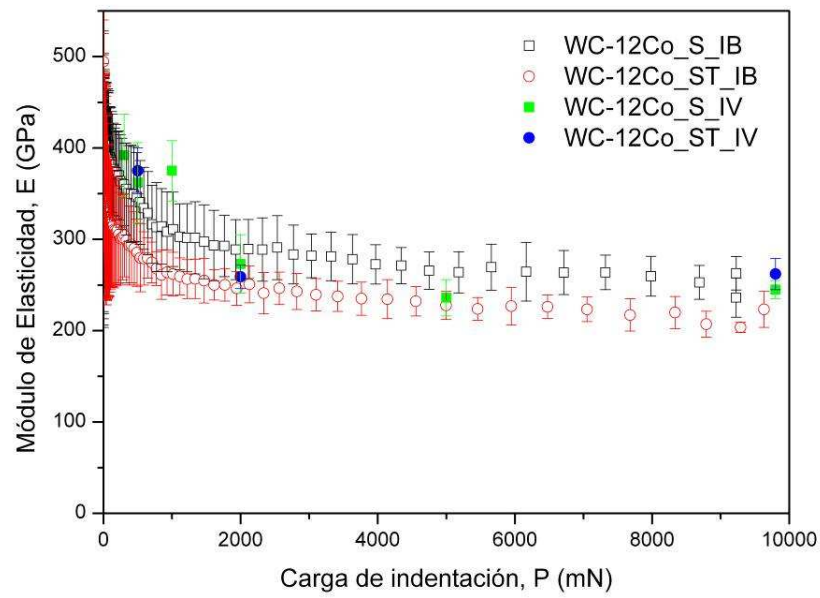


Figura 4.46. Micrografías por Microscopia Óptica de las indentaciones Vickers convencional realizadas a una carga de 9.8 N sobre ambos recubrimientos: (a) y (b) Superficie y sección transversal del WC-10Co-4Cr, respectivamente. (c) y (d) Superficie y sección transversal del WC-12Co, respectivamente.

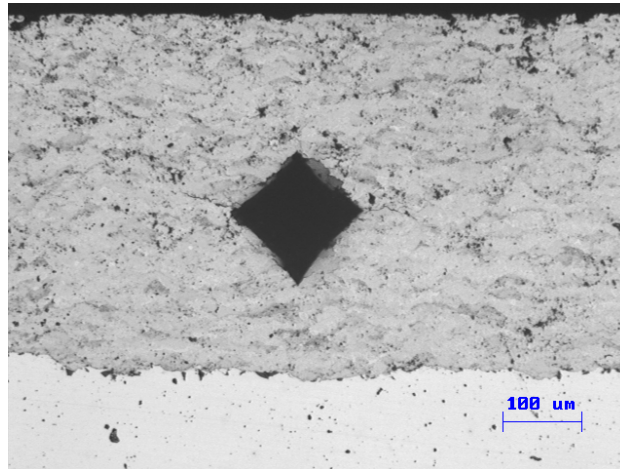


(a)

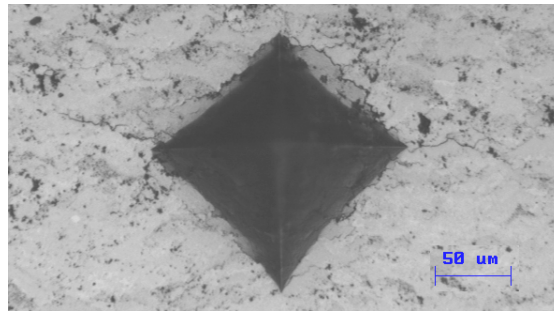


(b)

Figura 4.47. Módulo de elasticidad en función de la carga aplicada determinada sobre la superficie (S) y la sección transversal (ST) de los recubrimientos, empleando indentadores Vickers y Berkovich: (a) WC-10Co-4Cr, (b) WC-12Co.

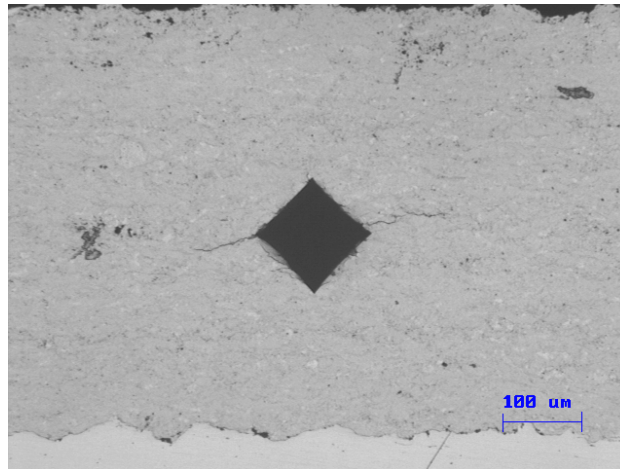


(a)

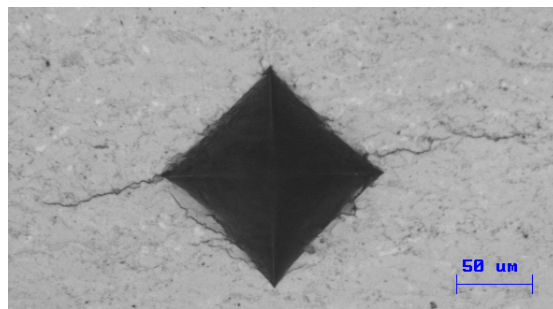


(b)

Figura 4.48. Micrografías por MO de las huellas de las indentaciones realizadas a una carga de 100 N en la sección transversal de los recubrimientos de WC-12Co.



(a)



(b)

Figura 4.49. Micrografías por MO de las huellas de las indentaciones realizadas a una carga de 100 N en la sección transversal de los recubrimientos de WC-10Co-4Cr.

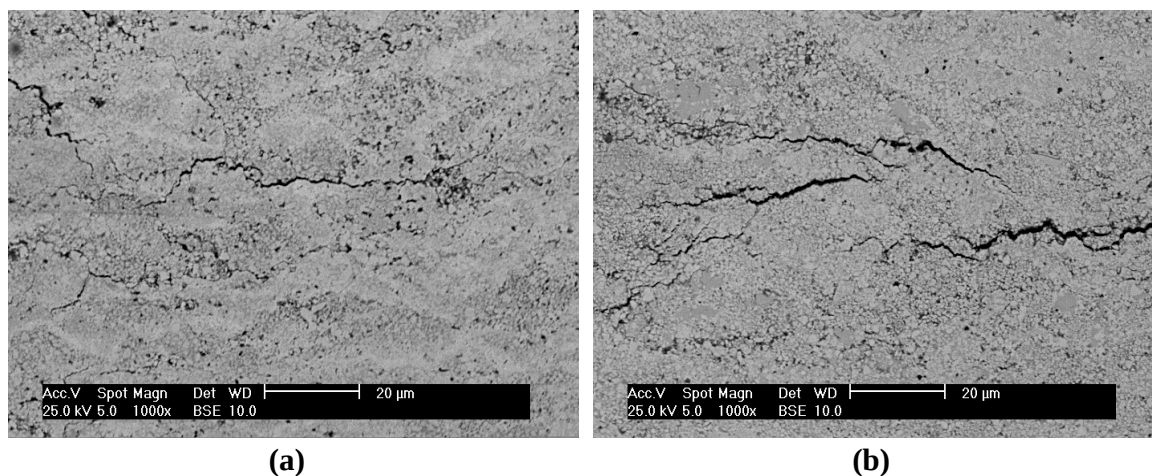


Figura 4.50. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones retrodispersados, se muestra la propagación de las grietas a través de la microestructura, para una indentación Vickers a 100 N. (a) WC-12Co y (b) WC-10Co-4Cr.

Tabla 4.12. Resultados de la tenacidad de fractura para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.

Recubrimientos	Tenacidad de Fractura ($\text{MPa m}^{1/2}$)					
	Grietas tipo Mediana-Radial			Grietas tipo Palmqvist		
	Evans y Davis (1979)	Evans y Wilshaw (1976)	Lawn y Fuller (1975)	Niihara (1983)	Niihara <i>et al.</i> (1982)	Shetty <i>et al.</i> (1985)
WC-10Co-4Cr	$1,42 \pm 0,8$	$1,40 \pm 0,7$	$2,70 \pm 0,9$			
WC-12Co		-	-	$6,25 \pm 0,9$	$4,56 \pm 0,9$	$4,31 \pm 1,1$

4.2.5. Resultados de la evaluación de los esfuerzos residuales mediante la técnica de difracción de rayos X.

Los esfuerzos residuales en la superficie de los recubrimientos rectificados se determinaron a partir de las deformaciones obtenidas a través del análisis por difracción de rayos X. De este modo, se utilizaron las constantes elásticas respectivas para la difracción en el plano (201) y para el ángulo $2\theta \sim 84.1^\circ$ de la fase WC. Al igual que para los compuestos volumétricos, estas constantes fueron determinadas a través de la aproximación de Hill [Hauk 1997, Noyan 1987], utilizando las constantes de rigidez del WC hexagonal [Lee y Gilmore 1982]. Los valores de las constantes elásticas utilizadas

para los cálculos de los esfuerzos residuales fueron: $S_1 = -0,343 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ y $\frac{1}{2}S_2 = 1,817 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$.

Los resultados de los gráficos $d_{\psi\psi}$ versus $\sin^2\psi$ mostraron una dependencia lineal, tal como se puede observar en las Figuras 4.51 y 4.52, respectivamente. Esto evidencia una distribución homogénea del esfuerzo y la deformación dentro del área irradiada, lo que condujo a la utilización, también en este caso, del análisis clásico del $\sin^2\psi$. Adicionalmente, se encontraron que las componentes del esfuerzo de corte son despreciables, ya que no hubo una diferencia significativa entre los valores de las posiciones de los ángulos de Bragg para $\psi > 0$ y $\psi < 0$. La profundidad de penetración de los rayos X (λCu) en el WC es de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ [Pina *et al.* 2003, Hegeman *et al.* 2001], en base a esto se asumieron condiciones de esfuerzos biaxiales en donde $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ y $\sigma_{33} = 0$. En la Tabla 4.13 se presentan los resultados de los esfuerzos residuales para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr en la condición rectificada. Para ambos recubrimientos se encontraron esfuerzos residuales superficiales de tipo compresivo.

En relación a los recubrimientos de WC-12Co de dos espesores (350 y 200 μm), se pudo obtener que el recubrimiento de menor espesor presenta un mayor valor de esfuerzos residuales de aproximadamente 17% en comparación al recubrimiento de mayor espesor.

Por otra parte, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor se encontró que el valor de los esfuerzos residuales en la superficie fue mayor con un 17 y 30% aproximadamente en relación al recubrimiento de WC-12Co de 350 y 200 μm de espesor, respectivamente.

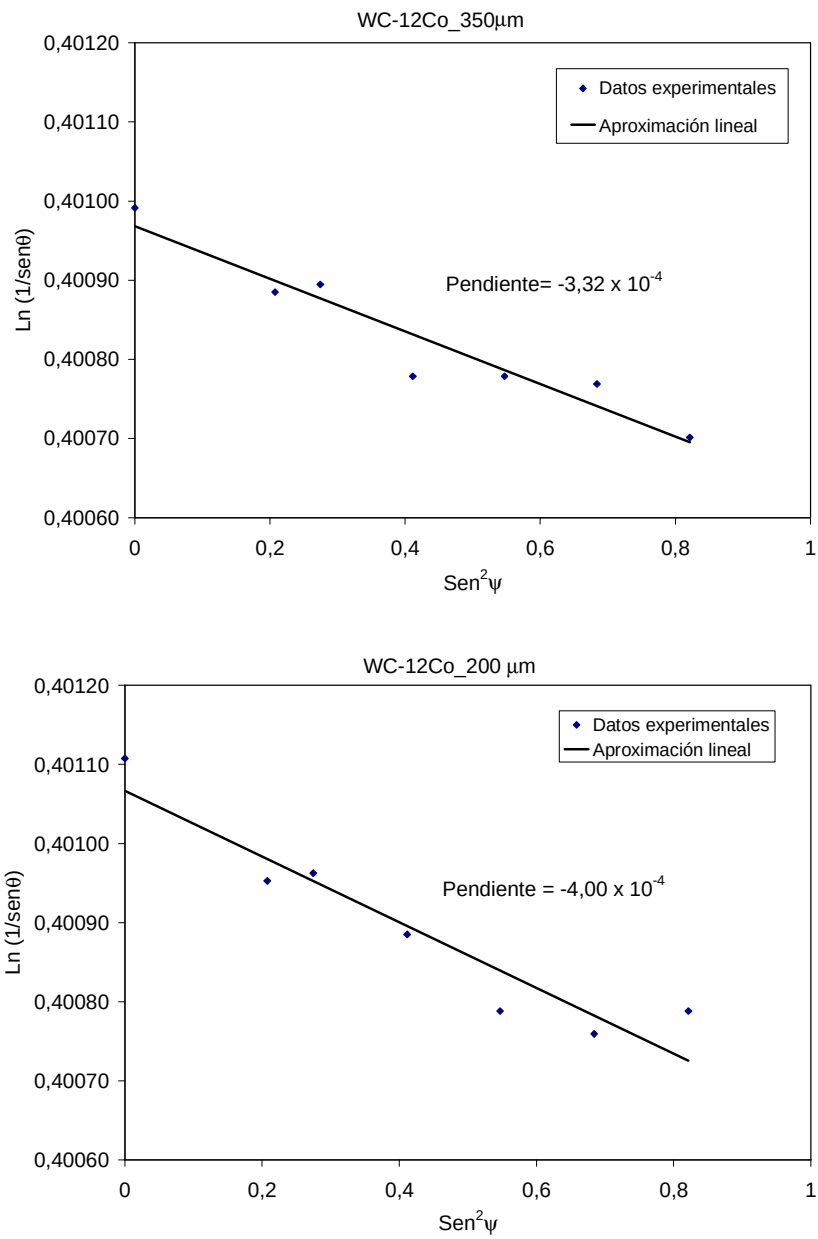


Figura 4.51. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en los recubrimientos de WC-12Co de espesores: (a) 350 μm y (b) 200 μm.

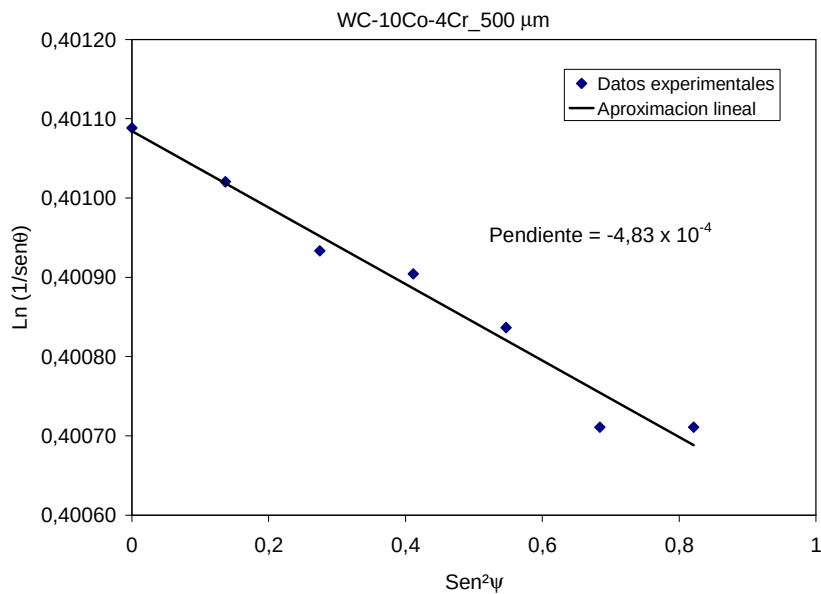


Figura 4.52. Gráficos correspondientes a la aplicación del método del $\text{Sen}^2\psi$ para la determinación de los esfuerzos residuales en el recubrimiento de WC-10Co-4Cr.

Tabla 4.13. Resultados de los esfuerzos residuales de los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr determinados mediante difracción de rayos X.

Espesor	Esfuerzos Residuales (MPa)		
	350 μm	200 μm	500 μm
WC-12Co	-183	-220	-
WC-10Co-4Cr	-	-	-266

4.2.6. Resultados de la estimación del perfil de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos mediante la técnica de remoción de material por agujereado.

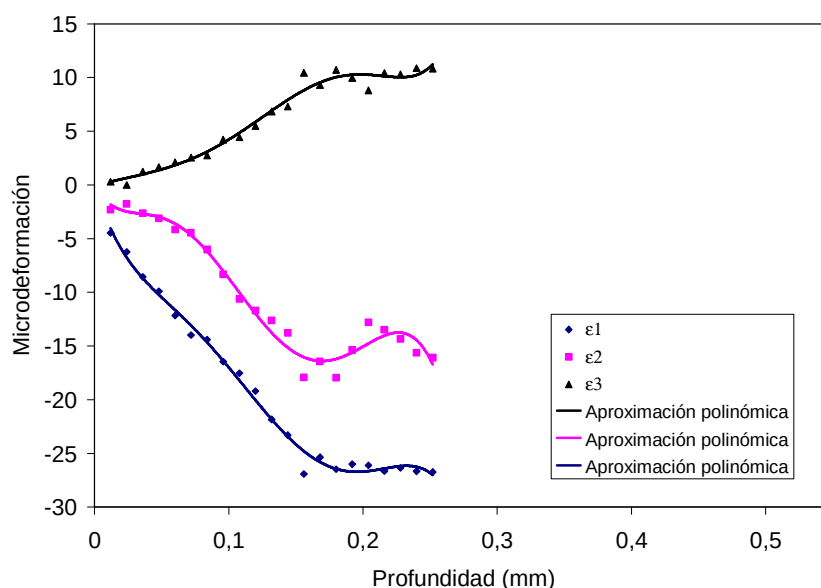
Los perfiles de esfuerzos residuales a través del espesor en los recubrimientos de WC-12Co de 200 y 350 μm fueron determinados a profundidades de aproximadamente 250 y 400 μm , respectivamente. Asimismo, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr, cuyo espesor es de 500 μm , el perfil de esfuerzos residuales se obtuvo hasta una profundidad de aproximadamente 600 μm . Para la determinación de los esfuerzos residuales a través de la medición de las deformaciones de relajación, se obtuvieron las curvas de los coeficientes de calibración a través del método integral [Santana *et al.* 2008, Santana *et al.* 2006, Valente *et al.* 2005]. Los parámetros utilizados en la estimación de los coeficientes de calibración respectivos se presentan en la Tabla 4.14. El módulo de elasticidad utilizado para estos cálculos fue determinado en la superficie de los recubrimientos a través de la técnica de indentación instrumentada presentada anteriormente.

Las deformaciones de relajación fueron medidas para estos recubrimientos y la variación con la profundidad se presentan en las Figuras 4.53 y 4.54. La descripción de esta variación se realiza mediante la interpolación utilizando una aproximación polinómica algebraica de sexto orden. Para los recubrimientos de WC-12Co de 200 y 350 μm (Figura 4.53), se obtuvieron valores de deformaciones de relajación negativas a través del espesor, lo que indicaría un estado de esfuerzos residuales de tensión. Por otra parte, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr, las deformaciones de relajación medidas a través del espesor fueron positivas (Figura 4.54) y, en consecuencia, este recubrimiento podría presentar un estado de esfuerzos residuales de compresión.

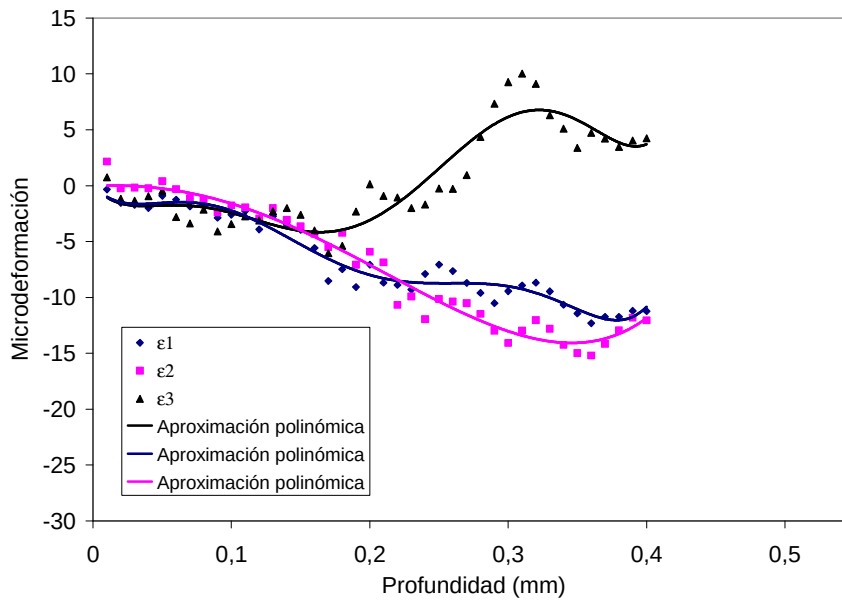
Los resultados del perfil o distribución de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos se presentan en las Figuras 4.55 y 4.56. La Figura 4.55a ilustra la distribución de esfuerzos en profundidad desde una profundidad cercana a la superficie hasta el sustrato para el recubrimiento de WC-12Co de 200 μm de espesor. En esta figura se puede observar que las componentes del máximo ($\sigma_{\text{máx.}}$) y mínimo ($\sigma_{\text{mín.}}$) estado de esfuerzos de tensión incrementa progresivamente en magnitud desde aproximadamente 75 a 125 μm y, subsecuentemente, disminuye continuamente hasta la interfaz recubrimiento-sustrato. Dentro del sustrato se observa que la magnitud de las componentes de los esfuerzos incrementa. Por otra parte, para el recubrimiento de 350 μm de espesor se presenta un comportamiento similar (Figura 4.55b) al recubrimiento anterior hasta una profundidad de aproximadamente 150 μm . A medida que la profundidad incrementa, la componente $\sigma_{\text{máx.}}$ continúa disminuyendo, pero la magnitud de la componente $\sigma_{\text{mín.}}$ incrementa

significativamente hasta un valor en el intervalo de aproximadamente 175 MPa cercano a la intercara. En contraposición, en el recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor se encontró una distribución de esfuerzos residuales en compresión. En la Figura 4.56 se observa que la magnitud de las componentes de los esfuerzos máximo ($\sigma_{\text{máx.}}$) y mínimo ($\sigma_{\text{mín.}}$) incrementa hasta aproximadamente 150 μm con valores de 196 y 218 MPa, respectivamente. Adicionalmente, los esfuerzos $\sigma_{\text{máx.}}$ y $\sigma_{\text{mín.}}$ presentaron la misma tendencia con valores muy cercanos hasta 400 μm de profundidad en donde el $\sigma_{\text{máx.}}$ se hizo de tensión alcanzando un valor de 78 MPa y el esfuerzo mínimo de tipo compresivo presentó una magnitud de 132 MPa. Por otra parte, en la intercara los esfuerzos residuales compresivos máximo y mínimo presentaron el mayor valor en magnitud de aproximadamente 709 y 850 MPa, respectivamente.

En la Tabla 4.15 se resumen los resultados obtenidos de la estimación de los máximos esfuerzos residuales de von Mises para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr. Para los recubrimientos de WC-12Co se puede observar que el de menor espesor presenta un máximo esfuerzo residual de von Mises de aproximadamente 236 MPa y el de 350 μm de espesor un máximo esfuerzo de von Mises menor de aproximadamente 212 MPa. Por otra parte, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr el máximo esfuerzo de von Mises fue de aproximadamente 282 MPa.



(a)



(b)

Figura 4.53. Gráficos de microdeformación en función de la profundidad a través del espesor de los recubrimientos, (a) WC-12Co 200 μm de espesor y (b) WC-12Co 350 μm de espesor.

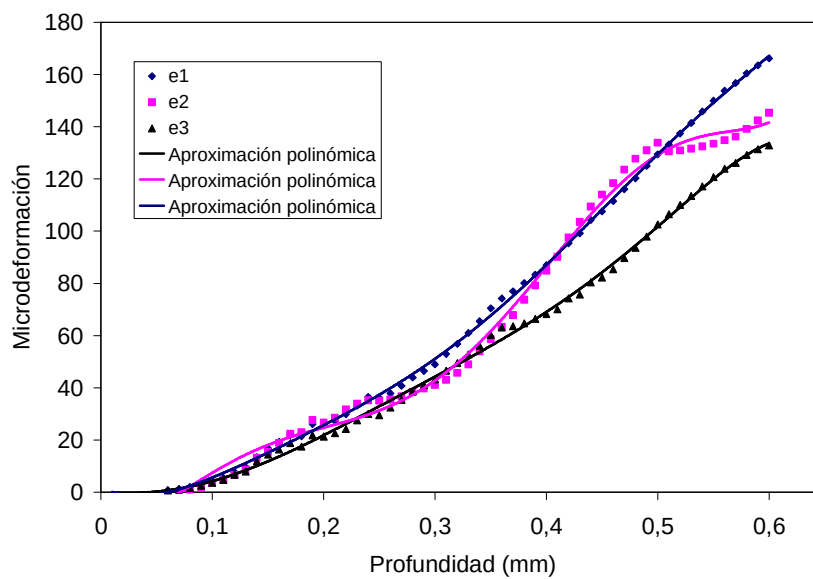
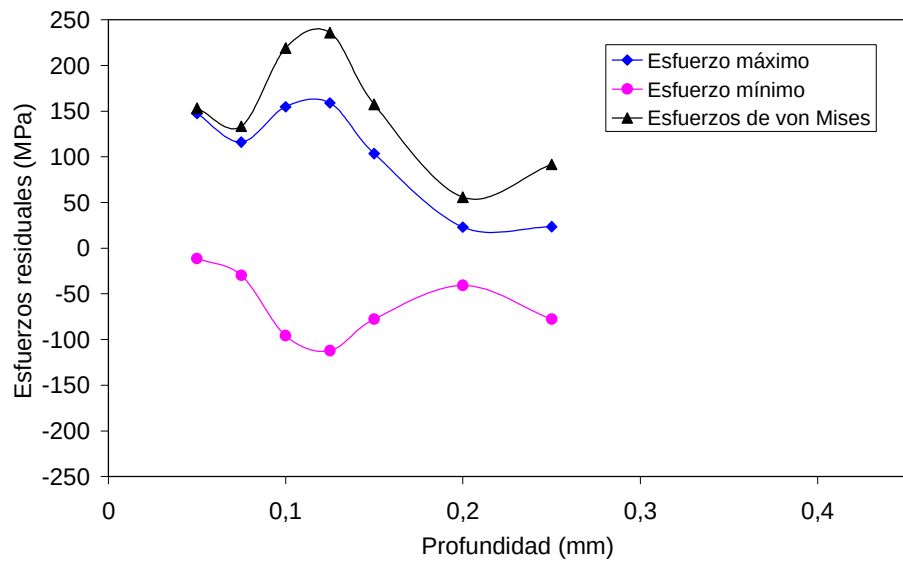


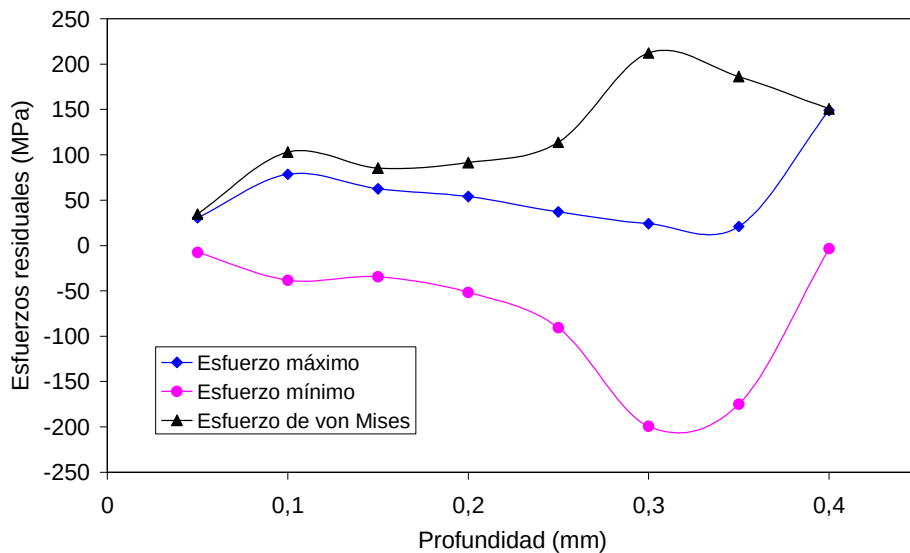
Figura 4.54. Gráfica de microdeformación en función de la profundidad a través del espesor del recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor.

Tabla 4.14. Propiedades de los recubrimientos a base de WC-Co y el sustrato.

Material	Relación de Poisson, ν	Coeficiente de expansión térmica, α , at T_{RT} ($\times 10^{-6} K^{-1}$) [Toparli <i>et al.</i> 2007]
Acero SAE 1045 [Davis 1996]	0,30	11,2
Recubrimientos WC-Co	0,25	6,3



(a)



(b)

Figura 4.55. Gráficos de esfuerzos residuales en función de la profundidad a través del espesor de los recubrimientos de WC-12Co de espesores: (a) 200 µm y (b) 350 µm.

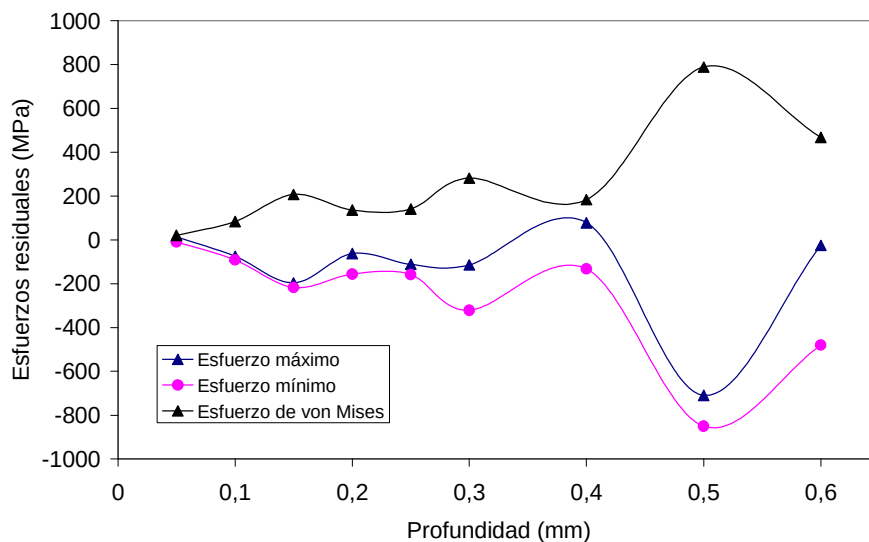


Figura 4.56. Gráfico de esfuerzos residuales en función de la profundidad a través del espesor del recubrimiento de WC-10Co-4Cr de 500 μm de espesor.

Tabla 4.15. Resultados obtenidos de los esfuerzos residuales determinados a través del método de remoción de material por agujereado para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr.

Recubrimientos_ Espesor (μm)	Profundidad del hueco (μm)	Diámetro del hueco (μm)	Máximo Esfuerzo residual de von Mises (MPa)
WC-12Co_200	250	1,08	236
WC-12Co_350	400	1,12	212
WC-10Co-4Cr_500	600	1,00	282

4.2.7. Resultados de la evaluación del comportamiento a la erosión por partículas sólidas.

El comportamiento al desgaste erosivo fue caracterizado a través de la determinación de la tasa de erosión de estado estacionario, la tasa de erosión promedio y la resistencia al desgaste erosivo. En las Figuras 4.57 y 4.58 se presentan los gráficos de pérdida de masa en función del tiempo para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr (~500 μm de espesor) y WC-12Co (~350 μm de espesor) ensayados a dos ángulos de impacto 30° y 90°. En las graficas se puede observar que la pérdida de masa en

función del tiempo sigue una tendencia lineal, la cual es aproximada a través del método de regresión de mínimos cuadrados. Este comportamiento indica que se alcanza un estado estacionario y la tasa de erosión esta dada por la pendiente de la recta que mejor se ajusta a los datos experimentales. Es importante resaltar que, para la determinación de la tasa de erosión de estado estacionario para el ángulo de impacto de 30°, se realizaron los ensayos para tres tiempos 1, 2 y 3 min. Por el contrario, para los ensayos realizados 90° se utilizaron tiempos menores de 0,33; 0,67 y 1 min., con la finalidad de obtener resultados de la tasa de erosión de estado estacionario en los recubrimientos, es decir, sin que se alcance el sustrato durante el ensayo. Este hecho fue verificado mediante el análisis por MEB y EDX de las huellas, el cual se presentará posteriormente.

Los resultados de la evaluación de los parámetros que cuantifican el desgaste erosivo de partículas sólidas en los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co se presentan en la en las Tablas 4.16 y 4.17, respectivamente. En relación a la tasa de erosión de estado estacionario (Tabla 4.16) se encontraron valores mayores para el ángulo de impacto de 90° en comparación con 30° de aproximadamente 32 y 45 % para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente. También, se obtuvo la misma tendencia para la tasa de erosión promedio y una tendencia inversa para la resistencia a la erosión (Tabla 4.17).

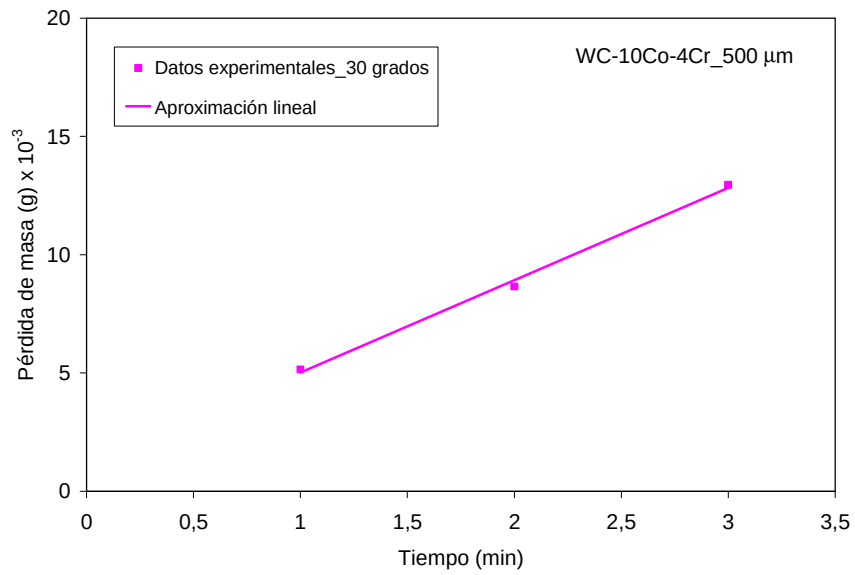
Las micrografías correspondientes a la morfología de las huellas de erosión obtenidas por MEB para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co y para las dos condiciones de ángulo de impacto 30° y 90° utilizados, se presentan en las Figuras 4.59-4.62. En estas figuras se puede observar que para los ensayos realizados a 30° de ángulo de impacto la morfología de la huella de desgaste en ambos recubrimientos (Figuras 4.59 y 4.61) consiste de surcos o rayas y grietas de fractura, mientras que para 90° de ángulo de impacto en las huellas de desgaste de ambos recubrimientos (Figuras 4.60 y 4.62) se observa fractura de los carburos o remoción de las partículas con la formación de cráteres más profundos. Los análisis por EDX realizados en el centro de las huellas (Figuras 4.59c-4.62c) no evidenció la presencia Fe, lo que corrobora que el desgaste erosivo ocurre únicamente en el recubrimiento.

Tabla 4.16. Resultados de la tasa de erosión de estado estacionario para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.

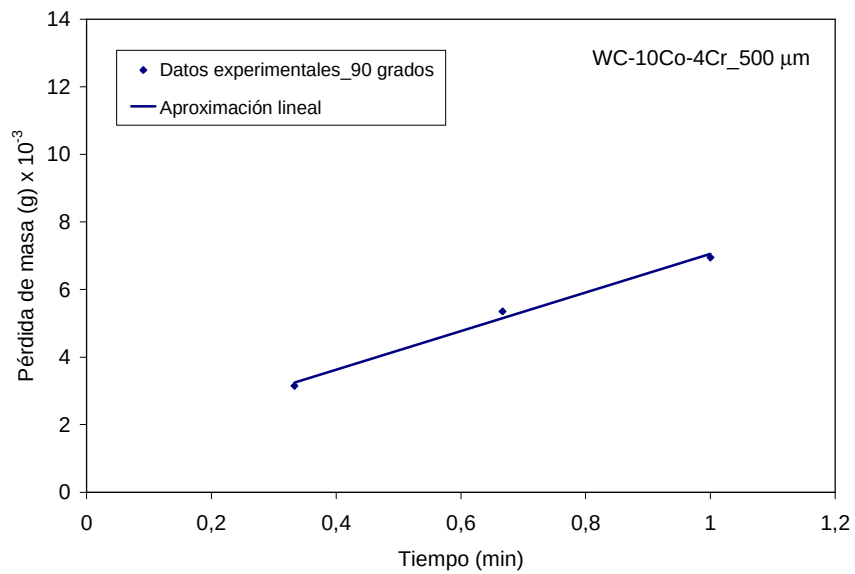
Recubrimientos	Tasa de erosión de estado estacionario [g/min] x 10 ⁻³	
	Ángulo de impacto	
	30°	90°
WC-12Co_350 µm	4,65 ± 0,17	8,45 ± 0,60
WC-10Co-4Cr_500 µm	3,90 ± 0,23	5,70 ± 0,52

Tabla 4.17. Resultados de la tasa de erosión promedio y la resistencia a la erosión para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co.

	Tasa de erosión promedio [mm ³ /g]		Resistencia a la erosión [g/mm ³]	
	Ángulo de impacto			
Compuesto	30°	90°	30°	90°
WC-12Co_350 μm	0,156 ± 0,006	0,289 ± 0,021	6,40 ± 0,23	3,45 ± 0,25
WC-10Co-4Cr_500 μm	0,133 ± 0,008	0,195 ± 0,018	7,52 ± 0,45	5,12 ± 0,47

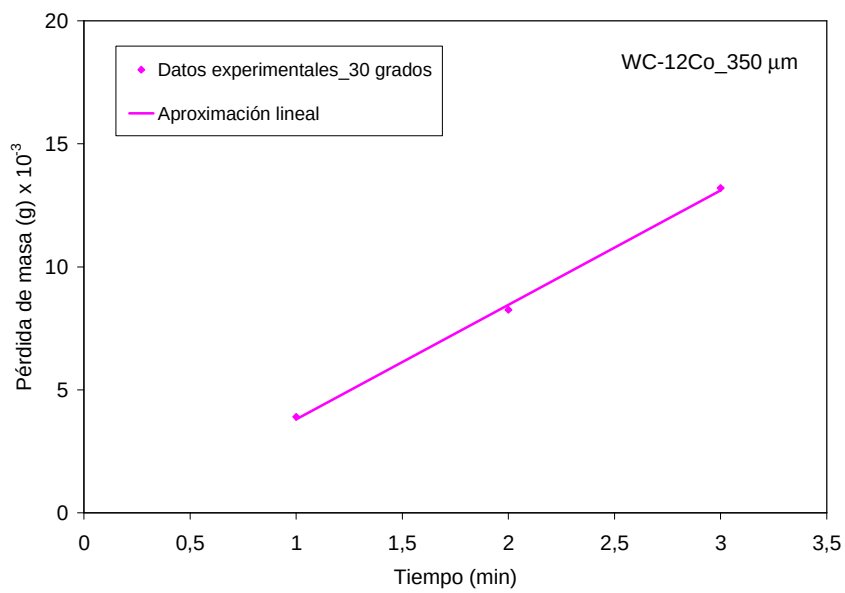


(a)

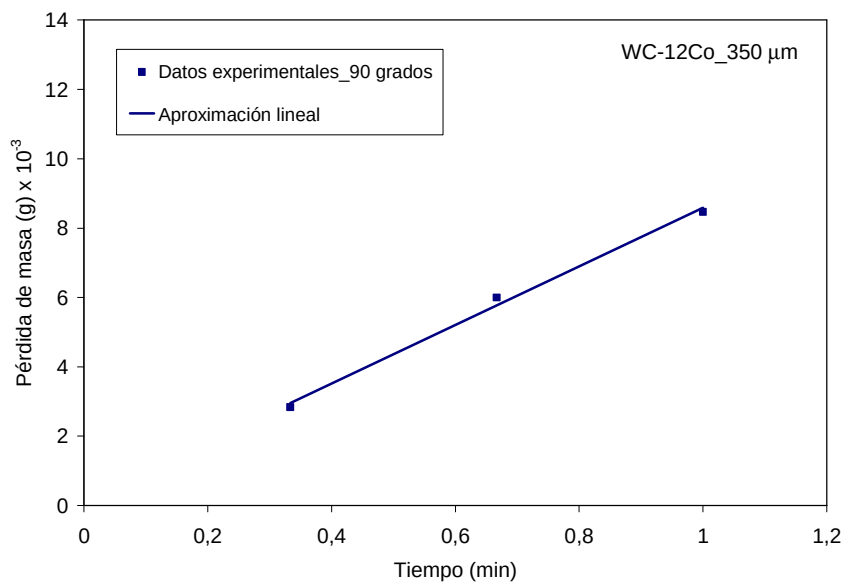


(b)

Figura 4.57. Gráficos de pérdida de masa en función del tiempo para los ensayos de erosión del recubrimiento de WC-10Co-4Cr, realizados a dos ángulos de impacto: (a) 30° y (b) 90°.

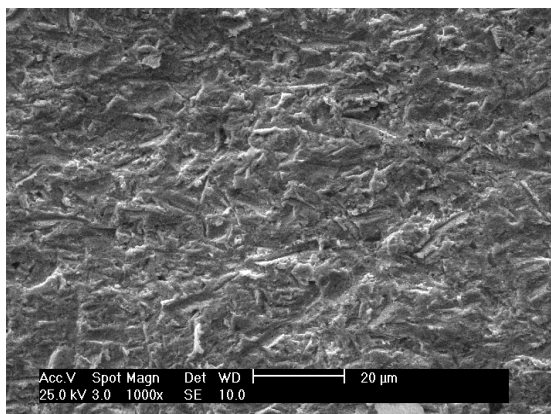


(a)

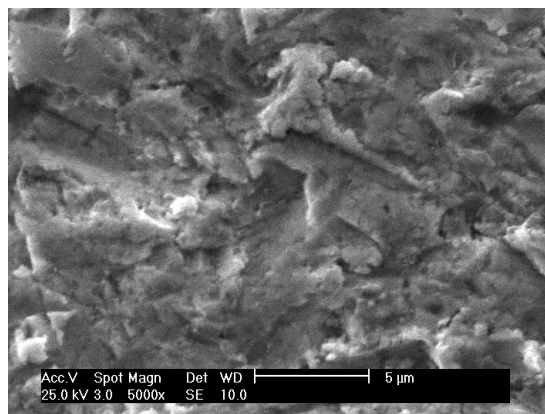


(b)

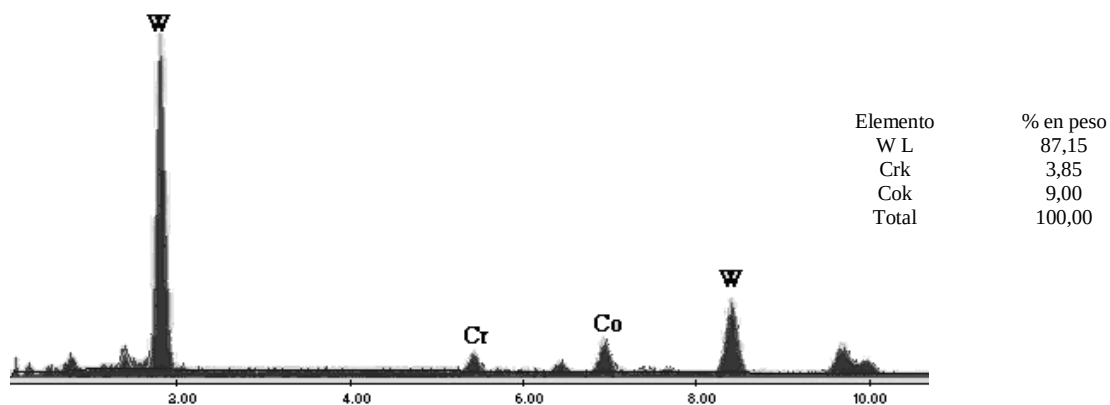
Figura 4.58. Gráficos de pérdida de masa en función del tiempo para los ensayos de erosión del recubrimiento de WC-12Co, realizados a dos ángulos de impacto: (a) 30° y (b) 90°.



(a)

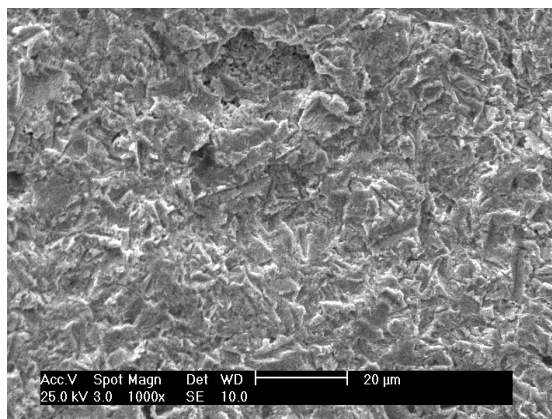


(b)

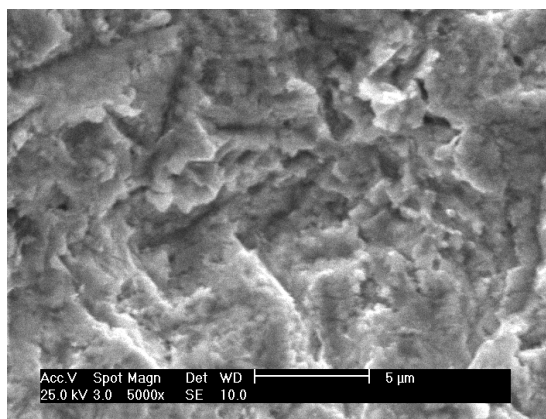


(c)

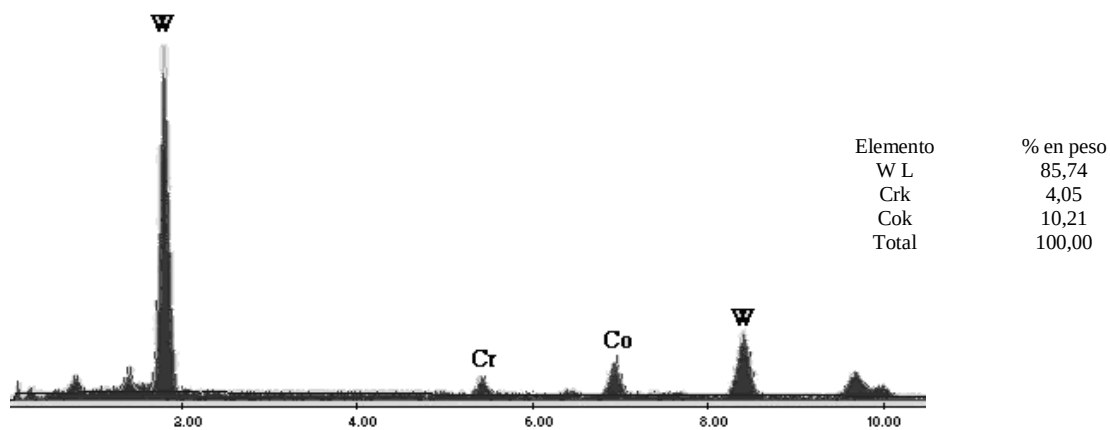
Figura 4.59. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr sometido a ensayos de erosión a 30° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) análisis químico por EDX.



(a)

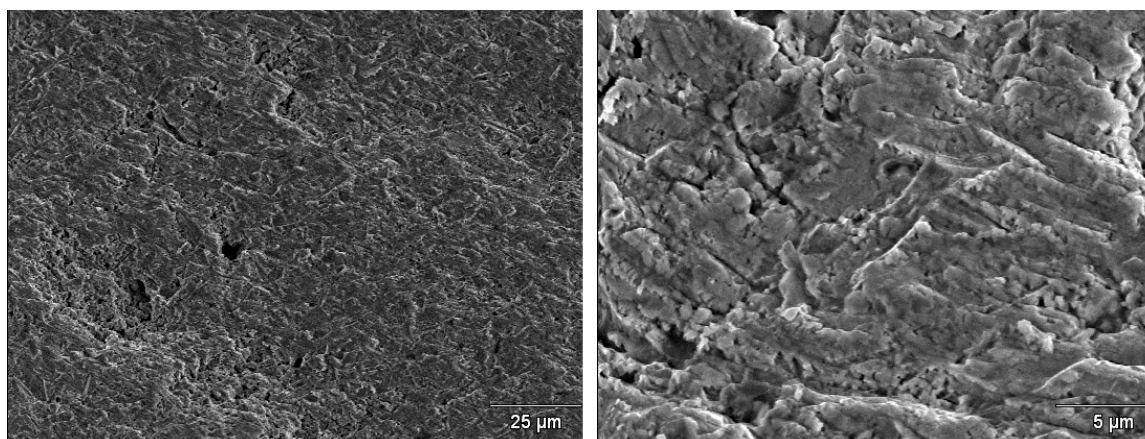


(b)



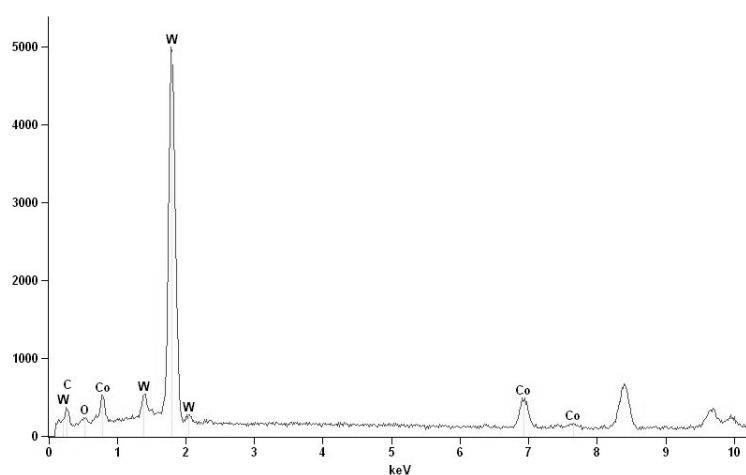
(c)

Figura 4.60. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr sometido a ensayos de erosión a 90° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.



(a)

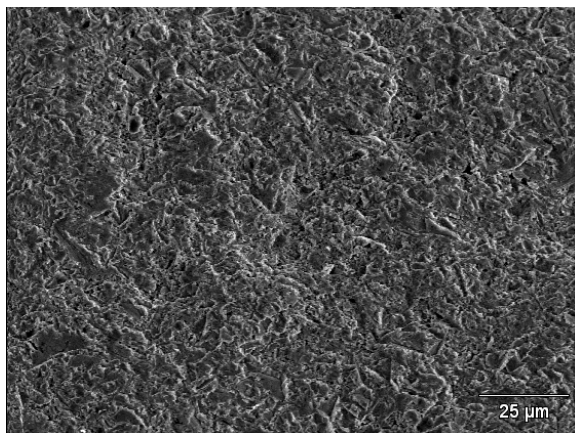
(b)



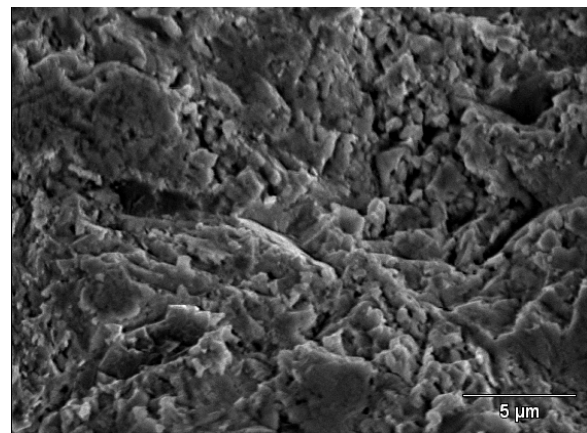
Elemento	% en peso
W L	88,54
Co k	11,46
Total	100,00

(c)

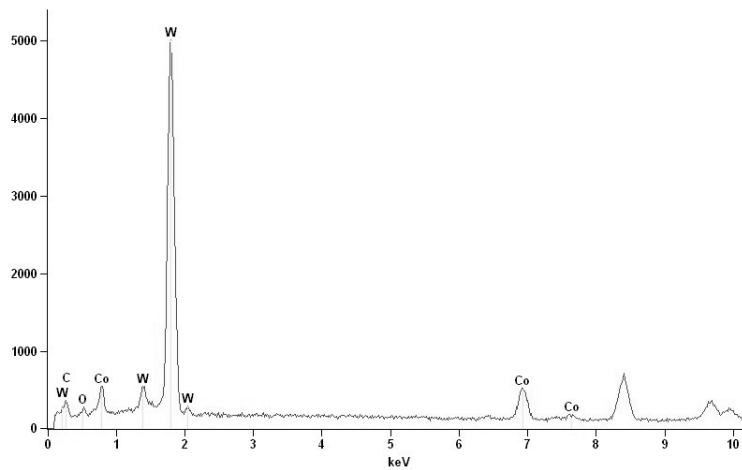
Figura 4.61. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios del recubrimiento de WC-12Co sometido a ensayos de erosión a 30° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.



(a)



(b)



(c)

Elemento	% en peso
W L	88,54
Cok	11,,46
Total	100,00

Figura 4.62. Micrografías por MEB en el modo de imágenes de electrones secundarios, para el recubrimiento de WC-12Co sometido a ensayos de erosión a 90° de ángulo de impacto, en la región central de la huella de desgaste: (a) morfología de la huella, (b) detalle a 5000x y (c) microanálisis químico por EDX.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo de este capítulo es entender cómo las características microestructurales de los compuestos a base de WC-Co pudieran afectar el comportamiento mecánico y el desempeño tribológico frente al desgaste erosivo de dichos materiales.

5.1. Caracterización microestructural de los compuestos a base de WC-Co.

Los compuestos volumétricos estudiados en el presente trabajo son considerados grados comerciales del tipo puro. Para los compuestos grado A y C, al correlacionar los elementos identificados a través del análisis químico por EDX y presentado en las Figuras 4.5-4.8, respectivamente se logró deducir que diferentes tipos de carburos cúbicos tales como TiC, TaC y NbC fueron añadidos para el compuesto grado A, mientras que para el compuesto grado B han sido añadidas solamente los de TiC y NbC. Asimismo, para el compuesto grado D se encontró la presencia de Ru. Estas adiciones son consideradas inhibidores del crecimiento de las partículas de WC, es decir, refinadores de grano [Morton *et al.* 2005, Upadhyaya 2001, Santhanam *et al.* 1990]. A pesar de que en el compuesto grado B no pudo ser identificado ningún aditivo, debido a limitación en la capacidad de detección, es evidente que durante el proceso de fabricación se adicionaron carburos cúbicos refinadores de grano, entre los cuales cabe mencionar la adición de Cr_3C_2 , tal como ha sido indicado por el proveedor de los compuestos (Tabla 3.1). Es a raíz de esta adición, que se explica el hecho de que el compuesto grado B presenta el menor tamaño de partículas de WC de todos los compuestos bajo estudio. Asimismo, es importante resaltar que el proceso de obtención de dichos compuestos se realizó en condiciones óptimas que no permitieron la aparición de la fase frágil η en su composición (Figura 4.9).

En el estudio microestructural de los recubrimientos WC-10Co-4Cr y WC-12Co (Figura 4.39a y 4.40a), respectivamente, se observó que éstos presentan una morfología uniforme y densa pero la típica microestructura de lamelas con capas superpuestas y orientadas de forma paralela a la interface no se evidenció fácilmente. Esta microestructura es típica de recubrimientos a base de WC-Co obtenidos por el proceso de HVOF, debido a que en este proceso se presentan altas velocidades de impacto de las partículas [Lima *et al.* 2005]. Sin embargo, a través de una inspección cuidadosa a un mayor aumento (Figuras 4.39b y 4.40b), es posible distinguir características relacionadas a la microestructura de capas,

tales como, límites interlamelares. También, se observan pequeños huecos y granos equiaxiales de WC de diferentes tamaños embebidos en una matriz de Co, características ya mencionada en un trabajo previo en relación al recubrimiento de WC-12Co depositado por HVOF [Santana *et al.* 2008a].

La microestructura densa presentada por los recubrimientos fue corroborada a través de la determinación de la porosidad aparente (Figura 4.42) que fue menor que el 1% tanto en la sección transversal, como en la superficie para ambos recubrimientos. Valores similares de porosidad también han sido reportado por varios investigadores [Factor y Roman 2002a] para recubrimientos a base de WC-Co depositados por HVOF.

Adicionalmente, en las Figuras 4.39c y 4.40c correspondientes a los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente, se observan regiones oscuras y brillantes en la fase continua del aglomerante. Estas regiones han sido identificadas como regiones ricas en W y Co, respectivamente, [Steward *et al.* 2000]. Esta composición inhomogénea del aglomerante se produce debido tanto a la disolución del WC durante el proceso de rociado, como al rápido enfriamiento de los polvos cuando alcanzan el sustrato. En estas regiones brillantes, las partículas de carburos se encuentran en forma redondeadas, lo cual es característico del proceso de disolución del WC en la matriz de Co [Chivavibul *et al.* 2007], mientras que en las regiones donde el aglomerante es más oscuro las partículas de WC son más angulares.

Adicionalmente, a través del análisis de la microestructura de las muestras atacadas (Figura 4.41) para ambos recubrimientos, se pudo observar que los recubrimientos presentan una fase de color negro posiblemente atribuida a la fase η , debido a su morfología dendrítica [Haller 1992]. Aunque, en el espectro de los recubrimientos sólo se pudo identificar la fase η como el compuesto $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ en el recubrimiento de WC-12Co, el estudio por MEB de las muestras atacadas indica que en ambos recubrimientos se forma la fase η . Esta fase nuclea y crece debido a la disolución constante de WC en el Co líquido durante el proceso de rociado y su presencia está controlada por la cantidad de carbono presente en la fase Co [Haller 1992].

En los patrones de difracción de rayos X (DRX), mostrados en las Figuras 4.43 y 4.44 para los polvos y los recubrimientos del WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente, se observa que los patrones de DRX de los polvos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co son similares, presentando picos cristalinos de las fases WC y Co metálico. Por otra parte, en los patrones de DRX de los recubrimientos rociados térmicamente se observa que la decarburización de la fase de WC se hizo inminente, es decir, se encontró la presencia de la fase perjudicial de W_2C . Además de presentar los picos cristalinos de las fases WC y W_2C en ambos recubrimientos, en este tipo de recubrimientos rociados térmicamente

también se hace común la formación de la fase cristalina $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$ [Yang *et al.* 2000, Steward *et al.* 2000], aunque esta última sólo fue observada en el espectro del recubrimiento de WC-12Co como el compuesto $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (Figura 4.43). Adicionalmente, en el recubrimiento de WC-12Co el espectro evidenció la presencia de una posible fase amorfa-nanocristalina rica en W-Co-C, ya que entre los ángulos 2θ de 42 y 44° se observa un pequeño pico ensanchado que podría indicar la presencia de una fase amorfa con una pequeña cantidad de precipitación de la fase $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ [Villiers *et al.* 1998, Stewart *et al.* 1998].

Asimismo, es importante determinar cuantitativamente el grado de decarburización de los recubrimientos, ya que éste es un parámetro importante en la discusión de las propiedades de desgaste de los mismos. Por lo general, se requiere un menor grado de decarburización para alcanzar las óptimas propiedades de desgaste [Savarimuthu *et al.* 2000]. Por lo tanto, se determinaron las relaciones de las alturas de los picos $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$ para ambos recubrimientos, resultando ser 5,5% y 11,4% para los recubrimientos de WC-10Co-4Cr y WC-12Co, respectivamente. Esto indica que el recubrimiento de WC-12Co, con un mayor valor de relación de picos $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$, presenta la mayor decarburización. La decarburización ocurre debido a la descomposición de la fase WC en W_2C por la compleja interacción de los elementos constituyentes y la reacción con el oxígeno del aire durante el proceso de rociado térmico [Perry *et al.* 2002, Celik *et al.* 2006, Qiao *et al.* 2003, de Souza y Neville 2003, Yang *et al.* 2003].

5.2. Dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura de los compuestos a base de WC-Co.

La dureza en los compuestos a base de WC-Co es principalmente influenciada por la fase de WC, ya que ésta es una fase dura y frágil, mientras que la fase de Co es dúctil y blanda. Los aspectos más resaltantes que serán presentados en este subcapítulo se refieren a los concernientes a la correlación existente entre las características microestructurales de estos materiales y algunas de las propiedades evaluadas en este estudio. En este sentido, en las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran los resultados de dureza Vickers convencional en función de la fracción volumétrica de la fase WC y el tamaño de partícula de esta fase, respectivamente. Los resultados descritos indican una buena correlación para los compuestos volumétricos, ya que la mayor dureza se encuentra cuando la fracción volumétrica de la fase de WC es alta y el tamaño de partícula es pequeño. Algunos investigadores [Kim *et al.* 2006] coinciden que la fracción volumétrica es el parámetro microestructural que presenta una mayor influencia en los resultados de dureza, seguido del tamaño de partículas de carburo de tungsteno.

Sin embargo, en los resultados correspondientes a los recubrimientos (Figuras 5.1 y 5.2) no se observó una relación directa entre la dureza y la fracción volumétrica de la fase de WC y/o tamaño de partícula del WC. En este sentido, el mayor valor de dureza del recubrimiento WC-10Co-4Cr pareciera estar gobernado por la adición de Cr en la fase aglomerante de Co, lo cual podría indicar una mayor resistencia en el aglomerante, contribuyendo así a una mayor densificación de las partículas de WC [Karimi *et al.* 1993] y, por lo tanto, a un incremento en la dureza del recubrimiento.

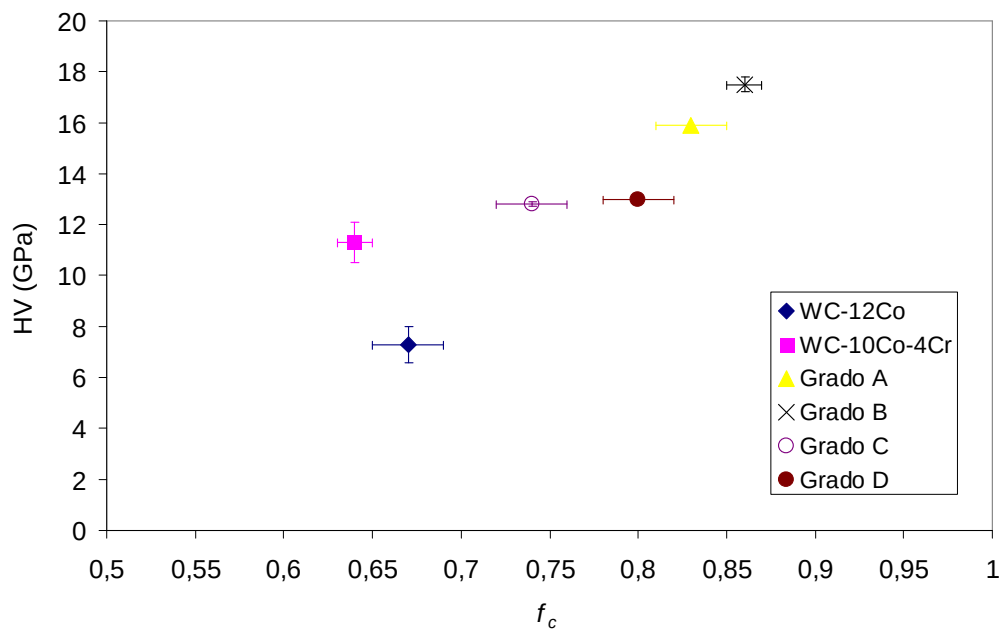


Figura 5.1. Dureza Vickers convencional en función de la fracción volumétrica de la fase de WC para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

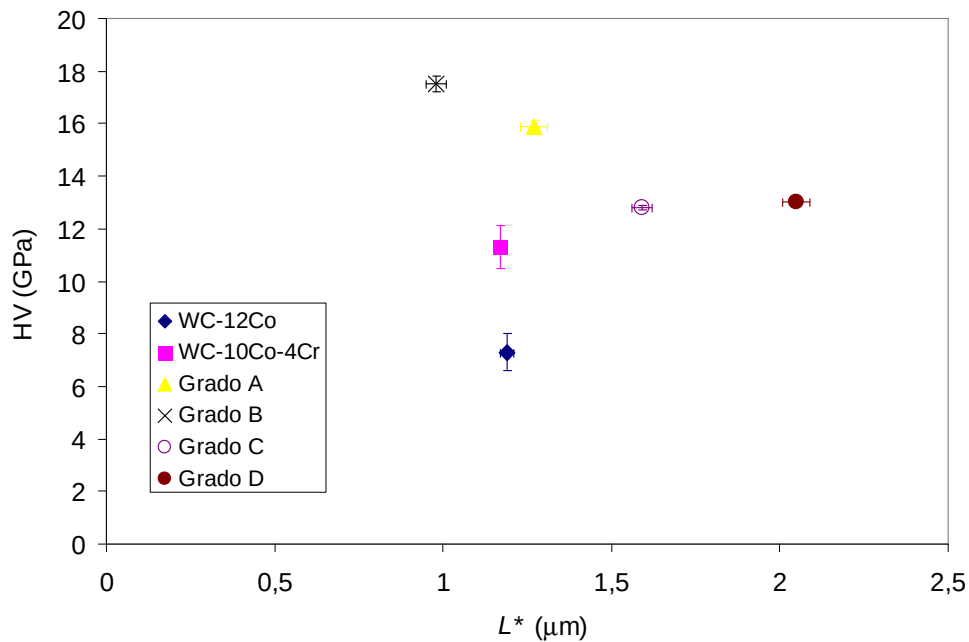


Figura 5.2. Dureza Vickers convencional en función del tamaño de partícula de la fase de WC para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

Otro aspecto importante en la evaluación de la dureza de los materiales a base de WC-Co es el efecto del tamaño de la indentación (ISE), debido al cual la dureza disminuye a medida que la carga se incrementa. En los compuestos volumétricos esta tendencia se observa a muy bajas cargas por debajo de $\sim 1\text{N}$ (Figura 4.12). Algunos investigadores [Gong *et al.* 2003] indican que este comportamiento no sólo debería ser atribuido a fenómenos de apilamiento, hundimiento o microagrietamiento, sino al despunte del indentador. En este sentido, Menčík *et al.* (1997) han indicado que a muy bajas profundidades de penetración (varias décimas de nanómetros), los valores determinados para módulo de elasticidad no son confiables, debido no sólo a la influencia de la forma irregular de la punta del indentador sino a la rugosidad superficial y a errores al azar en el equipo de medición.

En este sentido, para los recubrimientos bajo estudio se observó que en los gráficos correspondientes a la variación de la dureza instrumentada en función de la carga aplicada (Figura 4.45) determinada tanto en la superficie, como en la sección transversal de los depósitos, se presentó el ISE hasta una carga $\sim 2\text{N}$, en donde la dureza disminuye progresivamente a medida que aumenta la carga de indentación. Existen muchas teorías que intentan explicar el ISE en los materiales [Kimmari y Kommel 2006, Gong *et al.* 2003, Gong *et al.* 2001]. Sin embargo, en el caso de los recubrimientos

proyectados térmicamente este comportamiento pudiera estar relacionado a la heterogeneidad de la microestructura local asociada con el volumen indentado. A bajas cargas aplicadas, la indentación produce un pequeño volumen de material deformado, por lo que las “heterogeneidades” tales como límite de lamelas, huecos etc. se hacen importantes, produciendo un marcado ISE. Por el contrario, a cargas elevadas, el volumen deformado aumenta y se espera una menor variación en el valor de dureza obtenido. Asimismo, a medida que la carga de indentación aumenta, también se espera que la dureza disminuya debido a que se produce un mayor número de grietas, lo cual previene la recuperación elástica de estos recubrimientos.

En la Figura 4.45, también se observa que las curvas de dureza determinadas con el indentador Berkovich presentan una gran desviación. Este mismo comportamiento se puede observar para el caso de los valores obtenidos utilizando el indentador Vickers, donde se aprecia una gran barra de error respecto al valor promedio para cada carga ensayada. Esta variabilidad ha sido encontrada frecuentemente para los recubrimientos termorrociados [Li y Ding 2001, Venkataraman *et al.* 2007, Li y Khor 2002].

En cualquier caso, bien sea analizando los resultados de dureza con el indentador Berkovich H_{IT}^B , o con el indentador Vickers H_{IT}^V (Tabla 4.10), existe una ligera tendencia que sugiere una mayor dureza de los depósitos evaluados en la sección transversal respecto a la superficie. Sin embargo, la gran desviación estándar de los resultados no permite que dicha observación sea definitiva. Estos resultados podrían estar acordes con los resultados presentados en otras investigaciones [Li y Ding 2001, Kim y Kweon 1999, Venkataraman *et al.* 2007, Li y Khor 2002, La Barbera *et al.* 2008, Lima *et al.* 2001], en el sentido que la dureza en la sección transversal debería ser mayor que en la superficie, ya que entre otros aspectos una mayor dureza en la sección transversal estaría asociada a una menor cantidad de porosidad aparente, tal y como se ha encontrado en los depósitos bajo estudio donde la porosidad aparente en la superficie es cercana al 1% y en la sección transversal a aproximadamente 0,2% para ambos recubrimientos.

En cuanto a la relación h_f/h_{max} obtenida sobre los depósitos al utilizar el indentador Vickers con una carga aplicada de 9,8N (Tabla 4.10), se encontró que para todos los casos esta relación es mayor que 0,7. De acuerdo a Bolshakov y Pharr (1998) la cantidad de apilamiento “piling-up” o hundimiento “sink-in” depende del parámetro h_f/h_{max} y la capacidad de endurecimiento por deformación del material. Cuando $h_f/h_{max} > 0,7$ y el material no se endurece por deformación de manera apreciable, el fenómeno de apilamiento puede hacerse importante y los valores obtenidos por el método de Oliver y Pharr (1992, 2004) pueden producir significativos errores debido a la sub-estimación del área de

contacto, lo cual finalmente generará una sobre-estimación en el valor de la dureza y del módulo elástico. En este sentido, debido a que las curvas de carga-descarga por si solas no permiten predecir si el material se endurece por deformación, se llevaron a cabo algunos ensayos de indentación convencional empleando un indentador Vickers y una carga de 9,8N con la finalidad de estimar la confiabilidad de los resultados obtenidos por simple observación al microscopio de las huellas generadas en los dos recubrimientos en ambas direcciones (Figura 4.46). Estas micrografías muestran claramente que no ha ocurrido un excesivo “piling-up”, tal como se ha encontrado en un trabajo previo [La Barbera *et al.* 2008] en el que se estudiaron aleaciones base níquel depositadas por HVOF donde la relación h_f/h_{max} fue de aproximadamente 0,78. Además, la ausencia de “piling-up” se correlaciona bastante bien con el hecho que los valores de dureza Vickers convencional HV, presentados en la Tabla 4.10, son muy similares a aquellos reportados para los ensayos de indentación instrumentados H_{IT}^V . Asimismo, los valores de dureza coinciden con otros reportados en la literatura en recubrimientos termorrociados a base de WC-Co por [Bolelli *et al.* 2006, Puchi *et al.* 2006, Factor y Roman 2000, Skandan *et al.* 2000].

Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos para los compuestos volumétricos (Figura 4.13), se puede ilustrar la dependencia del módulo de elasticidad con la carga aplicada hasta aproximadamente 1N. Posteriormente a este valor, el módulo de elasticidad se hace aproximadamente constante para cada grado. Además, en los resultados concernientes a los valores del módulo de elasticidad de los recubrimientos (Figura 4.47), determinados con los indentadores Berkovich y Vickers, se puede notar que los mismos disminuyen a medida que la carga aplicada aumenta, siendo el cambio menos pronunciado para cargas mayores que aproximadamente 2N, en una forma similar a lo que ocurre con la dureza instrumentada. Para ambos recubrimientos se puede observar que el módulo elástico en la superficie es mayor que aquel encontrado en la sección transversal. Sin embargo, en ambos casos siempre está presente la imposibilidad de reducir la variabilidad propia que se presenta al evaluar los recubrimientos termorrociados. A pesar de esto, los valores del módulo de elasticidad independiente de la carga determinados según el método de Oliver y Pharr (1992, 2004) (Tabla 4.11) se encuentran alrededor de 250 GPa, el cual es un valor bastante razonable para este tipo de recubrimientos a base de WC-Co y está de acuerdo con otros resultados reportados por varios investigadores [Bolelli *et al.* 2006, Chivavibul *et al.* 2007, Lima *et al.* 2005, Lima *et al.* 2004].

Es importante destacar que aunque los recubrimientos proyectados térmicamente a base de carburo de tungsteno estudiados en el presente trabajo presentaron una pequeña porosidad, los valores correspondientes a la dureza y módulo de elasticidad están por debajo de los valores encontrados para

los compuestos volumétricos a base de carburo de tungsteno, lo cual es característico de materiales depositados por técnicas de rociado térmico.

Adicionalmente, en este estudio se ha realizado una validación con los valores del módulo de Young determinados para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr en ambas direcciones, obtenidos a través del método de Oliver y Pharr (1992, 2004), con aquellos encontrados utilizando el método propuesto por Marshall *et al.* (1982). De este modo, los resultados han indicado una buena correlación entre ambos métodos (Tabla 4.11), aunque, se podrá señalar que existe una mayor desviación estándar debido a la falta de precisión en la medición de la diagonal más pequeña de la indentación Knoop, como consecuencia de la heterogeneidad de los depósitos.

Por otro lado, si definimos al término Φ como un factor de anisotropía que relacione una propiedad (dureza o módulo de elasticidad) obtenida en la superficie (P^S) respecto a aquella obtenida en la sección transversal (P^{ST}), es decir: $\Phi = P^S / P^{ST}$ encontraremos que dichos resultados sugieren un factor de anisotropía, cercano a la unidad. En la Tabla 5.1 se presentan los valores del término Φ calculados utilizando los resultados de dureza (Φ_H) y módulo de elasticidad (Φ_E) obtenidos mediante los ensayos instrumentados con el indentador Berkovich. Por lo tanto, se puede decir que estos depósitos tienen un comportamiento cuasi-isotrópico, lo cual en una buena medida estaría bien correlacionado con el análisis microestructural en el que se señaló la dificultad en observar una microestructura de tipo lamelar altamente orientada en la sección transversal, la cual es muy similar a aquella encontrada sobre la superficie de los depósitos.

Luego, esta observación pareciera indicar que los resultados aquí obtenidos correspondientes a la dureza y módulo elástico, dependen en una buena parte de la ausencia de este tipo de microestructura lamelar y, en menor medida, del grado de porosidad aparente. Los valores de la porosidad aparente reportados para estos depósitos indican que se trata de recubrimientos altamente densos. En este sentido, en trabajos previos [Lima y Marple 2003a, Lima y Marple 2003b, Lima y Marple 2004] se ha reportado que para producir depósitos proyectados térmicamente con características cuasi-isotrópicas es muy importante obtener recubrimientos con alta densidad y uniformidad microestructural

Lima y Marple (2004) utilizando los resultados de un análisis de modelado sobre un recubrimiento de óxido de titanio (TiO_2) proyectado térmicamente explican que el origen del comportamiento cuasi-isotrópico es debido a que el área superficial de las grietas intra-lamelares verticales es aproximadamente dos veces el área superficial de los poros inter-lamelares horizontales. Aunque, en los recubrimientos estudiados no se apreció esta red extensa de grietas intra-lamelares

verticales, si se pudo observar que al realizar los ensayos de indentación, entorno a la huella generada, se producían no solamente grietas paralelas a la intercara sustrato-recubrimiento, sino que también existía la presencia de otras grietas tanto verticales como a 45°.

Tabla 5.1. Factor de anisotropía Φ y relación H_{IT}^B/E^B determinada empleando los resultados obtenidos con el indentador Berkovich para ambos recubrimientos.

Recubrimientos	Φ_H	Φ_E	H_{IT}^B/E^B
WC-10Co-4Cr S	0,94	1,11	0,044
WC-10Co-4Cr ST			0,051
WC-12Co S	1,09	1,12	0,035
WC-12Co ST			0,036

Por otra parte, en relación a la determinación de la tenacidad de fractura en los compuestos volumétricos a base de WC-Co, tal como se indicó en el capítulo IV, se realizó una estimación de la morfología de las grietas mediante la metodología propuesta por Lube (2001). De esta manera, los resultados obtenidos mostraron que los compuestos grado A, C y D presentaban una morfología de grietas tipo mediana-radial, mientras que el compuesto grado B mostró una morfología de grietas tipo Palmqvist. En este sentido, se seleccionó el modelo de Shetty *et al.* (1985), correspondiente a un agrietamiento Palmqvist, para la determinación de la tenacidad de fractura del compuesto grado B. Asimismo, para los casos de agrietamiento tipo mediana-radial se escogió el modelo de Evans y Charles (1976) para el cálculo de la tenacidad de fractura, ya que los valores obtenidos por éste son similares a los encontrados con los modelos de Lawn *et al.* (1980) y Antis *et al.* (1981), además de ser uno de los modelos más ampliamente utilizados para la determinación de la tenacidad de fractura de materiales a base de WC.

Los resultados muestran que los compuestos grado A y B (con 6% en peso de Co) presentan valores de ~ 9 y $11 \text{ MPa m}^{1/2}$, respectivamente. Resultados similares a los del compuesto grado A han sido reportados en la literatura para compuestos de WC-6Co [Jia *et al.* 1998, Santhanam *et al.* 1990]. En este sentido, una posible explicación pudiera atribuirse al hecho de la diferencia en el tamaño de partículas de WC (L^*), en la fracción volumétrica de esta fase (f_c) y en el camino libre medio de la fase aglomerante (λ). En las Figuras 5.3-5.5, se presentan los gráficos correspondientes a la correlación entre esta propiedad y los parámetros microestructurales antes mencionados. En éstas se puede

observar que para los compuestos grado A y B, se presenta una tendencia que indica que el compuesto que presenta el menor tamaño de partículas de WC, mayor fracción volumétrica de la fase de carburo y, a su vez, menor camino libre medio del aglomerante exhibe un mayor valor de tenacidad de fractura. Este resultado podría ser contradictorio a lo reportado ampliamente en la literatura que indica que a mayor camino libre medio del aglomerante, mayor tenacidad de fractura [Jia *et al.* 1998]. Sin embargo, en este sentido, pudiera argumentarse que la mayor tenacidad de fractura se debe al tipo de agrietamiento Palmqvist encontrado para el compuesto grado B, ya que los materiales con este tipo de morfología de grietas presentan altos valores de tenacidad de fractura.

Asimismo, si se observan los valores de tenacidad de fractura para los compuestos grado C y D (Figura 5.5), cuyos contenidos de Co son de 11 y 9,5 % en peso, respectivamente, se puede concluir que, a pesar de la gran variabilidad en los resultados, el compuesto grado C, con un valor mayor de λ , presenta un menor valor de K_{IC} en comparación con el compuesto grado D. Estos resultados no coinciden con la tendencia ampliamente observada para materiales a base de WC-Co descrita por Jia *et al.* (1998), en donde a mayor camino libre medio del aglomerante mayor es la tenacidad de fractura. Una posible explicación podría ser dada en base a la adición de carburos cúbicos al compuesto grado C los cuales, por presentar una mayor dureza en comparación con el WC, podrían incrementar esta propiedad en el compuesto y, por consiguiente, producir una disminución en la tenacidad de fractura cuando se compara con el compuesto grado D. Además, también se podría considerar que el mayor valor de K_{IC} obtenido para el compuesto grado D pudiera ser adjudicado a la adición del elemento Ru, así como, a un mayor tamaño de partícula de WC. La proporcionalidad del valor de K_{IC} con el tamaño de partícula del WC ha sido reportado por [Cutler y Virkar 1985] quienes determinaron que a medida que incrementa el tamaño de partícula, el espesor de la película del aglomerante aumenta, haciendo que la grieta se desvíe para minimizar su distancia en la fase Co (de alta tenacidad), es decir, para tomar el camino de menor resistencia.

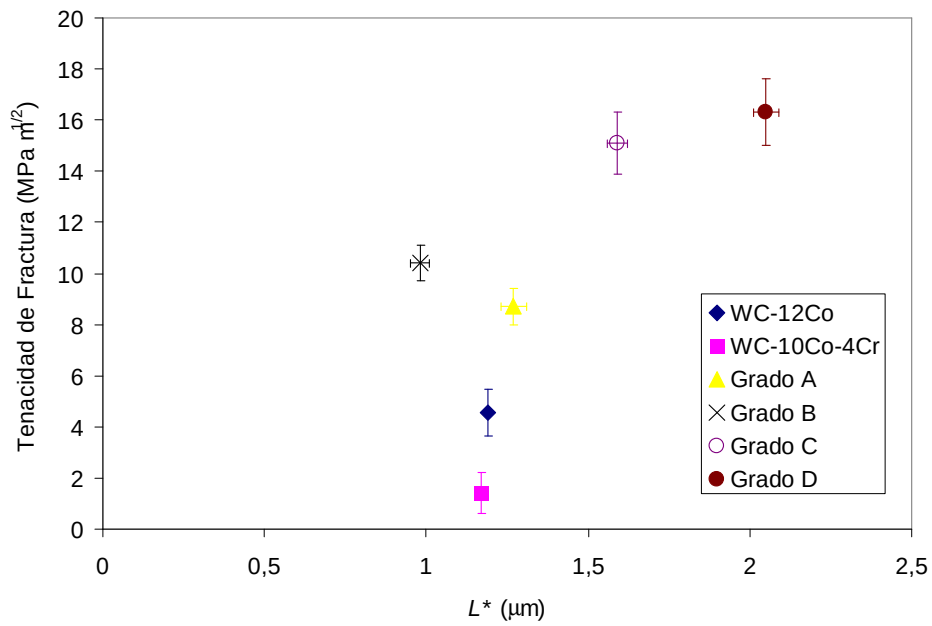


Figura 5.3. Valores de tenacidad de fractura en función del tamaño de partículas de WC, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

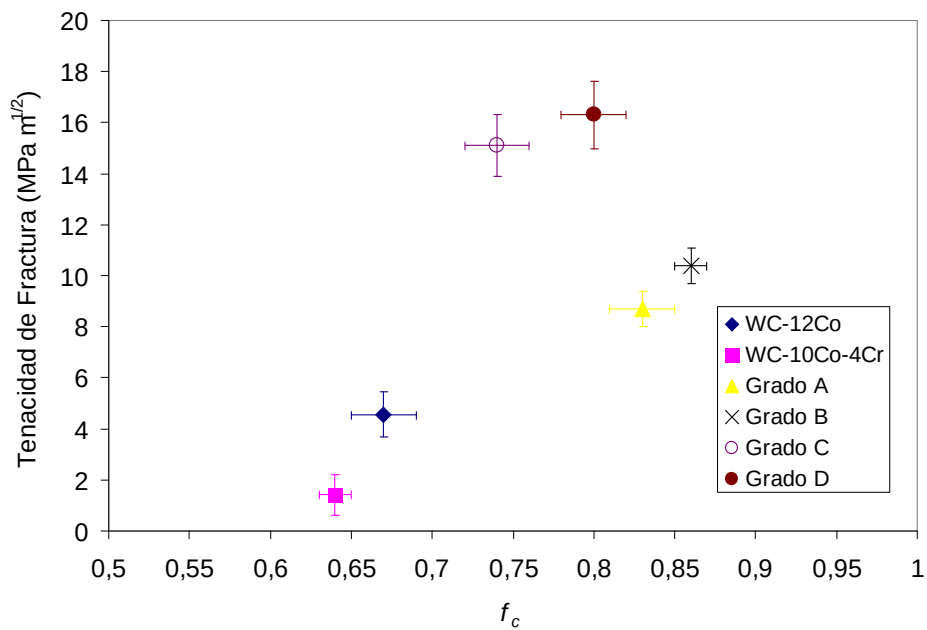


Figura 5.4. Valores de tenacidad de fractura en función de la fraccion volumétrica de carburo, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

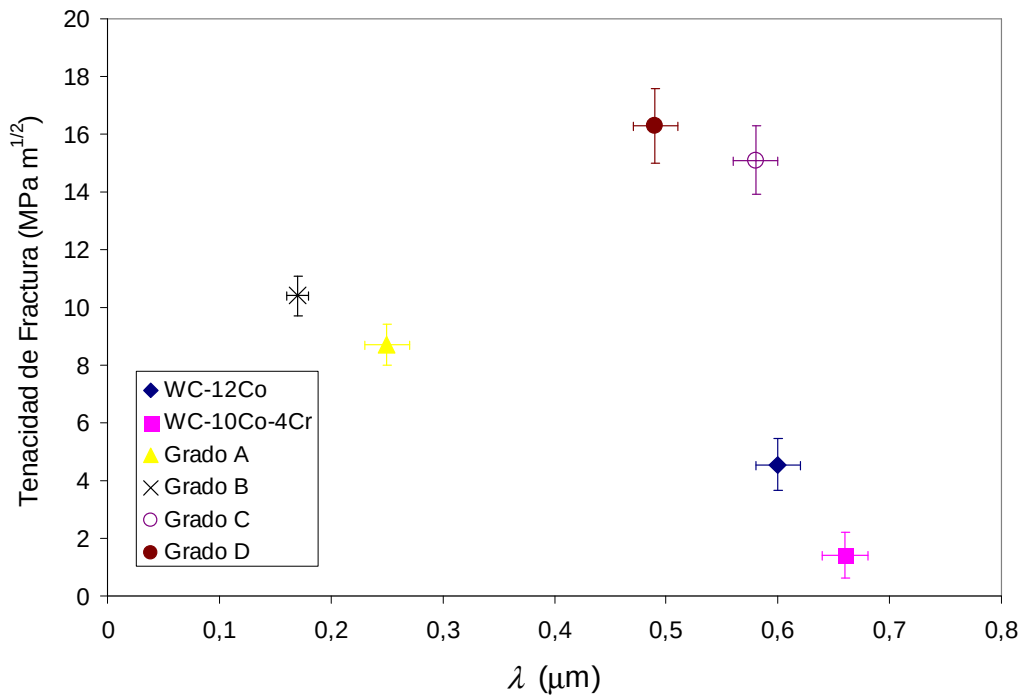


Figura 5.5. Valores de tenacidad de fractura en función del tamaño de partículas de WC, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

5.3. Esfuerzos residuales de los compuestos a base de WC-Co.

El estudio de los esfuerzos residuales en compuestos metal-cerámicos es importante por varias razones, ya que éstos afectan el comportamiento micromecánico en la región plástica, así como las características de fractura.

En los compuestos volumétricos a base de WC-Co, los esfuerzos residuales (a escala micro) que pueden ser estimados son de origen térmico, los cuales se producen durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización debido a la diferencia pronunciada entre los coeficientes de expansión térmica del WC y Co y, generalmente, ha sido observado que los esfuerzos residuales son compresivos en la fase de WC y de tensión en la fase de Co [Krawitz *et al.* 1988, Sayers 1987, French 1969, Gurland 1958].

Los resultados de los esfuerzos residuales superficiales obtenidos en la fase de WC de los compuestos volumétricos, mediante la técnica de difracción de rayos X, han sido presentados en la Tabla 4.6, para los compuestos grado A, C y D. Se obtuvieron valores de esfuerzos residuales

compresivos en la fase de WC y de tensión en la fase de Co y, estos tipos de esfuerzos, también han sido reportados por varios investigadores [Coats y Krawitz 2003, Mari *et al.* 1996, Ho y Lavernia 1995, Majumdar y Krawitz 1990, Krawitz *et al.* 1988, French 1969, Sayers 1987, Gurland 1958].

En el compuesto grado C, con un 11% en peso de Co, se obtuvo el mayor valor de esfuerzos residuales en compresión de aproximadamente 487 MPa en la fase de WC. Resultados similares han sido reportados para compuestos volumétricos de WC-10Co y WC-11Co por Coats y Krawitz (2003) y Mari *et al.* (1996), respectivamente. Por otra parte, los esfuerzos residuales compresivos en la fase de WC en los compuestos Grado A (~ 6% en peso Co) y grado D (~ 9,5 % en peso Co) fueron de aproximadamente 264 y 258 MPa, respectivamente. Esta tendencia de disminución de la magnitud de los esfuerzos residuales en el WC a medida que se reduce el contenido de cobalto, se encontró para el compuesto grado C en comparación con los compuestos grado A y D, también, ha sido encontrada por Coats y Krawitz (2003).

Asimismo, para los compuestos grado A, C y D también fueron obtenidos los valores de los esfuerzos residuales en la fase Co mediante la relación de balance de fuerzas. Los resultados evidencian que la magnitud de los esfuerzos residuales en tensión son superiores a 1 GPa (Tabla 4.6), siendo éstos mayores en el compuesto grado C seguido por los compuestos grado A y D. Estudios realizados por Exner (1979), mediante estimaciones teóricas, mostraron valores superiores a 1 GPa de esfuerzos residuales en el Co para una gran variedad de compuestos de WC-Co. Los altos esfuerzos en el Co son atribuidos a una alta resistencia a la fluencia *in situ* [Mari *et al.* 1996] y este incremento en la resistencia a la fluencia del aglomerante ha sido explicado en base a la restricción que sufre la fase aglomerante por las partículas de WC.

Adicionalmente, para el compuesto grado B (6% en peso Co) se encontró que los esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC son de tensión, y por ende, de acuerdo a la relación de balance de fuerzas, los esfuerzos residuales en la fase de Co son de compresión. En este sentido, algunos resultados de esfuerzos residuales en tensión en la fase de WC en compuestos volumétricos de bajo contenido de Co obtenidos por sinterización han sido reportados en la literatura por Gurland (1958).

Por otra parte, los resultados obtenidos de las estimaciones de los esfuerzos residuales en las capas superficiales de los recubrimientos a base de WC-Co, fueron presentados en la Tabla 4.13. Para los recubrimientos de WC-12Co (200 y 350 μm de espesor) y WC-10Co-4Cr (500 μm de espesor), se puede observar que los esfuerzos residuales determinados en la superficie son de naturaleza compresiva, lo cual no está de acuerdo con resultados previos reportados por otros autores para

recubrimientos a base de WC-Co en la condición depositada [Pina *et al.* (2003), Wang *et al.* 2004, Ahmed y Hadfield 1997]. Sin embargo, tomando en consideración que en el presente caso los recubrimientos fueron rectificadas, se podría suponer que este proceso de mecanizado pudo haber originado una deformación plástica no uniforme de las capas superficiales del recubrimiento y la introducción de esfuerzos residuales compresivos. Resultados similares han sido reportados por Murthy *et al.* (2001) para un recubrimiento de WC-Co-Cr. Asimismo, como ha sido indicado por Hegeman *et al.* (2001), los esfuerzos residuales determinados por la técnica de difracción de rayos X son obtenidos sobre las capas superficiales deformadas mediante el rectificado, ya que ellos encontraron en muestras volumétricas de WC-10Co rectificadas cuidadosamente una capa deformada de aproximadamente 1,5 μm de profundidad. Esta condición se da particularmente si se emplea una radiación de Cu ($K\alpha$) para la determinación de los esfuerzos residuales en materiales a base de WC, ya que la máxima profundidad de penetración es de aproximadamente 2 μm , la cual también fue reportado por Pina *et al.* (2003).

Por otra parte, en este trabajo también se ha estudiado la distribución de los esfuerzos residuales, así como, la magnitud de los mismos en materiales compuestos de metal-cerámicos depositados sobre sustratos de acero mediante la técnica de proyección térmica de HVOF. El estudio de la magnitud, así como el perfil de los esfuerzos residuales en componentes recubiertos es de vital importancia en el diseño de los mismos, ya que a partir de este conocimiento se evitarían fallas en el recubrimiento o sistema recubierto, tales como delaminación, pandeo o agrietamiento.

El perfil de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos se determinó a través de la técnica de remoción de material por agujereado mediante la utilización de galgas para medir las deformaciones de relajación. Los resultados de deformación de relajación medida en función de la profundidad se presentan en la Figura 4.53, para los recubrimientos de WC-12Co de ~ 200 y $350 \mu\text{m}$ de espesor. En ésta se observa que para ambos recubrimientos las deformaciones de relajación son negativas, lo cual podría indicar la presencia de esfuerzos residuales en tensión. Por el contrario, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr de $\sim 500 \mu\text{m}$ de espesor (Figura 4.54) las deformaciones de relajación positivas obtenidas a través del espesor indicaban que los esfuerzos residuales podrían ser de tipo compresivo. Otra característica interesante que se puede observar en estas gráficas son las diferencias entre los valores de las deformaciones reportadas para las tres galgas, lo cual en general puede ser atribuido a errores experimentales o a las características anisotrópicas de los recubrimientos proyectados térmicamente [Valente *et al.* 2005].

En los resultados de los perfiles de esfuerzos residuales a través de espesor mostrados en las Figuras 4.55 y 4.56, se puede observar que la distribución de esfuerzos residuales no es uniforme, tal y

como ha sido reportado para este tipo de recubrimientos [Kandil *et al.* 2001]. Los recubrimientos de WC-12Co (Figura 4.55) presentaron picos de esfuerzos, no exactamente en la intercara como ha sido reportado por otros investigadores [Guilemany *et al.* 2001, Matejicek y Sampath 2001], sino que el máximo esfuerzo residual se presenta a profundidades de 125 y 150 μm para los recubrimientos de 200 y 350 μm de espesor, respectivamente. Este hecho podría ser explicado en términos de la ocurrencia de varios fenómenos. En primer lugar, la deformación plástica del sustrato, que toma lugar durante la deposición, que mejoraría la relajación de esfuerzos en correspondencia con la intercara. En segundo lugar, una distribución variable de los esfuerzos de temple a través del espesor del recubrimiento, lo que originaría un cambio en los esfuerzos residuales totales, y en tercer lugar, la interacción no lineal entre los esfuerzos residuales de diferente naturaleza (esfuerzos térmicos, de temple y de impacto) [Santana *et al.* 2008, Santana *et al.* 2006, Gadow *et al.* 2005, Godoy *et al.* 2002, Clyne y Gill 1996]

En estos recubrimientos (WC-12Co), se pudo observar que la magnitud del esfuerzo máximo en tensión disminuye a medida que se acerca a la intercara, mientras que la magnitud del esfuerzo mínimo en compresión incrementa. Esta distribución de esfuerzos ha sido sugerida por Bansal *et al.* (2007), donde atribuye el hecho que la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos cercanos a la intercara es más grande que la de los esfuerzos en tensión debido a la superposición de los esfuerzos de impacto con los esfuerzos térmicos y de temple. Por lo tanto, el perfil de esfuerzos residuales encontrado para el recubrimiento de WC-12Co, haciéndose más importante en el recubrimiento de 350 μm de espesor, es caracterizado por altos esfuerzos residuales de tensión cercano a la superficie y seguido por altos esfuerzos compresivos cercanos a la intercara, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros investigadores [Voorwald *et al.* 2005, Stoke y Looney 2004, Pina *et al.* 2003] para recubrimientos a base de WC-Co proyectados térmicamente.

Comparando los recubrimientos de WC-12Co de ~ 200 y $350 \mu\text{m}$ de espesor (Figura 5.6), se encontró que el recubrimiento de menor espesor presentaba más altos esfuerzos residuales en tensión ($\sim 147 \text{ MPa}$ a $50 \mu\text{m}$ de profundidad) cercanos a la superficie en comparación con el de mayor espesor ($\sim 30 \text{ MPa}$ a $50 \mu\text{m}$ de profundidad). Resultados similares también han sido reportados por Stokes y Looney 2004, quienes han atribuido este comportamiento a una disminución en la magnitud tanto de los esfuerzos residuales de temple (en tensión), como de los esfuerzos residuales térmicos (compresivos) cuando el espesor de un recubrimiento es mayor.

Sin embargo, si se comparan los máximos esfuerzos de von Mises para los dos espesores se observa que los valores son muy similares, con la diferencia que en el de mayor espesor éstos se

encuentran más cerca de la intercara sustrato/ recubrimiento que en el caso del deposito de menor espesor.

En relación a los esfuerzos residuales efectivos de von Mises (Figura 5.7.) se pudo observar que el máximo esfuerzo presentado para ambos recubrimientos es menor que la resistencia a la fluencia del recubrimiento y el sustrato.

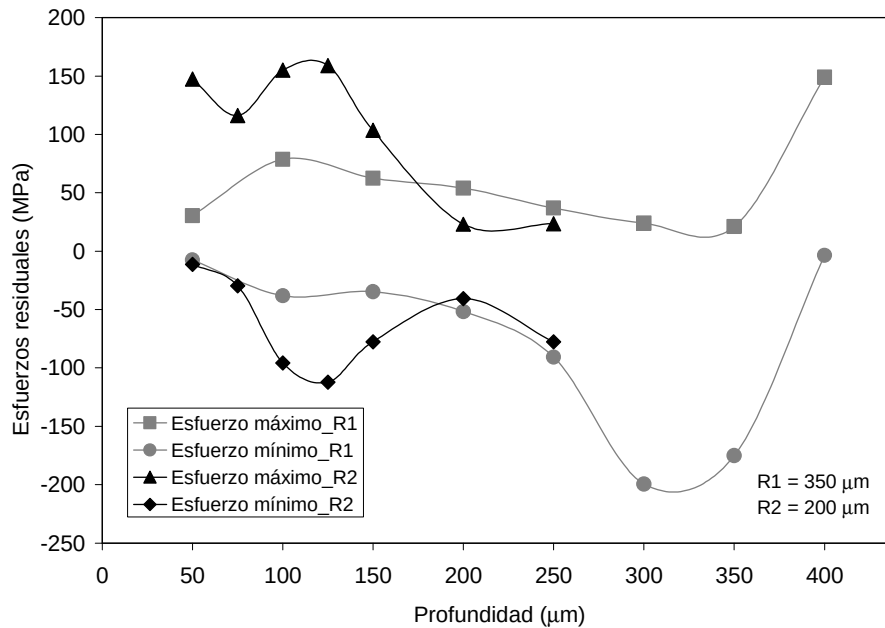


Figura 5.6. Perfil de esfuerzos residuales de los recubrimientos de WC-12Co de espesores 200 y 350 μm , se presentan los esfuerzos principales máximos y mínimos.

Por otra parte, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr de $\sim 500 \mu\text{m}$ de espesor (Figura 4.56) se obtuvo un perfil de esfuerzos residuales de tipo compresivo desde la superficie hasta una zona cercana a la intercara, en donde se obtuvo un esfuerzo máximo principal de tensión. Esta distribución de esfuerzos también ha sido encontrada por Pejryd *et al.* (1995) y Stokes y Looney (2004) para recubrimientos a base de WC-Co depositados mediante HVOF. Sin embargo, también se pudo observar que el esfuerzo principal mínimo cercano a la intercara es de tipo compresivo con un valor en magnitud de aproximadamente 41% mayor que el esfuerzo principal máximo. Este estado de esfuerzos compresivos en el recubrimiento de WC-10Co-4Cr podría estar asociado a una alta velocidad de impacto de las partículas durante la proyección térmica, ya que la distancia de rociado es de 300 mm, la cual es menor que para los recubrimientos de WC-12Co cuya distancia de proyección ha sido de 380 mm. La energía cinética de las partículas del recubrimiento que impactan durante la deposición genera

esfuerzos residuales de tipo compresivo, y la magnitud depende de la velocidad de impacto [Gadow *et al.* 2005]. Para este recubrimiento, por lo tanto, se hace evidente que los esfuerzos residuales compresivos, debido al impacto de las partículas, así como al enfriamiento secundario desde la temperatura de deposición hasta la ambiente, prevalecen sobre los esfuerzos de temple, los cuales se minimizan en recubrimientos de espesores grandes.

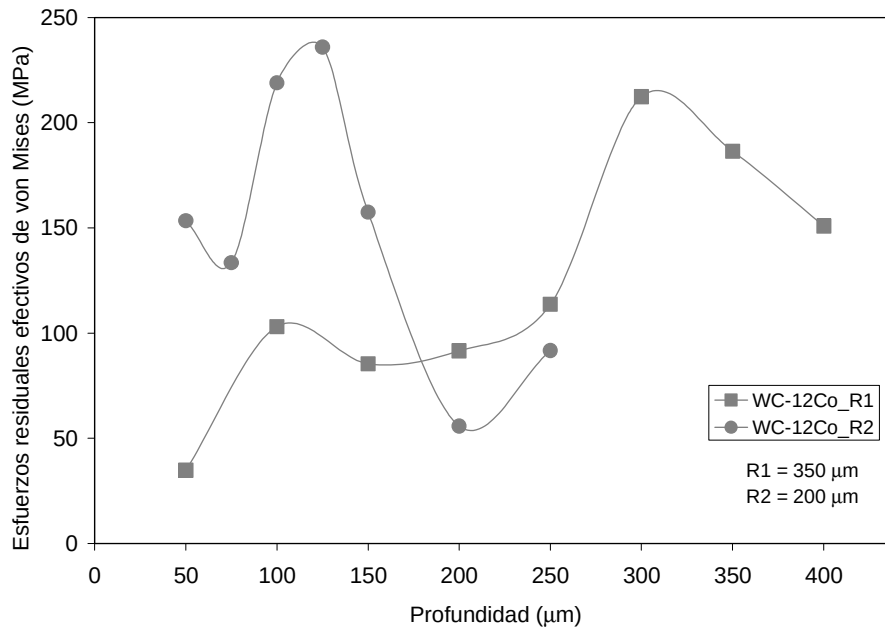


Figura 5.7. Perfil de esfuerzos residuales efectivos de von Mises para los recubrimientos de WC-12Co de 200 y 350 μm de espesor.

5.3.1. Correlación entre los parámetros microestructurales y el estado de esfuerzos residuales superficiales de los compuestos volumétricos y los recubrimientos rectificados.

El estudio de la influencia de la fracción volumétrica de la fase de carburo de tungsteno (f_c) sobre los esfuerzos residuales obtenidos en esta fase se presenta en la Figura 5.8, en ésta se puede observar que para los compuestos masivos con menor fracción volumétrica de WC la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos aumenta (región α), haciéndose más notoria esta tendencia para los valores con una diferencia considerable de fracción volumétrica de WC, ya que para los compuestos grado A y C con fracciones volumétricas en intervalos muy cercanos presentan valores similares de esfuerzos residuales compresivos. De este modo, se encontró que los dos recubrimientos analizados en la condición rectificada presentaron una tendencia similar a la encontrada en los compuestos masivos, en donde el recubrimiento de WC-10Co-4Cr con una fracción volumétrica de aproximadamente un 5%

menor que la del recubrimiento de WC-12Co, presenta un menor valor en magnitud de esfuerzos residuales compresivos de aproximadamente un 31% en comparación con el recubrimiento de WC-12Co. Una variación similar de los esfuerzos residuales compresivos en la fase de WC en función de la fracción volumétrica de esta fase para compuestos masivos ha sido observada por Seol *et al.* (2005).

Con relación a la influencia del camino libre medio del aglomerante (λ) en los resultados de los esfuerzos residuales de la fase de WC, se encontró que para los compuestos de tamaño de grano fino (grado A y B), correspondiente a la región *a* de la Figura 5.9, un menor camino libre medio del aglomerante produce una disminución en la magnitud de los esfuerzos compresivos en la fase de WC hasta hacerlos de tensión. En estos compuestos con un contenido de aglomerante similar (6% en peso Co), también se encuentra una tendencia similar a medida que se disminuye el tamaño de partículas (región *a* de la Figura 5.10). Esta correlación se sustenta en el hecho que el camino libre medio del aglomerante disminuye a medida que el tamaño de partículas se reduce.

Igualmente, para los compuestos de tamaño de grano medio (grado C y D) se obtiene que los esfuerzos residuales compresivos disminuyen a medida que el camino libre medio del aglomerante es menor (región *b* de la Figura 5.9). En relación a la influencia del tamaño de las partículas sobre el valor de los esfuerzos residuales compresivos encontrados para estos compuestos, se presenta una tendencia opuesta a lo observado en la región *a* de la Figura 5.5 para los compuestos grado A y B, ya que para el compuesto grado C, que tiene aproximadamente un tamaño de partícula de 22 % menor que el compuesto grado D, los esfuerzos residuales compresivos incrementan.

Además, para los recubrimientos se encontró una tendencia de aumento de los esfuerzos residuales compresivos en la fase de carburo con el incremento del camino libre medio del aglomerante (region *c* de la Figura 5.9), así como una dependencia de los esfuerzos residuales con el tamaño de partículas de WC (región *c* de la Figura 5.10), similar a la de los compuestos grado C y D.

Otro parámetro de gran importancia en la caracterización de los compuestos a base de WC-Co es la contigüidad de la fase de WC. En este estudio se ha encontrado que en los compuestos volumétricos la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos incrementa a medida que disminuye la contigüidad, tal como se presenta en la Figura 5.11. Estos resultados están de acuerdo con algunos estudios [Golovchan 2007] llevados a cabo para compuestos a base de WC con 20% en peso de Co donde se ha presentado una tendencia similar que indica que a menor valor de contigüidad la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos en la fase de WC incrementan.

Por lo tanto, de lo anteriormente expuesto, se encontró que para los compuestos con bajo contenido de Co (grado A y B) la magnitud de los esfuerzos residuales en la fase de WC está

directamente relacionada al camino libre medio del aglomerante y al tamaño de partículas de WC. Sin embargo, en los compuestos de mayor contenido de Co (grado C y D) los esfuerzos residuales de la fase de WC son directamente proporcionales al camino libre medio e inversamente proporcionales al tamaño de partículas.

Esta tendencia opuesta de los valores de los esfuerzos residuales en el WC con el tamaño de partícula de esta fase, sugiere que este parámetro microestructural no influye de manera preponderante en los resultados de los esfuerzos residuales. Más aún, esto podría ser sustentado en el hecho que la relación directa entre los esfuerzos residuales y el tamaño de partícula de WC ha sido encontrada en compuestos con contenido de Co fijo y superior a aproximadamente 20% en peso [Seol *et al.* 2005], por lo que en compuestos con un contenido de Co por debajo de este valor no se ha observado una relación directa.

En lugar de esto, los parámetros tales como fracción volumétrica y contigüidad de la fase de WC si se pueden considerar como parámetros importantes en la correlación de los esfuerzos residuales con las características microestructurales de los compuestos a base de WC-Co, ya que se encontraron tendencias similares en donde a medida que disminuye la fracción volumétrica y la contigüidad de la fase de WC los esfuerzos residuales compresivos en esta fase aumentan.

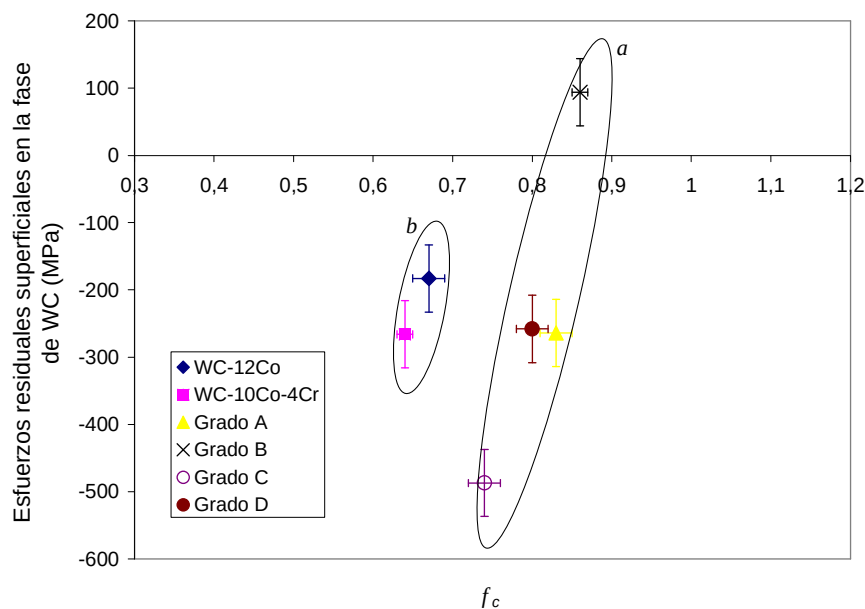


Figura 5.8. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la fracción volumétrica de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

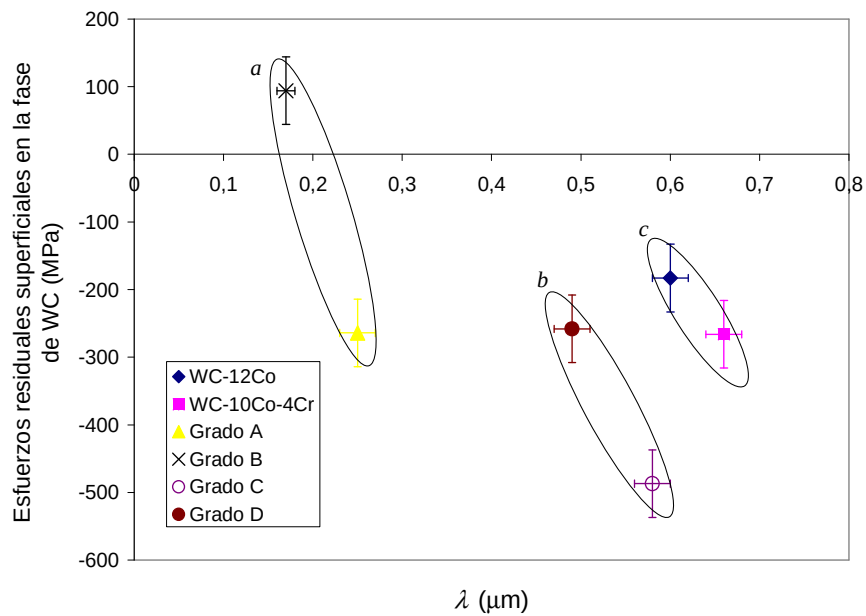


Figura 5.9. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función del camino libre medio del aglomerante, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

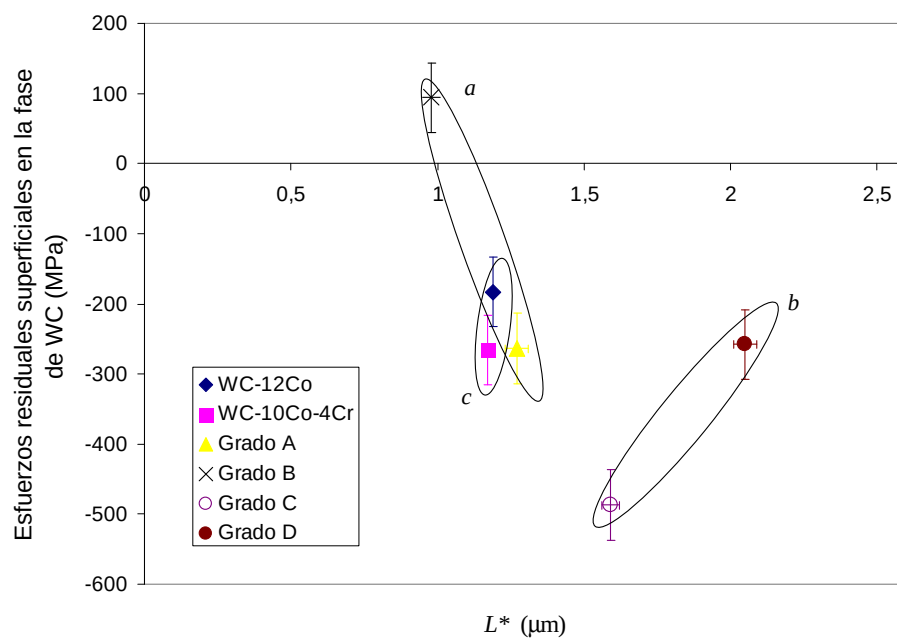


Figura 5.10. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función del tamaño de partícula de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

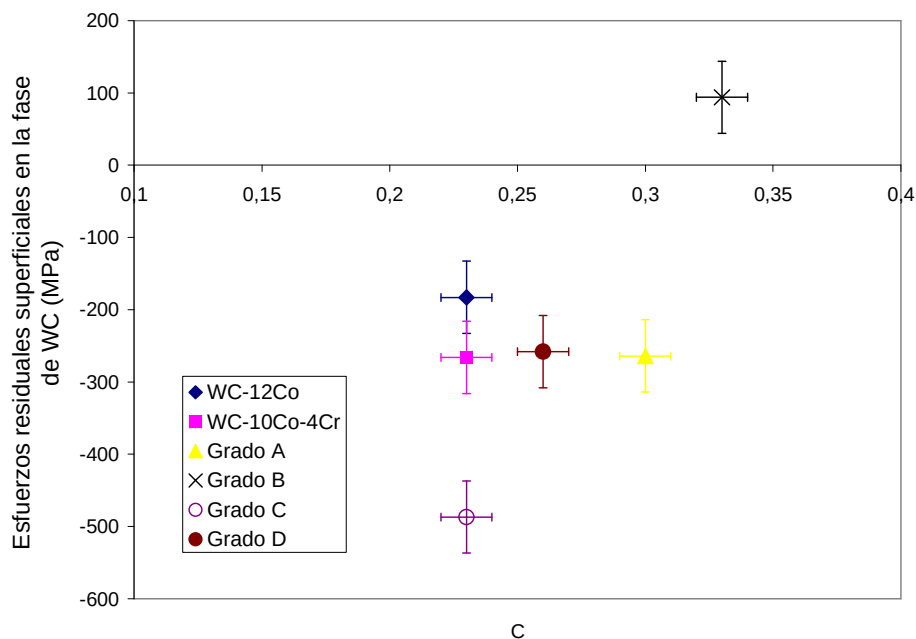


Figura 5.11. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la contigüidad de esta fase, para los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

5.3.2. Correlación entre las propiedades mecánicas y el estado de esfuerzos residuales superficiales de los compuestos volumétricos y los recubrimientos rectificadas.

Algunos investigadores han demostrado que los esfuerzos residuales compresivos en un material incrementan los valores de dureza [Louro y Cavaleiro 2000, Lin y Berndt 1993]. Asimismo, se han realizado algunos trabajos para mostrar la contribución de los esfuerzos residuales microscópicos, originados debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las fases WC y Co, en los valores obtenidos de la tenacidad de fractura [Cutler y Virkar 1985]. En este sentido, en la Figura 5.12, se muestra un gráfico correspondiente a los esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la dureza Vickers convencional para los materiales volumétricos y los recubrimientos a base de WC-Co y en la Figura 5.13 se representa la correlación existente entre los esfuerzos residuales y la tenacidad de fractura.

En este sentido, se puede observar que para los compuestos volumétricos de mayores contenido de Co y tamaño de grano medio (grados C y D) los valores de dureza obtenidos son muy cercanos, a pesar de que los esfuerzos residuales son bastante diferentes y mayores en el compuesto grado C, por lo

que, es evidente que el factor que gobierna la dureza de estos materiales corresponde a las características microestructurales. Asimismo, para los compuestos de menor contenido de cobalto y tamaño de grano fino (grados A y B), se presenta un mayor valor de dureza para el compuesto con esfuerzos residuales en tensión.

Por lo tanto, no es del todo evidente que un incremento notable en la dureza de estos materiales sea consecuencia de los esfuerzos residuales compresivos, por lo que se podría concluir en este caso que la dureza estaría determinada fundamentalmente por la presencia de partículas pequeñas de WC, lo que disminuye el camino libre medio a través del aglomerante y darían lugar a un endurecimiento de la matriz, así como a la cantidad de W disuelto en la misma.

Por el contrario, para el caso de los recubrimientos se encontró que la mayor dureza está vinculada con el de WC-10Co-4Cr, el cual también presentó un valor mayor de esfuerzos residuales compresivos. Sin embargo, tal como ha sido explicado anteriormente, la mayor dureza de este recubrimiento en comparación el recubrimiento de WC-12Co podría ser atribuida a la presencia de Cr.

Por otra parte, con respecto a la tenacidad de fractura de los materiales (Figura 5.13), se observó que los compuestos con menor contenido de Co y tamaño de partículas de WC fino (grados A y B), presentan valores de esta propiedad muy similares, la cual es ligeramente mayor para el compuesto grado B, a pesar de que ambos presentaron valores de esfuerzos residuales diferentes, compresivos en el compuesto grado A y de tensión en el compuesto grado B.

Asimismo, para los recubrimientos no se pudo observar algún tipo de correlación entre la tenacidad de fractura y los esfuerzos residuales de la fase de WC. Por lo tanto, se pudiera concluir que en estos materiales los parámetros microestructurales son más importantes en la determinación de la tenacidad de fractura y que los esfuerzos residuales superficiales determinados en la fase de WC no tienen un efecto significativo en dicha propiedad.

Con respecto a los compuestos grado C y D (de 11 y 9,5 % en peso de Co), el valor medio de la tenacidad de fractura es ligeramente mayor para el compuesto grado D en comparación con el grado C. Sin embargo, dentro de la desviación estándar de las medidas las diferencias en dicha propiedad no son significativas, particularmente dependiendo del modelo que se emplee para evaluar dicha propiedad, observándose la mayor diferencia en el caso del modelo de Antis *et al.* (1981) y la menor para el modelo de Evans y Charles (1976).

De acuerdo a lo reportado por algunos investigadores [Chermant y Osterstock 1976, Lea y Roebuck 1981], el avance de la grieta en los carburos cementados con tamaños de partículas menores a $\sim 2 \mu\text{m}$ se produce entre los límites WC/WC de dichas partículas. Por ende, en concordancia con lo

señalado por Cutler y Virkar (1985), sería de esperarse que el compuesto con una mayor fracción volumétrica de aglomerante y esfuerzos residuales compresivos en la fase de WC de mayor magnitud (en el presente caso el compuesto grado C) presentara la mayor tenacidad de fractura.

Por lo tanto, se podría concluir que en el caso presente, donde se aprecia una aparente incongruencia en las medidas de esta propiedad, no existe evidencia contundente que permita confirmar tal incongruencia debido a la leve diferencia existente entre los valores de tenacidad de fractura determinados experimentalmente.

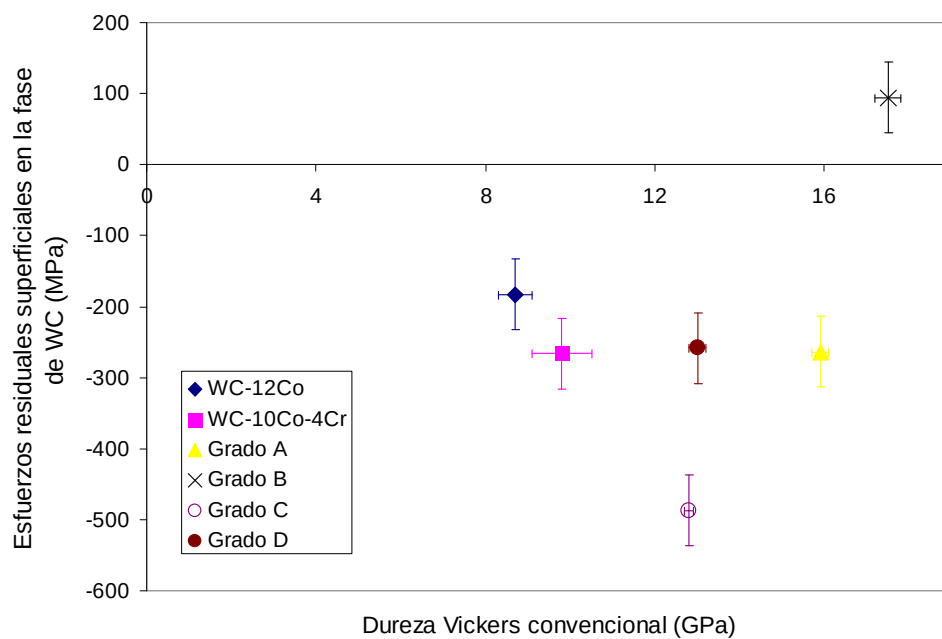


Figura 5.12. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la dureza de los compuestos volumétricos y recubrimientos.

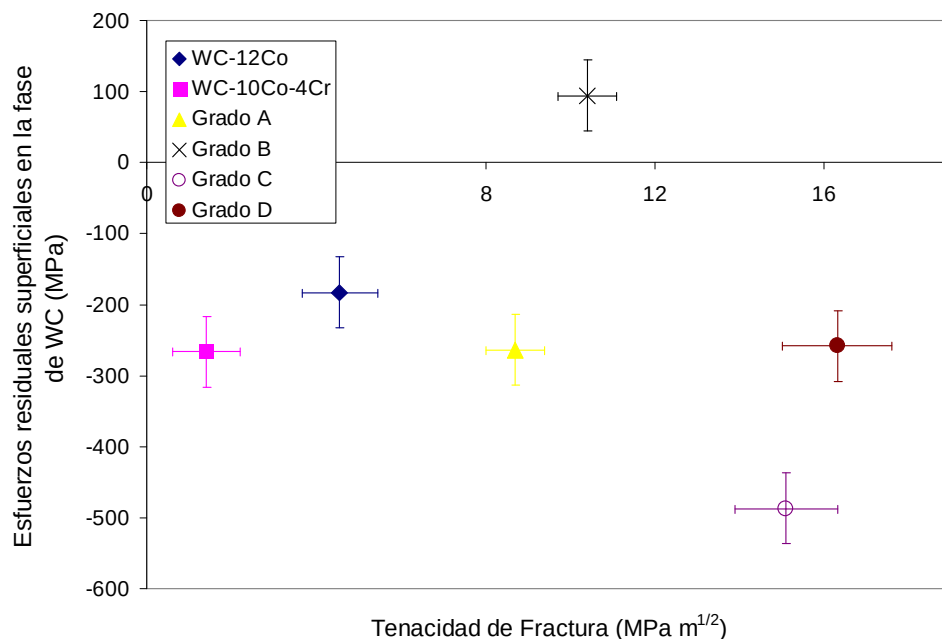


Figura 5.13. Esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC en función de la tenacidad de fractura de los compuestos volumétricos y los recubrimientos.

5.4. Erosión por partículas sólidas pequeñas de los compuestos a base de WC-Co.

Es ampliamente conocido que los recubrimientos proyectados térmicamente, particularmente los recubrimientos a base de WC, son utilizados en varias aplicaciones que requieren resistencia a la degradación superficial como consecuencia del desgaste deslizante, erosivo, abrasivo, daño por corrosión, etc. En este estudio, se correlacionará el comportamiento frente al desgaste erosivo con las características o parámetros microestructurales, así como con las propiedades mecánicas y esfuerzos residuales de los recubrimientos a base de WC-Co y WC-Co-Cr y de los compuestos volumétricos a base de WC-Co, de manera de realizar un aporte al conocimiento sobre el desempeño de estos compuestos metal-cerámicos frente a aplicaciones que involucren este tipo de degradación.

En relación con los mecanismos de desgaste erosivo, es bien conocido que hay una diferencia importante en la respuesta de materiales dúctiles y frágiles cuando la tasa de erosión se mide en función del ángulo de impacto. Los resultados obtenidos en los materiales estudiados en este trabajo mostraron que la tasa de erosión promedio para un ángulo de impacto de las partículas erosivas de 90°, en comparación con 30°, fue de aproximadamente 32 y 46 % mayor para los recubrimientos de WC-10Co-

4Cr y WC-12Co, respectivamente, y entre 50 y 60% mayor para los compuestos volumétricos. Esta tendencia se muestra en la Figura 5.14, lo cual podría confirmar que los compuestos a base de WC presentan un mecanismo de desgaste erosivo tipo frágil [Hussainova 2005].

Ball y Patetson (1985) han reportado que el contenido de Co, para el cual ocurre la transición del mecanismo de desgaste tipo frágil a dúctil, es de 10% en peso de Co, mientras que de acuerdo a Wright (1983), la transición ocurre alrededor de un 7%. En el caso de los recubrimientos estudiados, los cuales presentan un contenido de cobalto de 10 y 12% en peso, el mecanismo de desgaste debería ser enteramente dúctil si se toma en cuenta lo reportado por los investigadores antes señalados. Sin embargo, éstos presentaron un mayor desgaste a un ángulo de impacto de 90° en comparación con el de 30°, lo cual indicaría un mecanismo de desgaste parcialmente frágil. Este mismo análisis se podría aplicar para el compuesto volumétrico grado C con un 11% en peso de Co.

En este sentido, otros investigadores [Rateick *et al.* 2006, Östberg *et al.* 2006, Hutchings 2000, Feng y Ball 1999] han reportado que los compuestos a base de WC-Co presentan un mecanismo de desgaste erosivo combinado tipo dúctil-frágil, por lo que a partir de las observaciones por MEB realizadas a las huellas de erosión tanto en los recubrimientos (Figuras 4.59-4.62), como en los compuestos volumétricos (Figuras 4.31-4.38), una vez alcanzado el estado estacionario, se pudo evidenciar que éstos presentan un mecanismo de desgaste combinado o mixto, el cual es caracterizado por presentar deformación plástica en la fase aglomerante (en forma de surcos) y fractura de las partículas de WC para una posterior remoción de las mismas. En este sentido, a bajo ángulo (30°), se hace más notorio el mecanismo dúctil en donde la matriz de Co es extruida o deformada plásticamente, haciéndose más acentuada dicha deformación en los compuestos con contenidos de Co más altos.

En los ensayos a incidencia normal (90°), se pudo observar en mayor grado que ocurre fractura y remoción de las partículas de carburo para todos los materiales estudiados, tanto en los recubrimientos como en las muestras volumétricas. También se pudo notar que la fractura de las partículas de WC es más acentuada en los compuestos de mayor tamaño de partícula (grados C y D). Este mecanismo de remoción de partículas de WC puede ser adjudicado a un proceso de fatiga de bajo ciclaje, tal y como ha sido reportado por Kulu (2005).

Los resultados correspondientes a la tasa de erosión promedio de los compuestos a base de WC ensayados frente a partículas de SiC a dos ángulos de impacto, se presentan en la Figura 5.14. En ésta se puede observar que el peor desempeño frente al desgaste erosivo lo obtuvo el recubrimiento de WC-12Co para los dos ángulos de impacto estudiados, comportamiento que podría ser atribuido al gran contenido de Co, lo cual se traduce en un valor relativamente elevado de camino libre medio del

aglomerante, tal como ha sido mostrado en la Tabla 4.9. De esta manera, un alto contenido de Co incrementa la posibilidad de que las partículas erosivas impacten en regiones aisladas del aglomerante, causando una alta tasa de remoción de material. Un análisis similar ha sido reportado por Dent *et al.* [2002] en la evaluación de la resistencia al desgaste erosivo de recubrimientos de WC-12Co frente a partículas pequeñas de alúmina.

Asimismo, en relación a los resultados correspondientes a la tasa de erosión promedio del recubrimiento de WC-10Co-4Cr (Figura 5.14), se puede observar que a un ángulo de impacto de 30° ésta es mayor que la de los compuestos volumétricos, lo cual también podría explicarse en base a un valor relativamente grande del camino libre medio del aglomerante (Tabla 4.9). Por el contrario, cuando se evalúa la tasa de erosión a 90°, este recubrimiento presenta una tasa de erosión similar a la de los compuestos grado A y D, por lo que, en este caso, se podría afirmar que el recubrimiento de WC-10Co-4Cr presenta un buen comportamiento frente al desgaste erosivo por partículas pequeñas a un ángulo de incidencia normal. En este sentido, algunos investigadores [Murthy *et al.* 2001, Karimi *et al.* 1993] han explicado que el buen comportamiento tribológico de los recubrimientos a base de WC-Co-Cr, se debe a la presencia de Cr en la fase aglomerante, el cual le confiere una mayor resistencia mecánica y dureza.

En los compuestos volumétricos (grado A y B) se obtuvieron los más bajos valores de tasa de erosión cuando de ensayaron a un ángulo de impacto de 30°, hecho que se podría atribuir a los valores relativamente bajos del camino libre medio del aglomerante y, por ende, a la presencia de mayores valores de la fracción volumétrica y contigüidad de la fase de WC, encontrándose el menor valor de tasa de erosión para el compuesto grado B, el cual, a su vez, presenta el menor tamaño de partículas de WC. Para este compuesto, también se obtuvo la menor tasa de erosión a un ángulo de impacto de 90°. La tasa de erosión a un ángulo de incidencia normal es bastante similar en los compuestos grado A y D, ya que los mismos presentan valores de fracción volumétrica de la fase de WC análogos. En relación al compuesto grado C, sólo se obtuvo un ligero incremento en la tasa de erosión debido a que este compuesto presenta los menores valores de fracción volumétrica y contigüidad de la fase de WC.

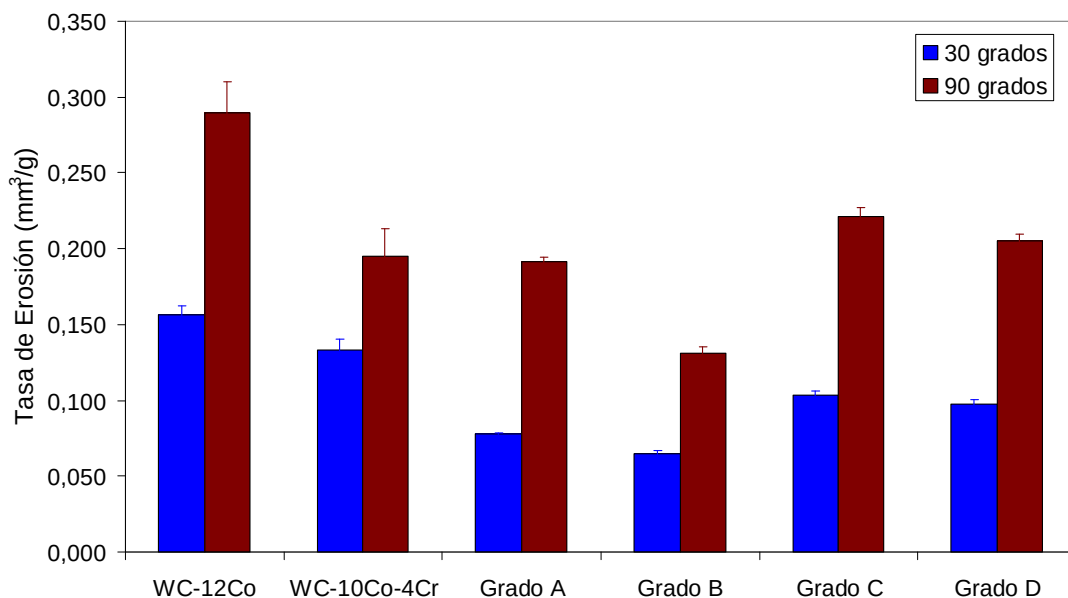


Figura 5.14. Variación de la tasa de erosión promedio en función del ángulo de impacto para los compuestos a base de WC-Co.

Desde otro punto de vista, el mecanismo de erosión de los compuestos bajo estudio también podrían estar relacionado con el tamaño y tipo de partículas que impactan, tal como ha sido reportado en estudios de Wada *et al.* (1992). Como se indicó anteriormente, en el presente trabajo el comportamiento al desgaste erosivo se evaluó empleando partículas de SiC con una dureza mayor que la del material erosionado (WC-Co). En este caso, se esperaría que el mecanismo de erosión fuese vía iniciación y propagación de microgrietas en los granos de WC, especialmente durante los ensayos realizados a un ángulo de incidencia normal. De este modo, se podría decir que la tenacidad de fractura del material afectaría la tasa de erosión [Hussainova *et al.* 2001, Wada *et al.* 1992, Doğan y Hawk 1999].

En la Figura 5.15 se observa que no existe una correlación directa entre la tasa de desgaste erosivo y la tenacidad de fractura de los materiales, tal como ha sido reportado por otros investigadores [Hussainova 2005, Feng y Ball 1999], quienes coinciden que la tasa de desgaste erosivo está más vinculada con la relación entre la dureza de la partícula incidente y el blanco impactado, así como con las características microestructurales de los compuestos, tales como fracción volumétrica de la fase de WC, camino libre medio del aglomerante, tamaño de grano de WC y contigüidad de la fase WC, entre otras.

Sin embargo, algunos modelos que intentan predecir la tasa de erosión toman en cuenta la tenacidad de fractura de los materiales, así como su dureza. Por ejemplo, el modelo propuesto por Evans y Charles (1979), el cual ha sido utilizado para evaluar la influencia de las propiedades intrínsecas del material sobre el desgaste erosivo y que considera que el volumen de desgaste pudiera ser controlado por la magnitud del parámetro ζ , el cual viene dado por:

$$\zeta = K_{IC}^{-1,3} HV^{-0,25}$$

En este sentido, se ha encontrado que a bajos valores de ζ se predicen bajas tasas de desgaste.

Los gráficos correspondientes a la tasa de erosión promedio en función del parámetro ζ para los materiales a base WC-Co evaluados en la presente investigación se presentan en la Figura 5.16, tanto para los recubrimientos proyectados térmicamente (WC-12Co y WC-10Co-4Cr) como para las muestras volumétricas (Grado A, B, C y D). En esta figura se hace evidente que, en este caso, el modelo de Evans y Charles (1979) no puede utilizarse para predecir el comportamiento frente al desgaste erosivo de los materiales estudiados, ya que se observa que para un valor bajo del parámetro ζ se presenta la mayor tasa de erosión.

No obstante, se observa que a valores bajos de ζ , tanto para los recubrimientos como para los materiales volumétricos, pareciera existir una relación de incremento lineal entre la tasa de desgaste erosivo y dicho parámetro. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Wayne y Sampath (1992) sobre la resistencia a la erosión de partículas pequeñas en materiales compuestos a base de WC de tamaño de grano convencional, quienes han indicado que la tasa de erosión disminuye a medida que el contenido de la fase aglomerante también disminuye, lo cual se traduce en un decrecimiento del camino libre medio del aglomerante, tal y como se observa en la Figura 5.17.

La presencia de altos contenidos de aglomerante incrementa la posibilidad de que las partículas erosivas hagan contacto con regiones aisladas del aglomerante causando una mayor tasa de remoción de material [Dent *et al.* 2002]. Por lo tanto, el incremento en la resistencia a la erosión depende significativamente de la disminución del camino libre medio del aglomerante, ya que hay un mayor número de partículas de WC por unidad de área de superficie expuesta. De esta manera, la tasa de erosión debe disminuir a medida que la fracción volumétrica y la contigüidad de la fase de WC aumentan, en concordancia con lo que ha sido determinado en el presente trabajo (Figuras 5.18-5.19).

Además, un tamaño de partícula más pequeño también resultaría en un camino libre medio del aglomerante más corto para un contenido de cobalto constante, ya que se expone menos aglomerante aislado al impacto de las partículas. Esto ha sido encontrado para los materiales volumétricos grados A y B (Figura 5.20), en donde para un mismo contenido de Co (6% en peso) el compuesto de menor

tamaño de partícula de carburo (grado B) presenta una menor tasa de erosión, es decir, una mayor resistencia a la erosión de partículas pequeñas, en concordancia con los resultados reportados por Allen *et al.* (2001).

Otro modelo que correlaciona la dureza y la tenacidad con la tasa de erosión es el propuesto por Wayne y Sampath (1992), de acuerdo al cual la tasa de erosión depende de la tenacidad de fractura, dureza y fracción volumétrica de Co (V_f^{Co}), a través de una ecuación paramétrica simple. La Figura 5.21 ilustra los resultados que se obtienen para los materiales estudiados en el presente trabajo, mediante la aplicación del citado modelo. Por simplicidad, en el presente trabajo se ha definido el parámetro β como:

$$\beta = K_c^{3/8} H_v^{1/2} (V_f^{Co} / 1 - V_f^{Co})$$

En esta Figura se puede observar que para los recubrimientos de WC-12Co y WC-10Co-4Cr proyectados térmicamente, este modelo proporciona una buena predicción tanto para un ángulo de impacto de 30° (Figura 5.21a) como para 90° (Figura 5.21b), en donde para un mayor valor de β mayor es la tasa de erosión. Asimismo, para los compuestos volumétricos, también se encontró una buena correlación para los materiales grado A, B y D a un ángulo de impacto de 30°, en donde a medida que β incrementa la tasa de erosión también aumenta. Sin embargo, para el compuesto grado C se observó que aunque presenta el mayor valor de β la tasa de erosión se encuentra en el mismo intervalo que para el compuesto grado D.

De este modo, se deduce que para los ensayos realizados en los compuestos volumétricos a un ángulo de impacto de 90°, se verifica la tendencia de aumento de la tasa de erosión con el incremento del parámetro β .

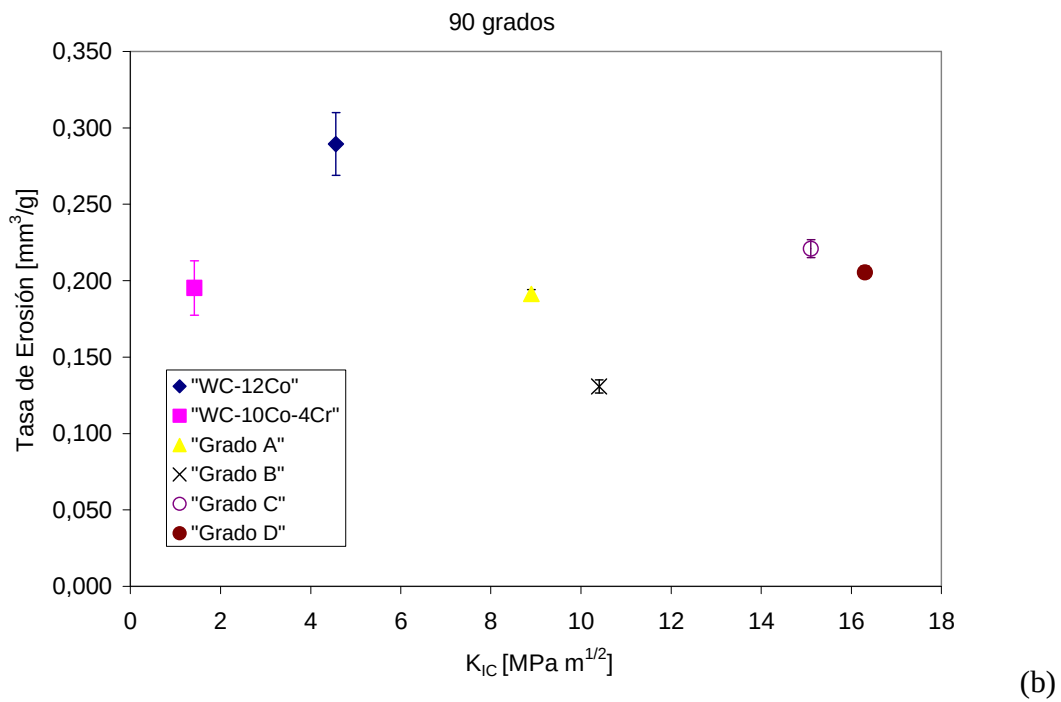
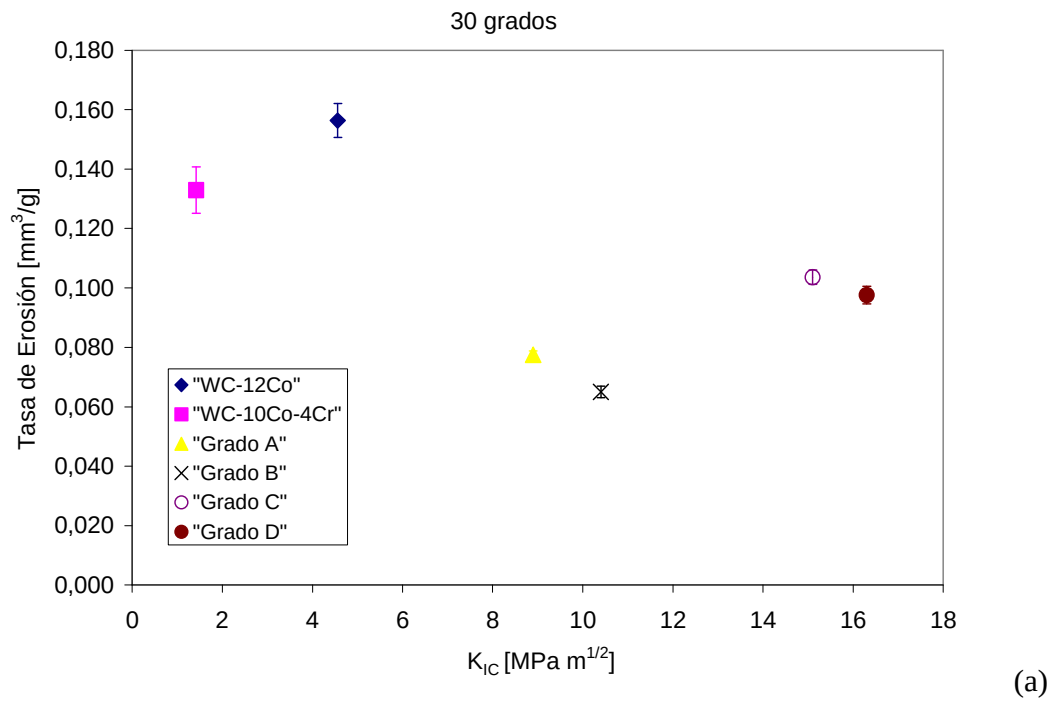


Figura 5.15. Tasa de erosión promedio en función de la tenacidad de fractura para los compuestos a base de WC-Co: a) 30° y b) 90° de ángulo de impacto.

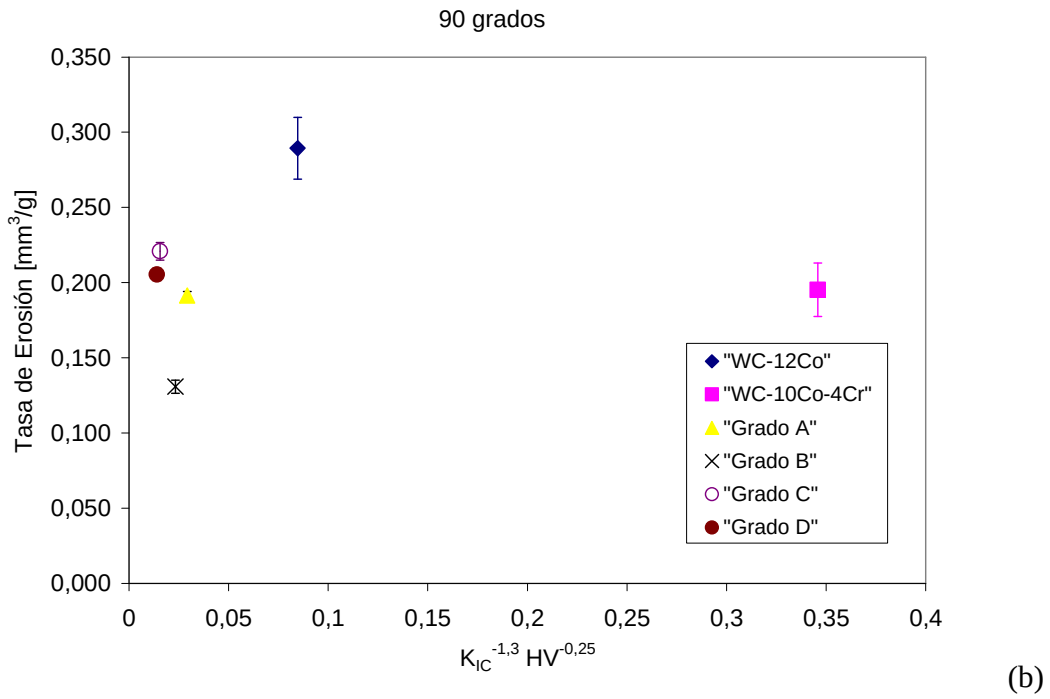
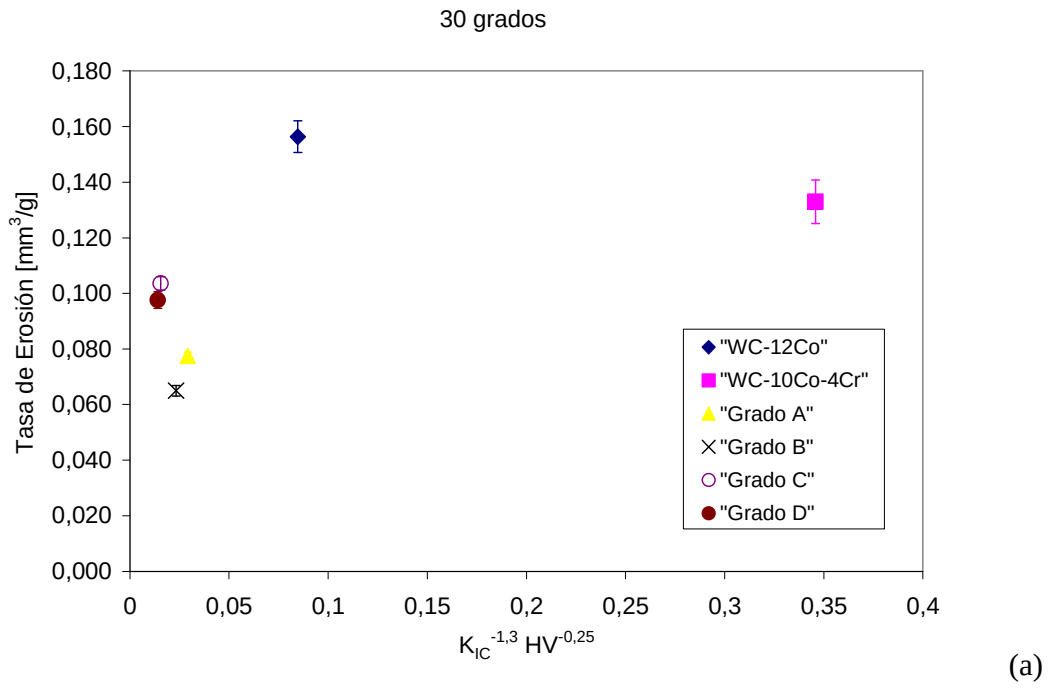


Figura 5.16. Tasa de erosión promedio en función de $\zeta = K_{IC}^{-1,3} HV^{-0,25}$ para los compuestos a base de WC-Co evaluados a un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°.

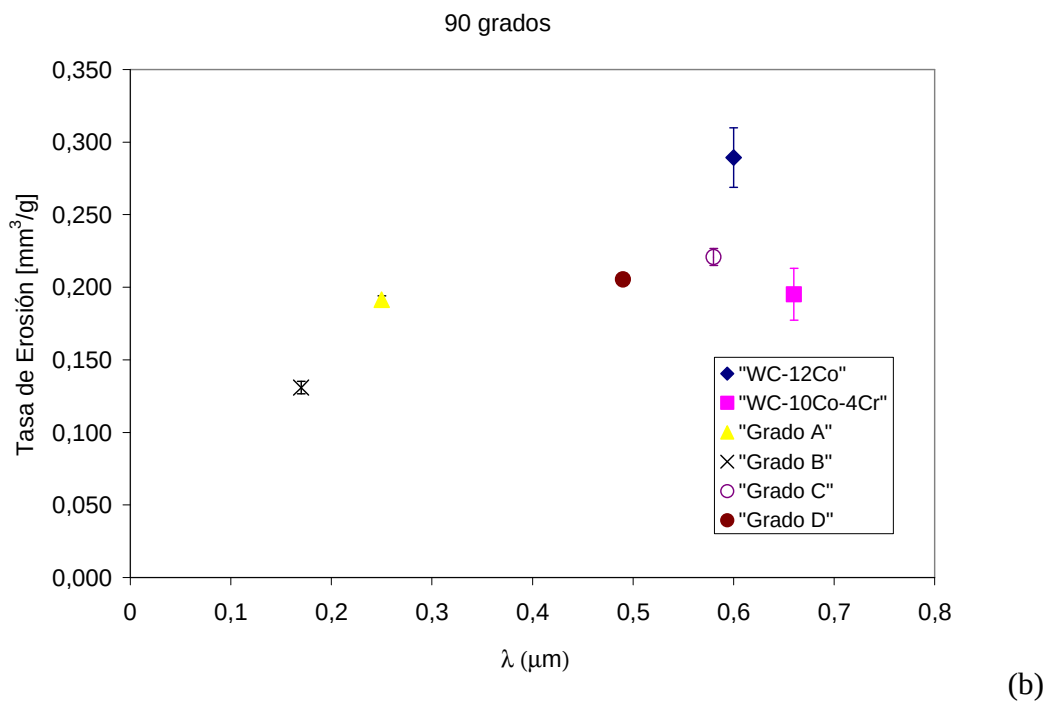
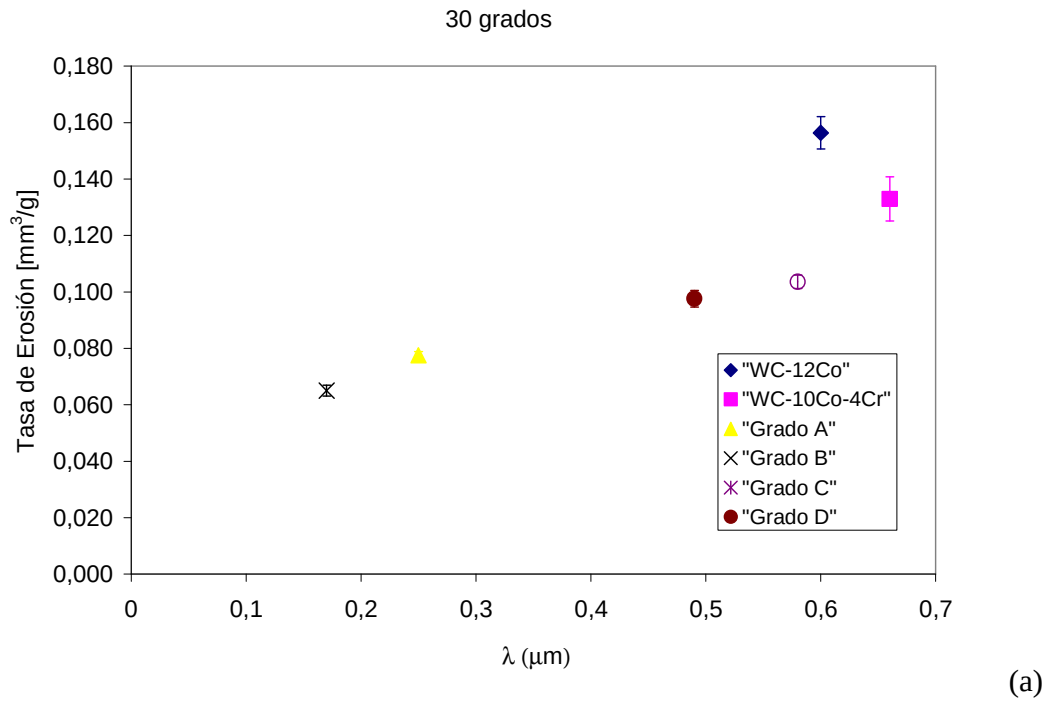


Figura 5.17. Tasa de erosión promedio en función del camino libre medio del aglomerante para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

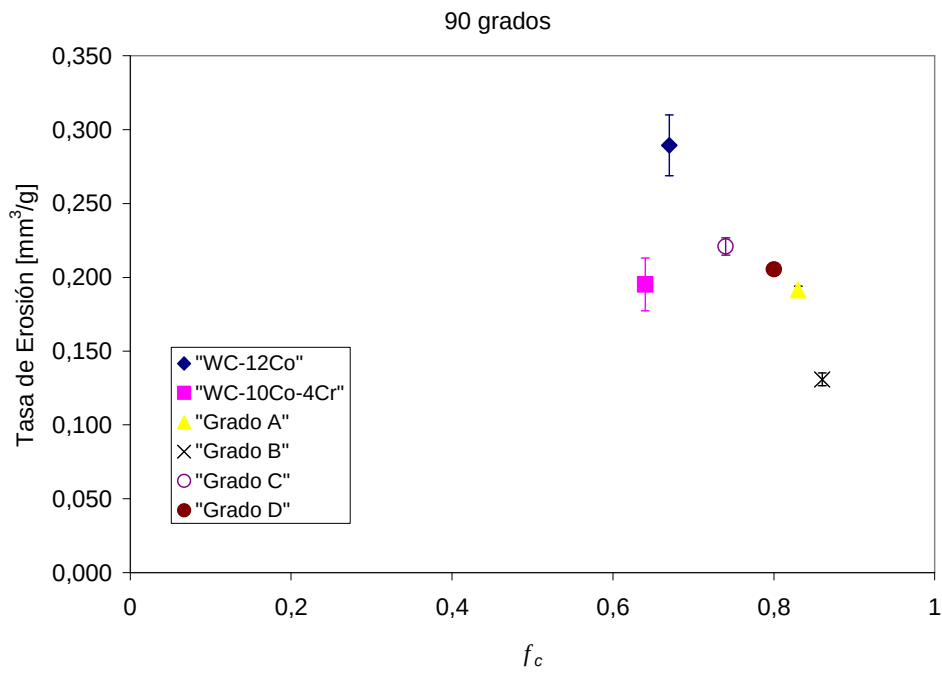
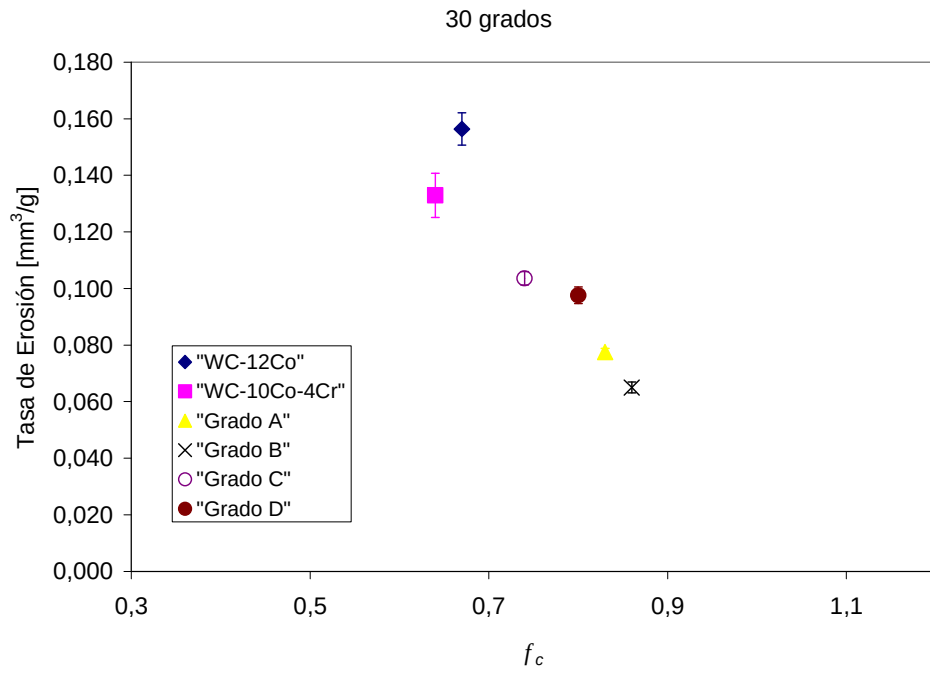


Figura 5.18. Tasa de erosión promedio en función de la fracción volumétrica de la fase WC para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

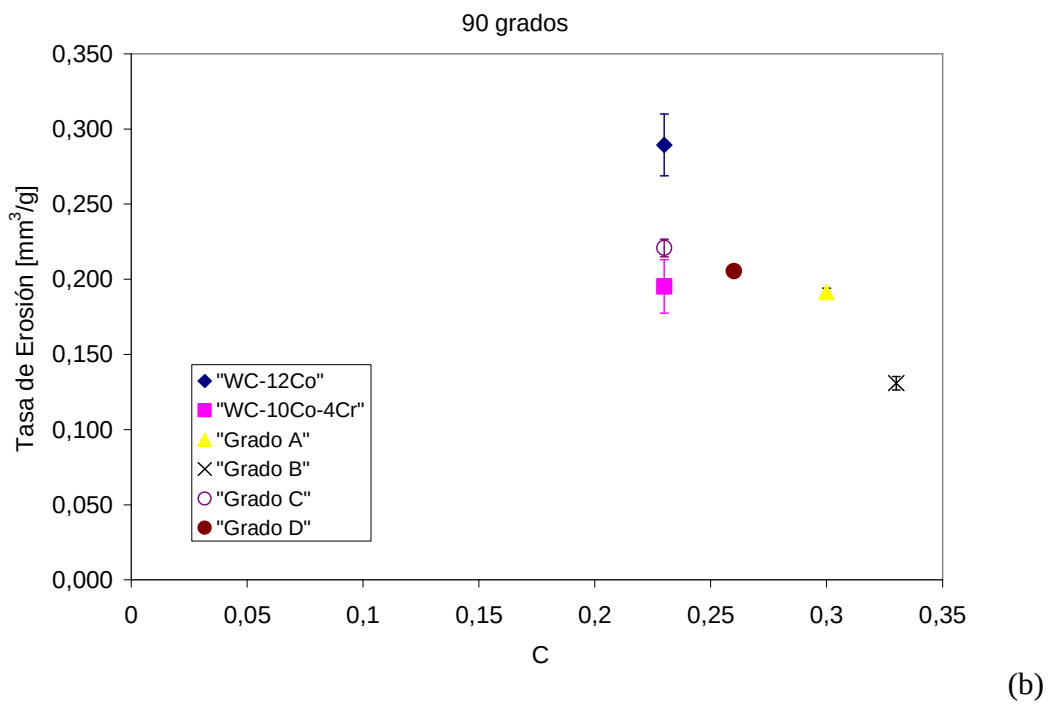
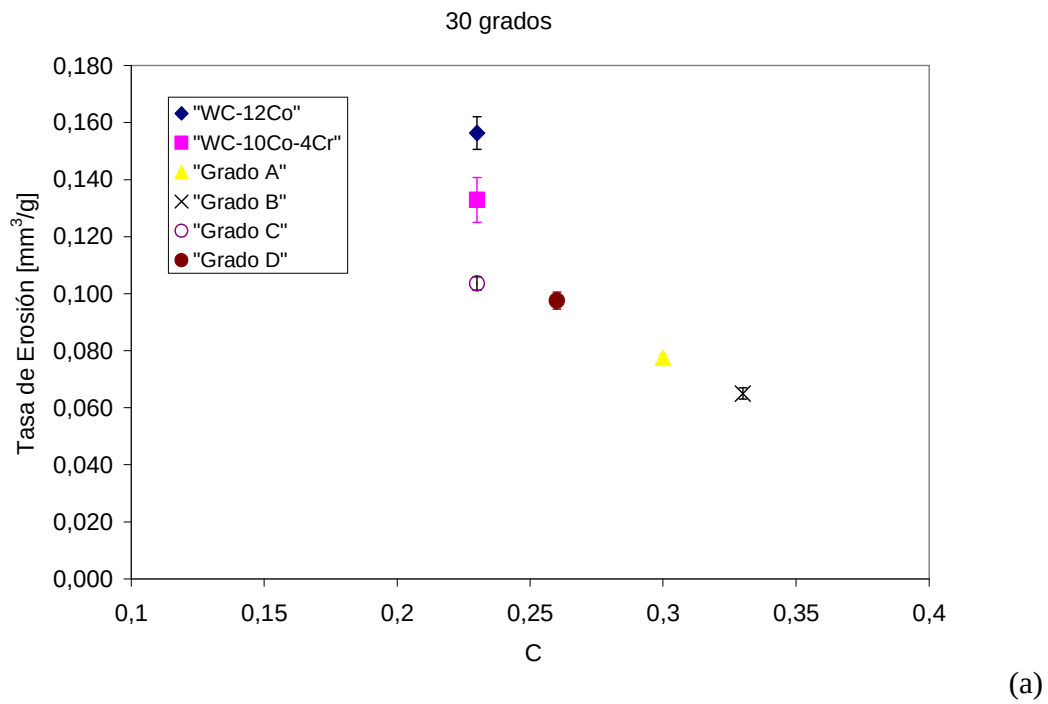


Figura 5.19. Tasa de erosión promedio en función de la contigüidad para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

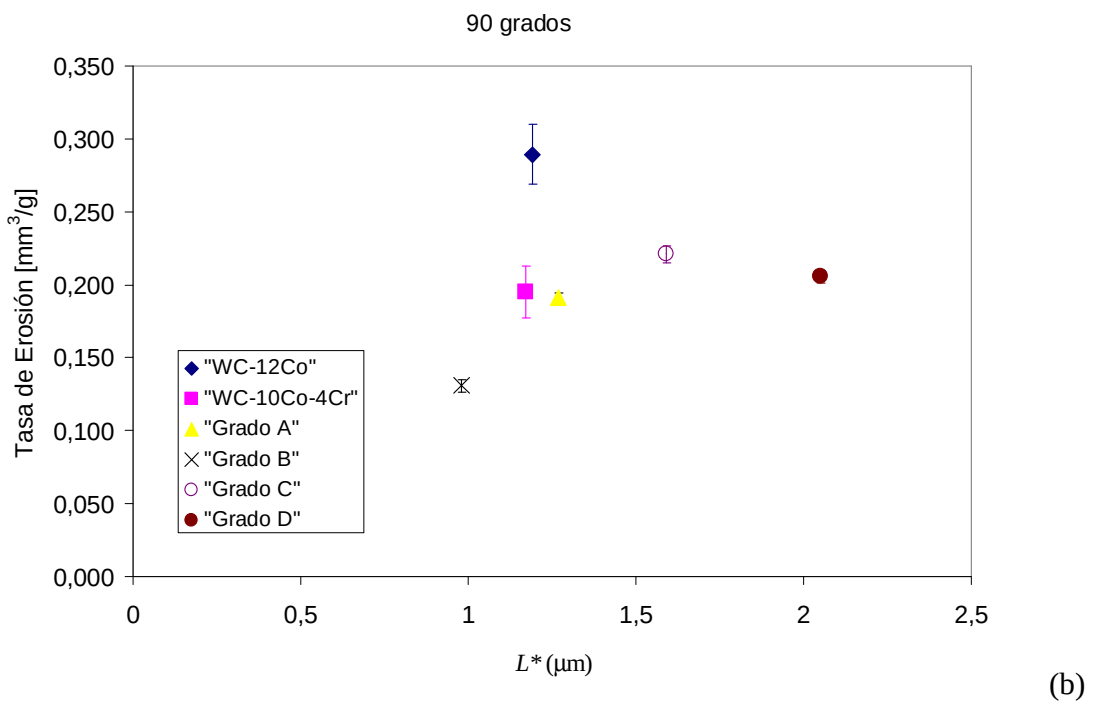
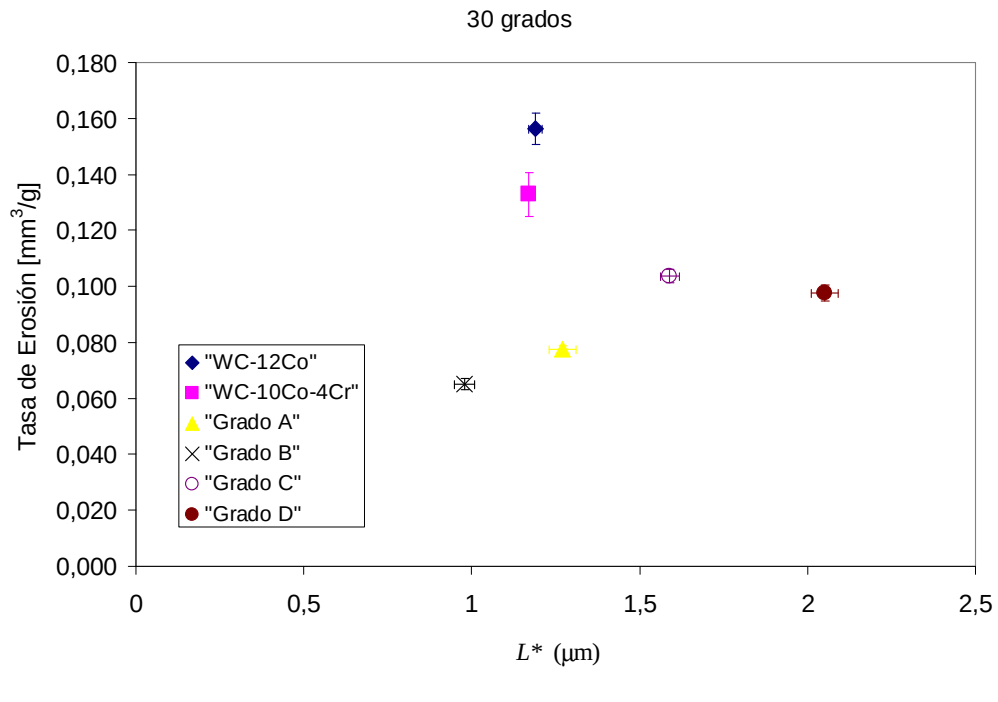
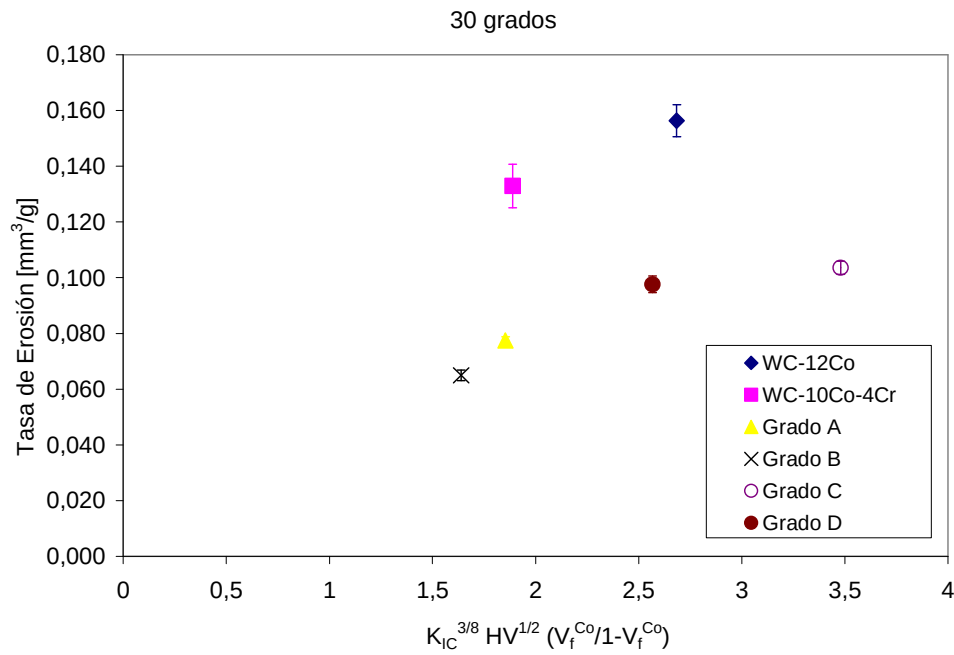
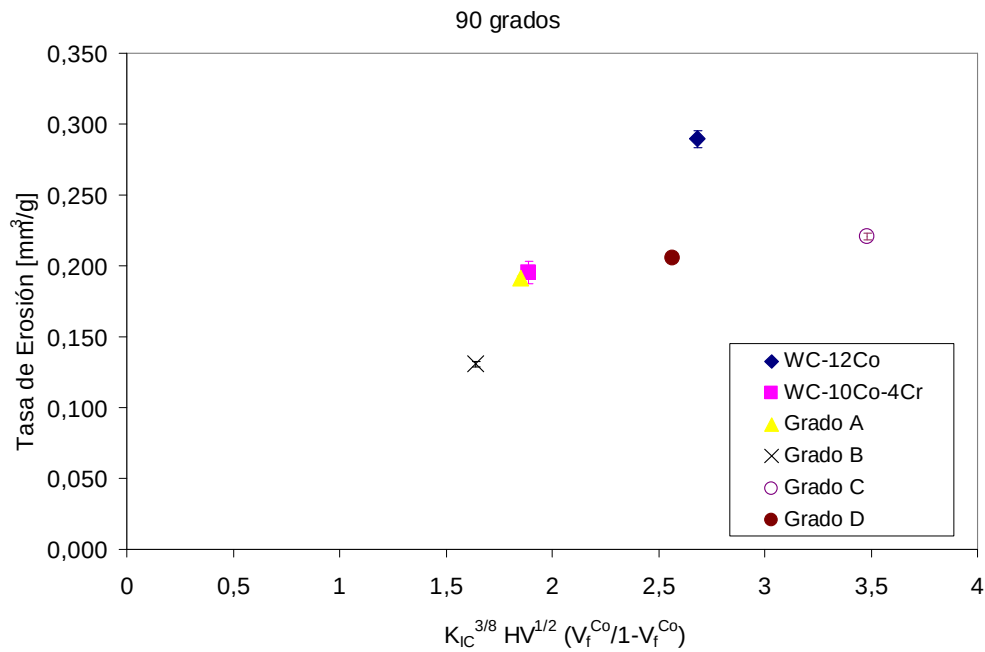


Figura 5.20. Tasa de erosión promedio en función del tamaño de las partículas de WC para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.



(a)



(b)

Figura 5.21. Tasa de erosión promedio en función del parámetro $\beta = K_c^{3/8} H_V^{1/2} (V_f^{Co}/1-V_f^{Co})$ para los compuestos a base de WC-Co ensayados a ángulos de impacto de: a) 30° y b) 90°.

Adicionalmente, como se indicó anteriormente, las propiedades de las partículas que impactan influyen notablemente en la tasa de erosión de los materiales y los modelos anteriormente utilizados no las toman en consideración. Para los materiales estudiados en este trabajo, la dureza de las muestras (H_M) es menor que la dureza de las partículas (H_p). Para esta condición ($H_M/H_p < 1$) se ha encontrado que la tasa de erosión incrementa cuando la relación H_M/H_p disminuye [Wada *et al.* 1992, Finnie 1960].

En la Figura 5.22 se presenta el gráfico de la tasa de erosión en función de la relación de dureza Vickers de la muestra y la partícula erosiva (HV_M/HV_p) para los compuestos volumétricos y los recubrimientos proyectados térmicamente a base de WC. En este gráfico se observa que a medida que HV_M/HV_p aumenta la tasa de erosión disminuye, lo cual coincide con lo reportado por otros investigadores [Wada *et al.* 1992, Finnie 1960]. En este caso, básicamente se puede decir que cuando la partícula erosiva presenta una mayor dureza que el material ensayado, la dureza del blanco impactado es dominante. En este sentido, en la Figura 5.23 se observa que a mayor dureza del blanco menor es la tasa de erosión causada por partículas pequeñas, lo cual está de acuerdo con lo anteriormente expuesto.

Otra relación importante que se puede utilizar como criterio para predecir el comportamiento ante el desgaste erosivo de los materiales es la relación H_{IT}^B/E^B , presentada en la Tabla 5.1 para los recubrimientos proyectados térmicamente. Un mayor valor de esta relación podría conducir a que el material presente un mejor comportamiento frente al desgaste erosivo [Leyland y Matthews 2001, Lopez-Cantera y Mellor 1998]. En este sentido, se encontró que el recubrimiento de WC-10Co-4Cr presenta una mayor resistencia frente al desgaste erosivo que el recubrimiento de WC-12Co (Tabla 4.17), lo que coincide con una mayor relación H_{IT}^B/E^B para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr. De igual forma, para los compuestos volumétricos se mantiene este criterio, encontrándose que los compuestos de grados A y B presentan los mayores valores de H_{IT}^B/E^B (Tabla 4.3) y a su vez las más bajas tasas de erosión en comparación con los compuestos de grado C y D (Tabla 4.8).

Asimismo, también se podría sugerir que la mayor cantidad de fase decarburizada (W_2C) encontrada en el recubrimiento de WC-12Co en comparación con el recubrimiento de WC-10Co-4Cr, da lugar a que el recubrimiento de WC-12Co presente una menor resistencia al desgaste erosivo, ya que la fase decarburizada de W_2C trae como consecuencia que los recubrimientos presenten un “esqueleto” más frágil, contribuyendo a incrementar el desgaste erosivo tipo frágil [Hawthorne *et al.* 1999].

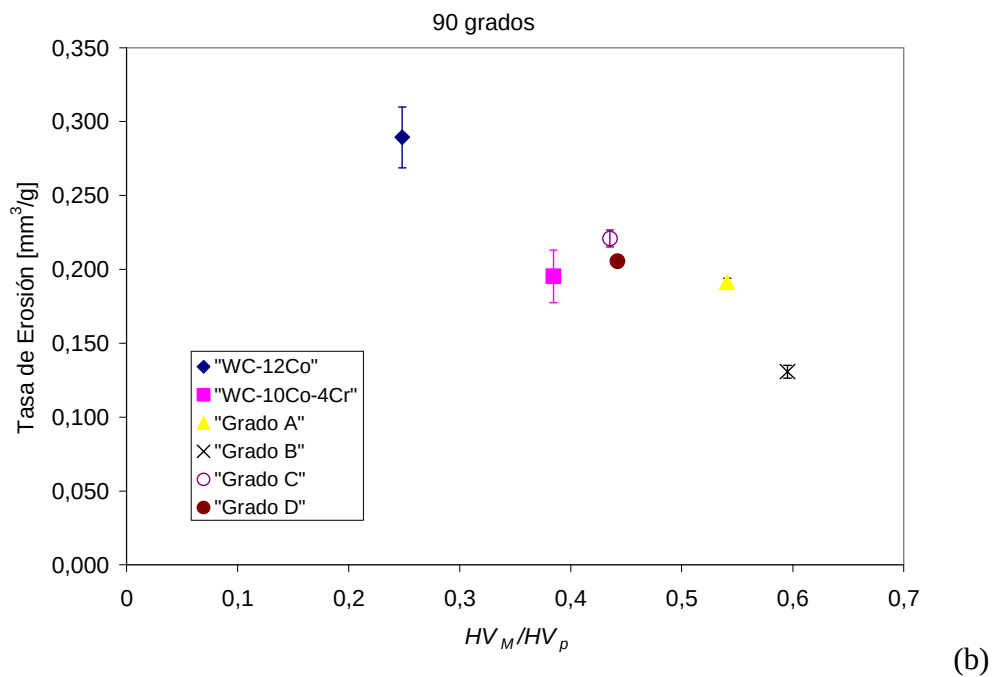
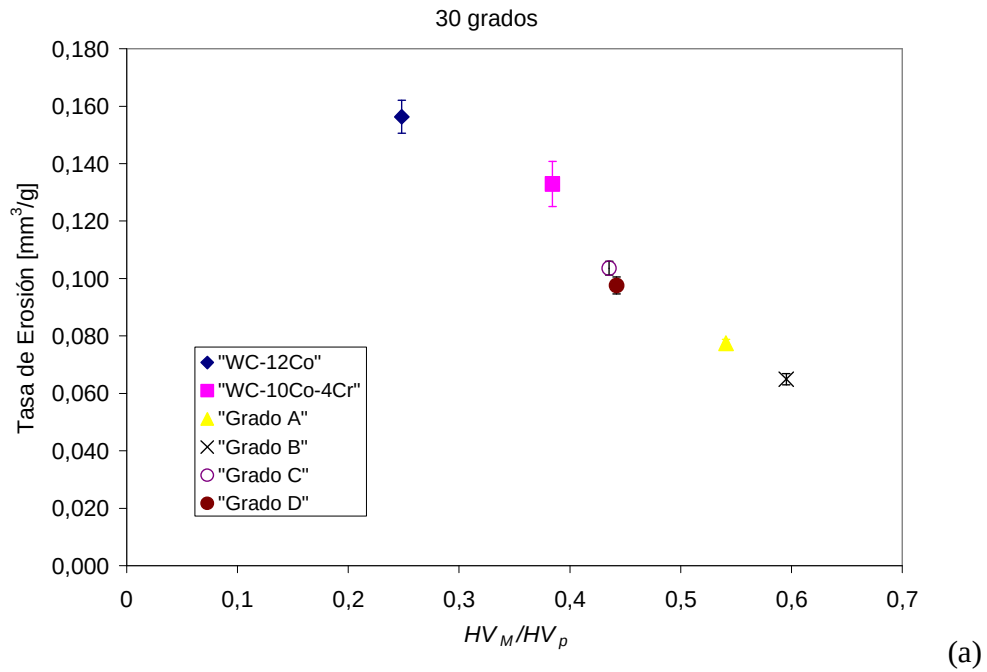


Figura 5.22. Tasa de erosión promedio en función de la relación HV_M/HV_P para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

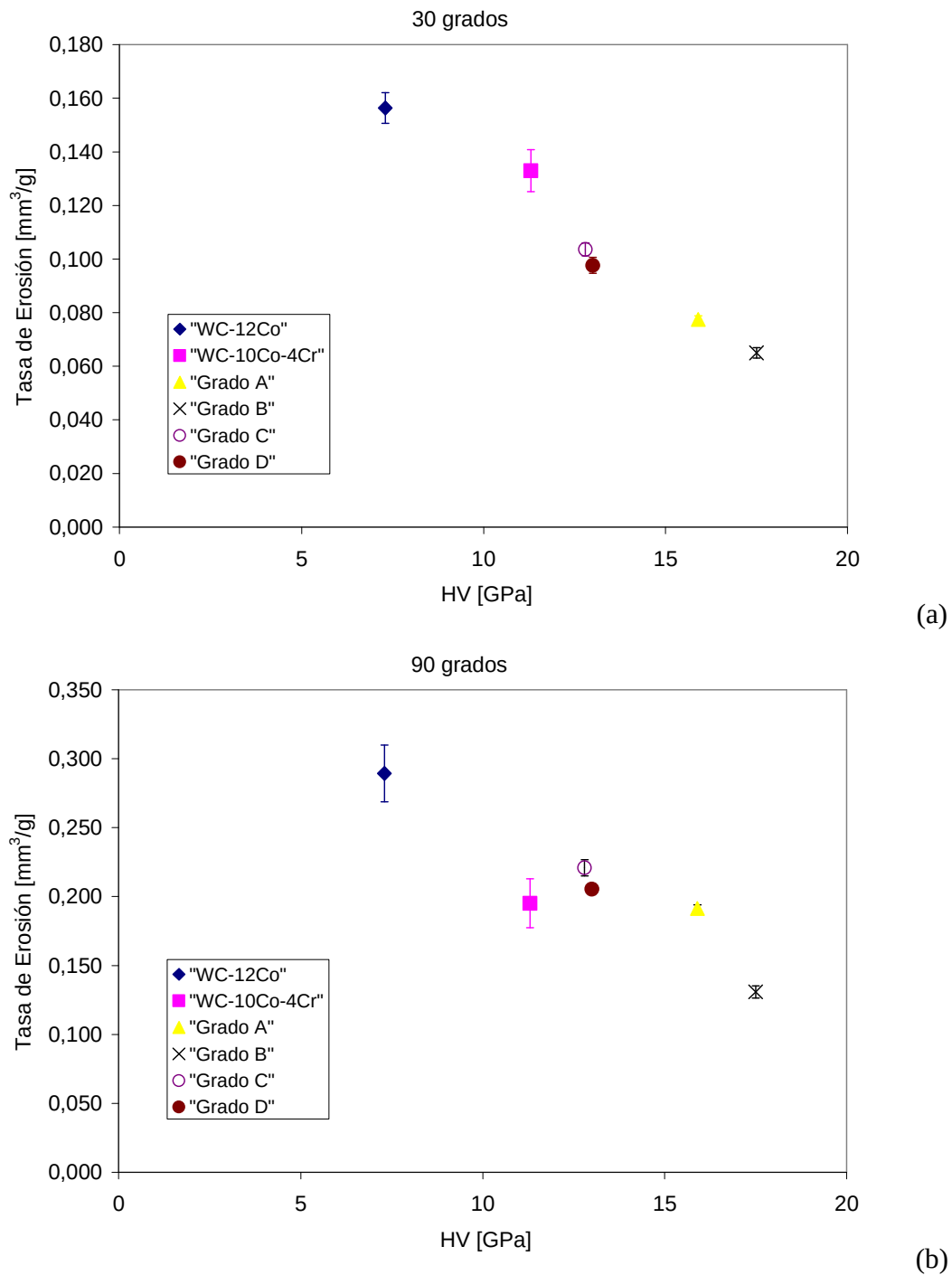


Figura 5.23. Tasa de erosión promedio en función de la dureza Vickers para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

Por otra parte, con la finalidad de establecer una correlación entre los resultados de esfuerzos residuales superficiales en la fase de WC y la resistencia al desgaste erosivo, para los materiales bajo

estudio, en la Figura 5.24 se presentan los gráficos correspondientes. En los ensayos realizados a los ángulos de impacto de 30° y 90°, se evidencia que en los compuestos volumétricos con menores valores de esfuerzos residuales compresivos, la tasa de erosión promedio decrece. Estos resultados son atípicos y lo que indican es que no hay una buena correlación entre los esfuerzos residuales superficiales y la tasa de erosión.

Este resultado pudiera ser atribuido a que estos esfuerzos fueron obtenidos en las capas superficiales hasta una profundidad de aproximadamente 2 μm , aunado al hecho del desconocimiento de un perfil de esfuerzos residuales en profundidad. Además, las condiciones de desgaste erosivo utilizadas en estos ensayos son consideradas severas y por lo tanto, las profundidades de las huellas de desgaste podrían estar en el orden de unos cientos de micrómetros, aproximadamente.

De esta manera, en principio, se podría decir que cuando comienza el proceso de desgaste erosivo los esfuerzos residuales compresivos podrían contribuir a frenar la propagación de grietas que producirían una posterior fractura y remoción de las partículas de WC. Sin embargo, cuando el desgaste ha consumido las primeras capas superficiales, otros parámetros, como por ejemplo, los microestructurales pudieran gobernar el mecanismo de desgaste, tal como ha sido explicado anteriormente.

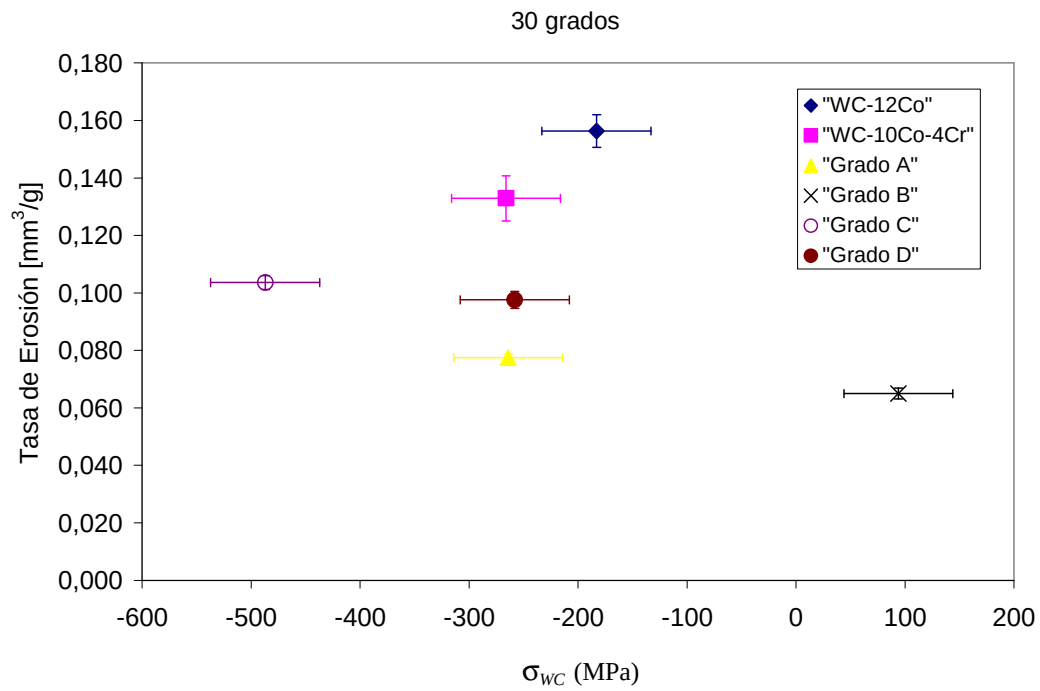
En relación a los depósitos proyectados térmicamente se ha encontrado que el recubrimiento de WC-10Co-4Cr de $\sim 500 \mu\text{m}$ de espesor, presenta esfuerzos residuales compresivos en la superficie. Además, en los perfiles de esfuerzos a través del espesor (Figura 4.56) se pudo mostrar la presencia de esfuerzos residuales compresivos hasta aproximadamente 300 μm en profundidad. En ambos casos los esfuerzos residuales compresivos están alrededor de los 200 MPa. En este sentido, pudiera argumentarse que una información más completa sobre los esfuerzos residuales permitiría explicar la contribución de los mismos a disminuir el mecanismo de desgaste frágil encontrado a un ángulo de 90°, el cual se caracteriza por la formación de grietas y fractura aunada a una posterior remoción de las partículas de carburo de tungsteno. En este contexto, lo anteriormente expuesto podría explicar la baja tasa de erosión presentada por este recubrimiento, la cual se encuentra en el orden de magnitud de las de los compuestos volumétricos grado A y D (Figura 5.24b).

Por otro lado, para la evaluación de la tasa de erosión a un ángulo de 30° (Figura 5.24a), pareciera que la magnitud y la naturaleza de los esfuerzos residuales no son tan relevantes como para explicar el valor obtenido de ésta, ya que la tasa de erosión para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr está por encima que la correspondiente a los compuestos volumétricos. En este caso, se pudiera proponer una posible explicación en función de los parámetros microestructurales, como por ejemplo, el camino libre

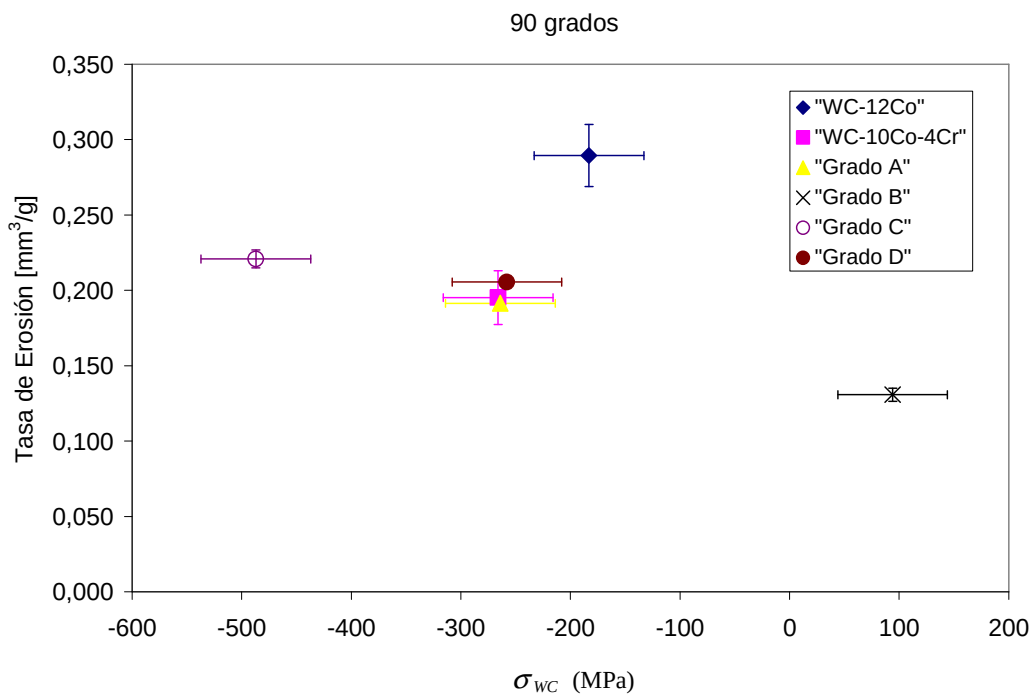
medio del aglomerante, el cual es mayor para este recubrimiento en comparación con los otros materiales estudiados. Por lo tanto, se podría decir que el mecanismo de desgaste erosivo por deformación plástica y corte en las regiones aisladas del aglomerante es importante.

En este sentido, para el recubrimiento proyectado térmicamente de WC-12Co de $\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, se obtuvieron esfuerzos residuales compresivos en las capas superficiales y el perfil de esfuerzos residuales a través del espesor mostró que el esfuerzo principal máximo presenta un pico en tensión de $\sim 80\text{ MPa}$ a una profundidad aproximada de $100\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 4.55b). Tal como se ha indicado anteriormente, estos materiales fueron ensayados bajo condiciones severas de desgaste erosivo y, por ende, la profundidad de las huellas podrían estar en el orden de $100\text{ }\mu\text{m}$.

Por lo tanto, la alta tasa de desgaste erosivo encontrada para este recubrimiento a un ángulo de incidencia de 90° , pudiera estar relacionada con la distribución de esfuerzos en tensión, los cuales podrían contribuir al mecanismo de remoción de material via iniciación y propagación de grietas. De igual forma, lo explicado para el recubrimiento anterior, en relación a la tasa de erosión a bajo ángulo de impacto se cumple para este recubrimiento, ya que el mismo presenta un camino libre medio del aglomerante relativamente alto en comparación con los materiales volumétricos.



(a)



(b)

Figura 5.24. Tasa de erosión promedio en función de los esfuerzos residuales superficiales en la fase WC para los compuestos a base de WC-Co ensayados a un ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha llevado a cabo de manera de realizar un estudio sistemático de las propiedades mecánicas y tribológicas de los compuestos a base de WC-Co a fin de establecer una correlación con las características microestructurales y los esfuerzos residuales inherente a las técnicas de procesamiento. A partir de los resultados encontrados en el presente trabajo se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

1. En relación a los valores del módulo de elasticidad y de la dureza, se encontró que estas propiedades presentan una fuerte dependencia con la carga aplicada. La magnitud del módulo de elasticidad independiente de la carga máxima aplicada se determinó a través del método establecido por Oliver y Pharr (1992, 2004). Los resultados correspondientes a los valores del módulo de elasticidad tanto en la superficie como en la sección transversal de los recubrimientos fueron de aproximadamente 250 GPa y, de acuerdo al factor de anisotropía determinado a partir de esta propiedad, se evidenció que los recubrimientos presentan un comportamiento cuasi-isotrópico. Esto ha sido explicado en términos de una microestructura densa y uniforme con ausencia de una orientación lamelar. Por consiguiente, la diferencia en los valores de porosidad aparente en la superficie y en la sección transversal de los recubrimientos no representó un papel importante en los resultados obtenidos. Un comportamiento similar se presentó en relación a la dureza de los recubrimientos encontrándose valores similares, en la sección transversal y en la superficie, en el intervalo de 10 y 13 GPa para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr y de 8 y 9 GPa para el de WC-12Co.

Asimismo, para los compuestos volumétricos se encontró que el módulo de elasticidad disminuye con el incremento de la carga hasta aproximadamente 1 N, en donde los valores se hacen aproximadamente constantes hasta la carga máxima de 9,8 N. Los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad en estos materiales varían entre 435 y 587 GPa, siendo el compuesto grado B con el menor tamaño de partículas de WC y menor contenido de cobalto el que presentó el mayor valor del módulo de Young. Por lo tanto, los valores obtenidos para el módulo de elasticidad de los recubrimientos son aproximadamente 50% menores que los correspondientes a los compuestos volumétricos.

2. Se demostró que el método de remoción de material por agujereado por incrementos es una técnica eficaz para determinar la distribución de esfuerzos residuales y, especialmente, un perfil en profundidad. Sin embargo, es necesario emplear un análisis numérico para determinar los coeficientes de calibración y de esta forma calcular la relajación de los esfuerzos residuales causada por la remoción de material. El tamaño del incremento debe ser lo suficientemente pequeño para obtener una buena precisión.

De esta forma, los perfiles de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos indicaron que los depósitos de WC-12Co de 200 y 350 μm presentaban esfuerzos residuales de tensión con picos de esfuerzos de ~ 159 MPa (a 50 μm en profundidad) y ~ 79 MPa (a 100 μm en profundidad), respectivamente. Asimismo, se encontró que estos esfuerzos disminuían a medida que se acercaban a la intercara en donde la componente compresiva se hizo mayor que la componente en tensión. Adicionalmente, los máximos esfuerzos residuales de von Mises fueron similares para ambos recubrimientos, encontrándose estos esfuerzos más cerca de la intercara en el recubrimiento de mayor espesor (350 μm) en comparación con el de menor espesor (200 μm).

Por el contrario, para el recubrimiento de WC-10Co-4Cr se obtuvo un perfil de esfuerzos residuales en compresión a través del espesor, siendo la distribución de estos esfuerzos no uniformes, al igual que en el recubrimiento de WC-12Co, con picos de esfuerzos compresivos hasta aproximadamente 150 μm de profundidad. El máximo valor de esfuerzo compresivo alrededor de 850 MPa se alcanzó en la intercara. El máximo esfuerzo residual de von Mises para este recubrimiento fue de aproximadamente 282 MPa ubicado a 400 μm de profundidad.

Por consiguiente, se puede decir que el proceso de rociado térmico introduce un campo de esfuerzos residuales no uniforme a través del espesor de los recubrimientos. Esto puede ser atribuido a la deformación plástica del sustrato durante el proceso de deposición, el cual relajaría los esfuerzos en la intercara, a la variabilidad de los esfuerzos de temple a través del espesor y a la interacción no lineal entre los esfuerzos de temple, térmicos y de impacto.

3. Adicionalmente, se encontró que la técnica de difracción de rayos X y el método de remoción de material por agujereado ofrecen información complementaria sobre el estado de esfuerzos residuales de los recubrimientos. Los resultados indicaron que los esfuerzos residuales en la fase de WC determinados en la superficie de las muestras recubiertas con WC-12Co en la condición rectificada fueron de tipo compresivo con valores de 183 y 220 MPa para los recubrimientos de 350 y 200 μm de espesor, respectivamente. Igualmente, en la superficie del recubrimiento WC-10Co-4Cr rectificado se obtuvo un valor de esfuerzos residuales de 266 MPa en compresión. Estos esfuerzos residuales

pudieran ser atribuidos al proceso de rectificado que afecta los primeros dos micrómetros de espesor de los recubrimientos.

Con relación a las muestras volumétricas de WC-Co también se determinaron los esfuerzos residuales superficiales, obteniéndose valores de 264, 487 y 258 MPa en compresión para los compuestos grado A, C y D; respectivamente, por el contrario el compuesto grado B con el menor tamaño de partículas presentó un valor de esfuerzos residuales en tensión de ~ 94 MPa.

4. Por último, en cuanto al desempeño frente al desgaste erosivo por partículas sólidas, se encontró que la tasa de erosión de los compuestos a base de WC-Co fue mayor para el ángulo de impacto de 90° en comparación con el de 30° . Se determinó que el mecanismo de desgaste erosivo fue una combinación de los mecanismos dúctil y frágil. Además, con respecto a los materiales volumétricos de igual contenido de Co (grado A y B) ensayados a un ángulo de 90° , la tasa de erosión promedio en el compuesto grado B fue un 32% menor que la del compuesto grado A, esto podría ser atribuido al menor tamaño de partícula de WC, el cual conduce a obtener el menor camino libre medio del aglomerante que representa una menor cantidad de regiones aisladas de aglomerante blando que pudiera ser erosionado. De esta forma, el compuesto con el mayor camino libre medio del aglomerante correspondiente al mayor porcentaje en peso de Co (grado C) presentó la mayor tasa de erosión promedio por partículas pequeñas de aproximadamente 14, 41 y 11 % con respecto a los compuestos grado A, B y D, respectivamente. Por otra parte, para el ángulo de impacto de 30° , los compuestos grado A y B de igual contenido de Co presentaron valores similares de tasa de erosión, los cuales fueron aproximadamente un 25 % menor que la tasa de erosión promedio en los compuestos de mayor contenido de Co (grado C y D).

En cuanto, a los recubrimientos estudiados, se obtuvo que el depósito de WC-10Co-4Cr mostró los mayores valores de resistencia al desgaste erosivo de partículas pequeñas de 15 y 31%, para los ángulos de impacto de 30 y 90° respectivamente, en comparación con el recubrimiento de WC-12Co. Esto puede ser atribuido a una menor cantidad de fase decarburizada (W_2C), así como, a la presencia de esfuerzos residuales compresivos a través del espesor. Además, otro resultado interesante es que la tasa de erosión del recubrimiento WC-10Co-4Cr presenta valores similares a la de compuestos volumétricos grado A y D.

Otro aspecto importante en el que se pudo concluir fue que no se obtuvo una buena correlación entre la tenacidad de fractura y la tasa de erosión. Por el contrario, la relación entre la dureza y módulo de elasticidad (H/E) evidenció que para mayor valor de esta relación, los materiales presentaban un menor desgaste erosivo al utilizarse durante el ensayo una contraparte de partículas pequeñas de SiC.

En este sentido, se encontró que el recubrimiento de WC-10Co-4Cr, con una mayor relación H_{IT}^B/E^B , presenta una menor tasa de erosión promedio que el recubrimiento de WC-12Co. Asimismo, para los compuestos volumétricos se mantuvo este criterio, encontrándose que los compuestos de grados A y B presentaron los mayores valores de H_{IT}^B/E^B y a su vez las más bajas tasas de erosión en comparación con los compuestos de grado C y D

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

Determinar el comportamiento de los compuestos a base de WC-Co (volumétricos y recubrimientos) frente al desgaste erosivo por partículas sólidas, utilizando diferentes tipos y tamaños de partículas erosivas, ángulos y velocidades de impacto, con la finalidad de establecer correlaciones empíricas entre la tasa de erosión y las variables: velocidad de partícula, diámetro de partícula y relación entre la dureza de la partícula y la muestra.

Determinar el perfil de esfuerzos residuales a través del espesor de los recubrimientos proyectados térmicamente, mediante la técnica de difracción de rayos X en conjunto con el pulido metalográfico, a efectos de comparar esta información con aquella obtenida en este trabajo.

Asimismo, determinar el perfil de esfuerzos residuales en profundidad de los compuestos volumétricos con la finalidad de establecer una correlación con el fenómeno de desgaste erosivo.

Para el compuesto volumétrico con el mejor comportamiento frente al desgaste erosivo, realizar variaciones en el contenido de aditivos de carburos cúbicos, a fin de buscar mejoras en el comportamiento frente al desgaste y por lo tanto optimizar los parámetros de procesamiento.

CAPÍTULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed R. Contact fatigue failure modes of HVOF coatings. *Wear*. Vol. 253, No. 3-4, 2002, pp. 473-487.
- Ahmed R., Hadfield M. Failure modes of plasma sprayed WC-15%Co coated rolling elements. *Wear*. Vol. 230, 1999, pp. 39-55.
- Ahmed R., Hadfield M.. Experimental measurement of the residual stress field within thermally sprayed rolling elements. *Wear*. Vol. 209, 1997, No. 1-2, pp. 84-95.
- Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A. The wear of ultrafine WC-Co hard metals. *Wear*. Vol. 250, 2001, 604-610.
- Antis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshal D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 64, 1981, No. 9, pp. 533-538.
- Armstrong R. W. y Cazacu O. Indentation fracture mechanics toughness dependence on size and crack size: Application to alumina and WC-Co. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 129-134.
- ASTM E 2109-01. Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- ASTM E 837-01. Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method. Annual Book of ASTM Standards, 2001.
- ASTM G76-05. Standard test method for conducting erosion test by solid particle impingement using gas jets. Annual Book of ASTM Standards, 2005.
- Ball A. y A.W. Patetson. Microstructural design of erosion resistance of hard metals, *Proceedings of the International Conference on Recent Developments in Special Steels and Hard Metals*. Rhode Island, 1985, pp. 377-391.
- Bansal P., Shipway P.H., Leen S.B. Residual stresses in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed coatings - Modelling the effect of particle velocity and temperature during the spraying process. *Acta Materialia*. Vol. 55, 2007, pp. 5089-5101.

- Barbezat G., Nicoll A. R., Sickinger A. Abrasion, Erosion and Scuffing Resistance of Carbide and Oxide Thermal Sprayed Coatings for Different Applications. *Wear*. Vol. 162-164, 1993, pp. 529-537.
- Bartuli C., Valente T., Cipri F., Bemporad E., Tului M. Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 14, No. 2, 2005, pp. 187-195.
- Berger L.-M., Hermel W., Vuoristo P., Mantyla T., Lengauer W., Ettmayer P. Structure, properties and potentials of WC-Co, Cr₃C₂-NiCr and TiC-Ni-based hardmetal-like coatings. *Thermal spray: Practical solutions for engineering problems; Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference*. Cincinnati, OH; UNITED STATES; 7-11 Oct. 1996. pp. 89-96.
- Berger L.-M., Vuoristo P., Mantyla T., Gruner W. A study of oxidation behaviour of WC-Co, Cr₃C₂-NiCr and TiC-Ni-based materials in thermal spray processes. *Proceedings of the 15th International thermal spray conference*. 25-29 May 1998, Nice, France, pp. 75-82.
- Blau P. J. Lubrication and Wear Technology, Glossary of Terms in ASM Handbook. Vol. 18 Friction, printed in USA, 1992, p. 942.
- Bolelli G., V. Cannillo, L. Lusvarghi and S. Riccò: Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 200, No. 9, 2006, pp. 2995-3009.
- Bolognini S., Mari D., Viatte T., Benoit W. Fracture toughness of coated TiCN-WC-Co cermets with graded composition. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 19, 2001, pp. 285-292.
- Bolshakov A. y Pharr G.M. Influences of pile-up on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research*, Vol. 13, No. 4, 1998, pp. 1049-1058.
- Bouaouadja N., Hamidouche M., Osmani H. Fracture toughness of WC-Co cemented carbides at room temperature. *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 13, 1994, pp. 17-19.
- Brandt O.C. Mechanical Properties of HVOF Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 4, No. 2, 1995, pp. 147-152.
- Brooman E. W. Wear Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Chromium Coatings: Nickel-Based Candidates. *Metal Finishing*. Vol. 102, No. 9, 2004, pp. 75-82.

- Celik E., Culha O., Uyulgan B., Ak Azem N.F., Ozdemir I., Turk A. Assesment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder. *Surface and Coating Technology*. Vol. 200, 2006, pp. 4320-4328.
- Cha S.I., Hong S.H., Kim B.K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 351, 2003, pp. 31-38.
- Chen X., Yan J., Karlsson A.M. On the determination of residual stress and mechanical properties by indentation. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 416, No. 1-2, 2006, pp. 139-149.
- Chermant J.L., Ostertock F. Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science*. Vol. 11, 1976, pp. 1939-1951.
- Chicot D., Pertuz A., Roudet F., Staia M.H., Lesage J. New development for fracture toughness determination by Vickers indentation. *Materials Science and Technology*. Vol. 20, 2004, pp. 877-884.
- Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S., Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, 2007, pp. 509-521.
- Christensen M. y Wahnström G. Strength and reinforcement of interfaces in cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 80-88.
- Clyne T.W. y Gill S.C. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 5, No. 4, 1996, pp. 401-418.
- Coats D. L. y Krawitz A.D. Effect of particle size on thermal residual stress in WC-Co composites. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 359, 2003, pp. 338-342.
- Courtney, T.H., Mechanical Behavior of Materials, 2nd. Ed., McGraw-Hill Companies, Inc., Singapore, 2000, p. 733.
- Culter R.A., Virkar A.V. The effect of binder thickness and residual stresses on the fracture toughness of cemented carbides. *Journal of Materials Science*, Vol. 20, 1985, pp. 3557-3573.
- Davis J., ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels, ASM International, Metals Park, OH, 1996.
- de Souza V.A. y Neville A. Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion-corrosion of WC-Co-Cr cermet coatings. *Wear*. Vol. 255, 2003, pp. 146-156.
- de Villiers H.L., Richter R.W., Benson J. M., Young P.M. Parameter Study of HP/HVOF deposited WC-Co coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 7, No. 1, 1998, pp. 97-107.

- Densley J.M. y Hirth J.P. Fracture Toughness of a nanoscale WC-Co Tool steel. *Scripta Materialia*. Vol.38, No. 2, 1998, pp. 239-244.
- Dent A.H., de Palo S., Sampath S. Examination of the wear properties of HVOF sprayed nanostructured and conventional WC-Co cermets with different binder phase contents. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 551-558.
- Doğan C. y Hawk J. Role of composition and microstructure in the abrasive wear of high-alumina ceramics. *Wear*. Vol. 225-229, 1999, pp. 1050-1058.
- Dolhof V., Musil J., Cepera M., Zermal J. Stress Analysis of thermal sprayed coatings using a semi-destructive hole-drilling strain gauge method. *Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference*. Houston, Texas, 1995, pp. 445-449.
- Dorfman M., DeFalco J. and Karthikeyan. *Journal of Thermal Spray: Surface Engineering Via Applied Research Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 1st, Montreal, QC, Canada, May 8–11, 2000, pp. 471-478.
- Eaton H.E. y Novak R.C., in: V. Srinivasan, K. Vedula (Eds.). *Corrosion and Particle Erosion at High Temperatures*. The minerals, Metals and Materials Society. Las Vegas, 1989.
- Ekroth M., Frykholm R., Lindholm M., Andrén H.-O., Ågren J. Gradient zones in WC–Ti(C,N)–Co-based cemented carbides: Experimental study and computer simulations. *Acta Materialia*. Vol. 48, 2000, pp. 2177-2185.
- Engqvist H., Axen N., Hogmark S. Tribological properties of a binderless carbide. *Wear*. Vol. 232, 1999, pp. 157-162.
- Evans A.G. y Charles E. A. Fracture Toughness Determinations by Indentation. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 59, No. 7-8, 1976, pp. 371-372.
- Evans A.G. y Wilshaw T.R. Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids. Pt. 1. Observations, Analysis and Implications. *Acta Metallurgica*. Vol. 24, 1976, pp. 939-956.
- Evans A.G., Gulden M. E., Rosenblatt M.E. *Proceedings of the Royal Society London*. Ser. A361 (1978) 343.
- Evans A.G., in: “Fracture mechanics applied to brittle materials”. STP 678 (ed. S.W. Freiman) ASTM, Philadelphia, PA, 1979, pp.112-135.
- Evenschor P. D., Fröhlich W., Hauk V. Z. *Metallkd*. Vol. 62, 1971, pp. 38-42.
- Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *International of Materials Review*, Vol. 24, 1979, pp. 149–173.

- Factor M. y Roman I. Microhardness as a Simple Means of Estimating Relative Wear Resistance of Carbide Thermal Spray Coatings: Part 1. Characterization of Cemented Carbide Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 468-481. (a)
- Factor M. y Roman I. Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating. Part 1: Statistical analysis of microhardness data. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 132, 2000, pp. 181-193.
- Factor M. y Roman I., Use of Microhardness as a Simple Means of Estimating Relative Wear Resistance of Carbide Thermal Spray Coatings: Part 2. Wear Resistance of Cemented Carbide Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 11, No. 4, 2002, 482-495. (b)
- Factor M. y Roman I.: A Critical Evaluation of the Employment of Microhardness Techniques for characterizing and Optimizing Thermal Spray Coatings: in *Thermal Spray—Surface Engineering by Applied Research*, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, 2000, pp. 1345-54.
- Feng Z. y Ball A.. The erosion of four materials using seven erodents — towards an understanding. *Wear*. Vol. 233-235, 1999, pp. 674-684.
- Fervel V., Normand B., Liao H., Coddet C., Bêche E., Berjoan R. Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 111, 1999, pp. 255-262.
- Finnie I. Erosion of surface by solid particles. *Wear*. Vol. 3, 1960, pp. 87-103.
- Fischer-Cripps A. Nanoindentation. Springer-Verlag, New York, 2002.
- Flaman M. Brief investigation of induced drilling stresses in the center-hole method of residual-stress measurement. *Experimental Mechanics*. Vol. 22, 1982, pp. 26-30.
- French D.N., X-ray stress analysis of WC-Co cermets: I, Procedures. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 52, No. 5, 1969, pp. 267-271. (a)
- French D.N., X-ray stress analysis of WC-Co cermets: II, Temperature stresses. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 52, No. 5, 1969, pp. 271-275. (b)
- Gadow R., M. J. Riegert-Escribano and M. Buchmann. Residual Stress Analysis in Thermally Sprayed Layer Composites, Using the Hole Milling and Drilling Method. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 14, No. 1, 2005, pp. 100-108.
- Ghafouri-Azar R., Mostaghimi J., Chandra S., Modeling development of residual stresses in thermal spray coatings. *Computational Materials Science*. Vol. 35, 2006, pp. 13–26.

- Godoy C., Souza E., Lima M., Batista J. Correlation between stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment. *Thin Solid Films*. Vol. 420-421, 2002, pp. 438-445.
- Golovchan V.T. On the thermal residual microstresses in WC–Co hard metals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 25, 2007, pp. 341-344.
- Gong J., Miao H., Peng Z., Qi L.. Effect of peak load on the determination of hardness and Young's modulus of hot-pressed Si₃N₄ by nanoindentation. *Materials Science Engineering A*. Vol. 354, No. 1-2, 2003, pp. 140-145.
- Gong J., Miao H., Zhao Z., Guan Z.. Load-dependence of the measured hardness of Ti(C,N)-based cermets. *Materials Science Engineering A*. Vol. 303, 2001, pp. 179-186.
- Grant P. V., Lord J. D. An Evaluation of Four Hole Drilling Analysis Techniques with respect to Non-Uniform Residual Stress Fields. MATC(MN)31, 2002.
- Greving D.J., Rybicki E.F., Shadley J.R. Through-Thickness Residual Stress Evaluations for Several Industrial Thermal Spray Coatings Using a Modified Layer-Removal Method. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 3, No. 4, 1994, pp. 379-388.
- Guerra L., Miguel P., Anjinho C., Cruz J., Shohoji N. Fracture Toughness of solar-sintered WC with Co additive. *Ceramics International*. Vol. 28, 2002, pp. 345-348.
- Guilemany J.M., de Paco J.M., Nutting J., Miguel J.R. Characterization of the W₂C phase formed during the HVOF spraying of a WC-12Co powder. *Metallurgical Materials Transactions A*. Vol. 30, 1999, pp. 1913-1921.
- Guilemany J.M., Dosta S., Miguel J.R. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2006, pp. 1180-1190.
- Guilemany J.M., Dosta S., Nin J. y Miguel J.R. Study of the properties of WC-Co nanostructured coatings sprayed by high-velocity oxyfuel. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 14, No. 3, 2005, pp. 405-413.
- Guilemany J.M., Miguel J.M., Vizcaino S., Climent F. Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying. *Surface and Coating Technology*. Vol. 140, 2001, pp. 141-146.
- Gulden E., Rosenblatt M.E., Proc. R. Soc. Lond., Ser. A361 (1978) 343.

- Gurland J. Application of Quantitative Microscopy to cemented Carbides, in Practical Applications of Quantitative Metallography, STP 839, J.L. McCall and J.H. Steel, Jr., Ed., ASTM, Philadelphia, 1984, pp. 65-84.
- Gurland J. Temperature Stresses in the Two-Phase Alloy, WC-Co. *Transactions of the American Society for Metals*. 50 (1958) 1063-1071.
- Haller M.N. Cemented carbides. *Metallographic Techniques and Microstructures*, ASM Metal Handbook, vol. 9, 1992, p. 513
- Hauk V. Structural and residual stress analysis by nondestructive methods. *Elsevier Science*, 1997, pp. 17- 491.
- Hawthorne H.M., Arsenault B., Immarigeon J.P., Legoux J.G., Parameswaran V.R. Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings *Wear*. Vol. 225-229, 1999, pp. 825-834.
- Hawthorne H.M., Arsenault B., Immarigeon J.P., Legoux J.G., Parameswaran V.R. Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings. *Wear*, Vol. 225-229, 1999, pp. 825-834.
- HCAT. Hard Chrome Alternatives Team (HCAT). Validation of HVOF Thermal Spray Coatings as Replacements for Hard Chrome Plating On Hydraulic/Pneumatic Actuators. August 2, 2004.
- Hegeman J.B.J.W., De Hosson J.Th.M., de With G. Grinding of WC–Co hardmetals. *Wear*. Vol. 248, 2001, pp. 187–196.
- Herman H. y Sulit R. A. Thermal Spray Coatings. *Surface Engineering*, ASM Handbook, Vol. 5, 1994, pp. 1004-1009.
- Herr M., Sailer T., Sockel H.G., Schulte R., Feld H., Prakash L.J. Characterisation of wear properties of ultrafine-grained hardmetals using a special abrasive wheel test. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 19, 2001, pp. 371-379.
- Hill, R. *Proc. Phys. Soc. A*, 65, (1952) 349-354.
- Ho S. y Lavernia E.J. Thermal residual stresses in metal matrix composites: A review. *Applied Composite Materials*. Vol.2, No. 1, 1995, pp. 1-30.
- Howard C. J. y Kisi E. H. Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals. *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 32, 1999, pp. 624-633.
- Hussainova I. Microstructure and erosive wear in ceramic-based composites. *Wear*. Vol. 258, 2005, pp. 357-365.

- Hussainova I. Some aspects of solid particle erosion of cermets. *Tribology International*. Vol. 34, 2001, pp. 89-93.
- Hussainova I. y Schade K.-P. Correlation between solid particle erosion of cermets and particle impact dynamics. *Tribology International*. Vol. 41, 2008, pp. 323-330.
- Hussainova I., Pirso J., Kübarsepp J. Mechanical properties and features of erosion of cermets. *Wear*. Vol. 250, No. 1-12, 2001, pp. 818-825.
- Hutchings I. M. Solid Particle Erosive Wear Testing, ASM Handbook, Vol. 8 Mechanical Testing and Evaluation, 2000, pp. 728-751.
- Hutchings I.M., Tribology-friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, 1992, pp. 182-186.
- Jacobson S. y Hogmark S. Tribologi—friktion, smörjning och nötning. 1996. ISBN 91-634-1532-1, p. 62.
- Janos B.Z. Lugscheider E., Remer P. Effect of thermal aging on the erosion resistance of air plasma sprayed zirconia thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 113, 1999, pp. 278-285.
- Jia K., Fischer T.E., Gallois B. Microstructure, Hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites, *NanoStructured Materials*. Vol. 10, No. 5, 1998, pp. 875-891.
- Kandil F.A., Lord J.D., Fry A.T., Grant P.V. A Review of Residual Stress Measurement Methods-A Guide to Technique Selection, NPL Report MATC (A) 04 (2001) (UK).
- Keller, T. Margadant N., Pirling T., Riegert-Escribano M., Wagner W. Residual stress determination in thermally sprayed metallic deposits by neutron diffraction. *Materials Science & Engineering A*. Vol. 373, 2004, pp. 33-44.
- Kim C.-S., Massa T. R., Rohrer G.S. Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 89-100.
- Kim H.J. y Y.G. Kweon. Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests. *Thin Solid Films*. Vol. 342, 1999, pp. 201-206.
- Kimmari E., Lembit Kommel. Application of the continuous indentation test method for the characterization of mechanical properties of B₄C/Al composites. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* Vol. 12, No. 4, 2006, pp. 399-407.
- Kozaczek, K.J., Hubbard C.R., Watkins T.R., Wang X., Wang L., Spooner S. Diffraction techniques in engineering applications. *Materials Science Forum*. Vol. 210-213, 1996, pp. 703-710.

- Krawitz A.D., Crapenhoft M.L., Reichel D.G., Warren R. Residual stress distribution in cremets. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 105-106, 1988, pp. 275-281.
- Kulkarni A., Gutleber J., Sampath S., Goland A., Lindquist W. B., Herman H., Allen A. J., Dowd B. Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high-velocity oxygen-fuel combustion spraying. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 369, 2004, pp. 124-137.
- Kulu P. y T. Pihl. Selection criteria for wear resistance powder coatings under extreme erosive wear conditions. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 517-522.
- Kulu P., Hussainova I., Veinthal R. Solid particle erosion of thermal sprayed coatings. *Wear*. Vol. 258, 2005, pp. 488-496.
- Kuroda S. y Clyne T.W. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films*. Vol. 200, 1991, pp. 49-66.
- La Barbera-Sosa J.G., Santana Y.Y., Staia M.H., Chicot D., Lesage J., Caro J., Mesmacque G., Puchi-Cabrera E.S.. Microstructural and mechanical characterization of Ni-base thermal spray coatings deposited by HVOF. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, 2008, pp. 4552-4559.
- Larsson C. y Odén M. Hardness profile measurements in functionally graded WC-Co composites. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 382, 2004, pp. 141-149.
- Larsson C. y Odén M. X-ray diffraction determination of residual stresses in functionally graded WC-Co composites. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 22, 2004, pp. 177-184.
- Lawn B. R., Evans A.G., Marshal D.B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 63, No. 9-10, 1980, pp. 574-581.
- Lawn B. R., Marshall D. B., Wiederhorn S. M. Strength Degradation of Glass Impacted with Sharp Particles: II, Tempered Surfaces. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 62, No. 1-2, 1979, pp. 71-74.
- Lawn H.R. y Fuller E.R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture. *Journal of Materials Science*. Vol. 10, No. 12, 1975, pp. 2014-2016.
- Lea C., Roebuck B., Fracture topology of WC-Co hardmetals, *Met. Sci.* 6 (1981) 262-266.
- Lee K. H., Cha S. I., Kim B.K., Hong S. H. Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC-TiC-Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 109-114.

- Lee M. y Gilmore R.S. Single crystal elastic constants of tungsten monocarbide. *Journal of Materials Science*. Vol. 17, No. 9, 1982, pp. 2657-2660.
- Leyland A. y Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*. Vol. 246, No. 1-2, 2001, pp. 1–11.
- Li H., Khor K.A., Cheang P. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 155, 2002, pp. 21-32.
- Li J. y Ding C. Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings using Knoop indentation testing. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 135, 2001, 229-237.
- Li Y. y Khor K. A. Mechanical properties of the plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrSiO}_4$ coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 150, 2002, pp. 143-150.
- Lima M. M., C. Godoy, P. Modenesi, J.C. Avelar-Batista, A. Davison, A. Matthews. Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 177-178, 2004, pp. 489-496
- Lima M. M., Godoy C., Avelar-Batista J. C. Modenesi P. J. Toughness evaluation of HVOF WC-Co coatings using non-linear regression analysis. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 357, 2003, pp. 337-345.
- Lima R. S., A. Kucuk, C. C. Berndt. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 135, 2001, pp. 166-172.
- Lima R.S. y Marple B.R. High weibull modulus HVOF titania coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 12, No. 2, 2003, pp. 240-249. (a)
- Lima R.S. y Marple B.R. Near-isotropic air plasma sprayed titania. *Acta Materialia*. Vol. 52, 2004, pp. 1163-1170.
- Lima R.S. y Marple B.R. Optimized HVOF titania coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 12, No. (3), 2003, pp. 360-369. (b)
- Lima R.S., Kruger S.E., Lamouche G., Marple B.R. Elastic Modulus Measurements via Laser-Ultrasonic and Knoop Indentation Techniques in Thermally Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 14, No. 1, 2005, pp. 52-60.

- Lin C.K., Berndt C.C. Microhardness Variations in Thermally Sprayed Coatings, in Thermal Spray: Research, Design and Applications, ASM International, Materials Park, OH, 1993, pp. 561-64.
- Liu B., Zhang Y., Ouyang S. Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC-Co cemented carbides. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 62, 2000, pp. 35-43.
- Livescu V., Clausen B., Paggett J.W., Krawitz A.D., Drake E.F., Bourke M.A.M. Measurement and modeling of room temperature co-deformation in WC-10wt.%Co. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 399, 2005, pp. 134-140.
- López Cantera E. y Mellor B.G. Fracture Toughness and crack morphologies in eroded WC-Co-Cr thermally sprayed coatings. *Materials Letters*. Vol. 37, 1998, pp. 201-210.
- Lube T. Indentation crack profiles in silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, 2001, pp. 211-218.
- Luyckx S. y Love A. The dependence of the contiguity of WC on Co content and its dependence from WC grain size in WC-Co alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 75-79.
- Majumdar S. y Krawitz A.D., Residual thermal stresses and strains in a WC-base cemented carbide composite. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 123, 1990, L1-L3.
- Mann B.S., Arya V., Maiti A.K., Rao M.U.B., Joshi P. Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application. *Wear*. Vol. 260, 2006, pp. 75-82.
- Mari D., Bolognini S., Viatte T., Benoit W. Study of the mechanical properties of TiCN-WC-CO hardmetals by interpretation of internal friction spectra. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 19, 2001, pp. 257-265.
- Mari D., Krawitz A.D., Richardson J.W., Benoit W. Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 209, 1996, pp. 197-205.
- Marshall D. B., Noma T., Evans A. G. A Simple Method for Determining Elastic-Modulus to Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements. *Communications of the American Ceramic Society*. Vol. 65, No. 10, 1982, c175-c176.
- Matejcek J. y Sampath S. Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. *Acta Materialia* 49 (2001) 1993-1999.
- Mathar, J., Determination of Initial Stresses by Measuring the Deformation Around Drilled Holes. *Trans., ASME*. Vol. 56, No. 4, pp. 249-254, 1934.

- McGrann R.T.R., Greving D.J., Shadley J.R., Rybicki E.F., Kruecke T.L., Bodger B.E. The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminium. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 108-109, 1998, pp. 59-64.
- Menčík J., Swain M.V. Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Materials Research*, Vol. 12, No. 9, 1997, pp. 2475-2484.
- Meng H.C. y Ludema K.C. Wear models and predictive equations: their form and content. *Wear*. Vol. 181-183, 1995, pp. 443-457.
- Meyer E., *Z. Phys*, 1908, 9, 66-72
- Montay G., Cherouat A., Lu J., Baradel N., Bianchi Surf L. Development of the high-precision incremental-step hole-drilling method for the study of residual stress in multi-layer materials: influence of temperature and substrate on ZrO₂-Y₂O₃ 8wt.% coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 155, No. 7, 2002, pp. 152-160.
- Murthy J.K.N., D.S. Rao, B. Venkataraman. Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC-Co-Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes. *Wear*. Vol. 249, No. 7, 2001, pp. 592-600.
- Naerheim Y., Coddet C., Droit P. Effect of Thermal Spray Process Selection on Tribological Performance of WC-Co and Al₂O₃-TiO₂ Coatings. *Surface Engineering*. Vol. 11, 1995, pp. 66-70.
- Nascimento M.P., Souza R.C., Miguel I.M., Pigatin W.L., Voorwald H.J.C. Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP-HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 138, 2001, pp. 113-124. (a)
- Nascimento M.P., Souza R.C., Pigatin W.L., Voorwald H.J.C. Effects of surface treatments on the fatigue strength of AISI 4340 aeronautical steel. *International Journal of Fatigue*. Vol. 23, 2001, pp. 607-618. (b)
- Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 2, 1983, pp. 221-223.
- Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 1, 1982, pp. 13-16.
- Ninham A. J. y Hutchings I. M. A computer model for particle velocity calculation in erosion testing, *Proc. 6th Int. Conf. on erosion by Liquid and Solid Impact*. 1983, pp. 50-1/50-7.
- Noyan I.C. y Cohen J. B. Residual Stress Measurement by diffraction and Interpretation, Springer, New York, 1987.

- Oliver W. C. y Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. Vol. 7, No. 6, 1992, pp. 1564-1583.
- Oliver W. C. y Pharr G. M. Review: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. Vol. 19, No. 1, 2004, pp. 3-20.
- Östberg G., Buss K., Christensen M., Norgren S., Andrén H.-O., Mari D., Wahnström G., Reineck I. Effect of TaC on plastic deformation of WC-Co and Ti(C,N)-WC-Co. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 145-154.
- Paggett J.W., Krawitz A.D., Drake E.F., Bourke M.A.M., Livescu V., Claussen B., Brown D.W. In situ loading response of WC-Ni: Origins of toughness. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 122-128.
- Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons, 1995.
- Pei Y.T., Song G.M., Sloof W.G., De Hosson J.Th.M. A methodology to determine anisotropy effects in non-cubic coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2007, pp. 6911-6916.
- Pejryd L., Wigren J., Greving D.J., Shadley J.R., Rybicki E.F. Residual Stresses as a Factor in the Selection of Tungsten Carbide Coatings for a Jet Engine Application *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 4, No. 3, 1995, pp. 268-274.
- Perry A.J., Sue J.A., Martin P.J. Practical measurement of the residual stress in coatings, *Surface and Coatings Technology*. Vol. 81, 1996, pp. 17-28.
- Perry J. M., Neville A., Hodgkiess T. A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM). *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 11, No. 4, 2002, pp. 536-541.
- Petersson A. y Ågren J. Sintering shrinkage of WC-Co materials with different compositions. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 23, 2005, pp. 258-266.
- Pina J., Dias A., Lebrun J.L. Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 347, 2003, pp. 21-31.
- Ponton C.B. y Rawlings R.D. Vickers Indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardized toughness equations. *Materials Science and Technology*. Vol. 5, 1989, pp. 865-872. (a)

- Ponton C.B. y Rawlings R.D. Vickers Indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardized indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*. Vol. 5, 1989, pp. 961-976. (b)
- Prevey P. S. X-ray diffraction residual stress techniques. *Materials Characterization*, ASM Handbook. Vol. 9, 1998, pp. 780-791.
- Puchi-Cabrera E. S., R. Maccio y M. H. Staia. Fatigue behaviour of 7075-T6 aluminium alloy coated with WC-12Co alloy deposited by plasma spray. *Surface Engineering*. Vol. 22, No. 4, 2006, pp. 253–262.
- Qiao Y., Fischer T. E., Dent A. The effects of fuel chemistry an feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC-Co coatings with very fine structures. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 172, 2003, pp. 24-41.
- Rateick R.G. Jr., Karasek K.R., Cunningham A.J., Goretta K.C., Routbort J.L. Solid-particle erosion of tungsten carbide/cobalt cermet and hardened 440C stainless steel-A comparison. *Wear*. Vol. 261, 2006, pp. 773-778.
- Reuss A. “Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristallen auf grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle”, *Z. Angew. Math. Mech*. Vol. 9, 1929, pp. 49-58.
- Roskosz S. y Cwajna J. Application of a profilometry method for the quantitative evaluation of fractures, secondary cracks and Palmqvist’s cracks in sintered carbides. *Materials Characterization*. Vol. 51, 2003, pp. 69-77.
- Ruud C. O. Component Testing. Residual Stress Measurements. *Metal Handbook*, Vol. 8, Mechanical testing and evaluation, 2000, pp. 2078.
- Sadd M. H. Elasticity. Theory, Applications and Numerics. Elsevier Inc. USA. 2005.
- Sailer T., Herr M., Sockel H.-G., Schulte R., Feld H., Prakash L.J. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 19, 2001, pp. 553-559.
- Sampath S., X.Y. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, A. Vaidya, Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt.%Al bond coats. *Materials Science Engineering A*. Vol. 364, 2004, pp. 216-231.
- Santana Y.Y., La Barbera-Sosa J. G., Caro J., Puchi-Cabrera E. S., Staia M. H. Mechanical properties and microstructure of WC–10Co–4Cr and WC–12Co thermal spray coatings deposited by HVOF. *Surface Engineering*, Vol. 24, No. 5, 2008, 374-382. (a)

- Santana Y.Y., Renault P.O., Sebastiani M., La Barbera J.G., Lesage J., Bemporad E., Le Bourhis E., Puchi-Cabrera E.S., Staia M.H. Characterization and residual stresses of WC–Co thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, 2008, pp. 4560–4565. (b)
- Santana Y.Y., La Barbera-Sosa J.G., Staia M.H., Lesage J., Puchi-Cabrera E.S., Chicot D., Bemporad E. Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, pp. 2092–2098.
- Santhanam A.T., Tierney P., Hunt J.L., Cemented Carbide, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. *Metal Handbook*, Vol. 2, 1990, pp. 951-977.
- Sartwell B., Keith Legg y John Sauer. U.S. Hard Chrome Alternatives Team (HCAT) and Canadian Hard Chrome Alternatives Team (CHCAT). Validation of WC/Co and WC/CoCr HVOF Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating On Aircraft Landing Gear. November 21, 2002.
- Savarimuthu, A. C., Megat I., Taber H. F., Shadley J. R., Rybicki E. F., Emery W. A., Nuse J. D., Somerville D. A. Sliding Wear Behavior As A Criterion For Replacement Of Chromium Electroplate By Tungsten Carbide (WC) Thermal Spray Coatings In Aircraft Applications, *Proceedings of 20th Oklahoma AIAA/ASME Symposium*. February 26, 2000, Oklahoma State University, Stillwater, pp. 1095-1104.
- Sayers C.M., *Materials Science and Engineering*. Vol. 91, 1987, p. 195.
- Schajer G. *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 110, No. 4, 1988, Part I: pp. 338-343. (a)
- Schajer G. *Journal of Engineering Materials and Technology*. Vol. 110, No. 4, 1988, Part II: pp. 345–349. (b)
- Schajer, G. S. y Altus, E. Stress calculation error analysis for incremental hole drilling residual stress measurement. *Journal of Engineering Materials and Technology*. Vol. 118, No. 1, 1996, pp. 120-126.
- Schajer, G.S. Application of finite element calculation to residual stress measurement. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 103, 1981, pp. 157-163.
- Schwetzke R. y Kreye H. Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray system. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 8, No. 3, 1999, pp. 433-439.

- Sebastiani M. Simulazione agli elementi finiti di stati tensionali residui indotti dal processo di termospruzzatura. Trabajo Especial de Grado. Ingeniería de Materiales. Università degli Studi di Roma "LA SAPIENZA". 2003.
- Seol K., Krawitz A.D., Richardson J.W., Weisbrook C.M. Effects of WC size and amount on the thermal residual stress in WC–Ni composites *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 398, 2005, pp. 15-21.
- Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A., Warren R. The contiguity of carbide crystals of different shapes in cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 61-74.
- Shetty D.K., Wright I. G., Mincer P.N., Clauer A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science*. Vol. 20, No. 5, 1985, pp. 1873-1882.
- Shi J., Darzens S., Karlsson A.M. Aspects of the morphological evolution in thermal barrier coatings and the intrinsic thermal mismatch therein *Materials Science and Engineering A*. Vol. 392, No. 1-2, 2005, pp. 301-312.
- Shipway P.H. y Hutchings I.M. Measurement of coating durability by solid particle erosion *Surface and Coatings Technology*. Vol. 71, 1995, pp. 1-8.
- Sicot O., Gong X., Cherouat A., Lu J. Influence of experimental parameters on determination of residual stress using the incremental hole-drilling method. *Composites Science and Technology*. Vol. 64, 2004, pp. 171-180.
- Skandan G., Jain M., Fischer T.E., Kear B.H., Rigney W.R., Shropshire R. and Brunhouse S. On the Influence of Powder Feed Structure on Wear Properties of HVOF Sprayed WC/Co Hardcoatings. In: C.C. Berndt, Editor, *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, ASM International, Materials Park, OH (2000), p. 971.
- Smithells J. C. *Metals Reference Book*, 5th edition, Butterworths, London 1976.
- Staia M.H., Torres I.J., Castillo C., Sudarshan T.S., Lesage J., Chicot D. Tribological study of WC produced by plasma pressure compaction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 24, 2006, pp. 183-188.
- Steward D.A., Shipway P.H., McCartney D.G., Abrasive wear behavior of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Wear*. Vol. 225-229, 1999, pp. 789-798.
- Stewart D.A., Shipway P.H., MacCartney D. G. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 105, 1998, pp. 13-24.

- Stewart D.A., Shipway P.H., McCartney D.G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: Comparison between nanocomposite and conventional starting powders. *Acta Materialia*. Vol. 48, 2000, pp. 1593-1604.
- Stewart S. y Ahmed R. Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12%Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 172, 2003, pp. 204-216.
- Stewart S., Ahmed R., Itsukaichi T. Contact fatigue failure evaluation of post-treated WC–NiCrBSi functionally graded thermal spray coatings. *Wear*. Vol. 257, 2004, pp. 962-983.
- Stokes J. y Looney L. Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 177-178, 2004, pp. 18-23.
- Struers. www.struers.com, © 2008 Struers A/S. All rights reserved.
- Sundararajan G., Sen D., Sivakumar G. The tribological behaviour of detonation sprayed coatings: the importance of coating process parameters. *Wear*. Vol. 258, 2005, pp. 377-391.
- Takeuchi S., Ito M., Takeda K., Modelling of residual stress in plasma-sprayed coatings: Effect of substrate temperature. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 43-44, 1990, pp. 426-435.
- Toparli M., Sen F., Culha O., Celik E. Thermal stress analysis of HVOF sprayed WC–Co/NiAl multilayer coatings on stainless steel substrate using finite element methods. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 190, No. 1-3, 2007, pp. 26-32.
- Torres Y., Sarin V.K., Anglada M., Llanes l. Loading mode effects on the fracture toughness and fatigue crack growth resistance of WC-Co cemented carbides. *Scripta Materialia*. Vol. 52, 2005, pp. 1087-1091.
- Tylczak J.H., Abrasive wear in ASM Handbook, Vol. 18 Friction, Lubrication and Wear Technology, printed in USA, 1992, p. 942.
- Underwood E. E. Quantitative Metallography, Metallography and Microstructures, Vol. 9, Edición 9^{na}, ASM Handbook, 1992.
- Upadhyaya G.S. Materials science of cemented carbide an Overview. *Materials and Design*. Vol. 22, 2001, pp. 483-489.
- Uzun O., Kölemen U., Çelebi S., Güçlü N. Modulus and hardness evaluation of polycrystalline superconductors by dynamic microindentation technique. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 25, 2005, pp. 969-977.
- Valente T. Statistical Evaluation of Vicker's Indentation Test Results for Thermally Sprayed Materials. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 90, 1997, pp. 14-20.

- Valente T., Bartuli C., Sebastiani M., Loreto A. Implementation and development of the incremental hole drilling method for the measurement of residual stress in thermal spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 14, No. 4, 2005, pp. 462-470.
- Vamsi B., Misra V. N., Mukherjee P. S., Sharma P. Microstructure and properties of flame sprayed tungsten carbide coatings. *International Journal of refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 20, 2002, pp. 355-374.
- Vangi, D. Data management for the evaluation of residual stresses by the incremental hole drilling method. *Journal of Engineering Materials and Technology*. Vol. 116, No. 4, 1994, pp. 561-566.
- Vaughan R. A., Ball A. J. *Hard Mater.* 2 (3-4) 1991 257-269.
- Venkataraman R., G. Das, S.R. Singh, L.C. Pathak, R.N. Ghosh, B. Venkataraman, R. Krishnamurthy. Study on influence of porosity, pore size, spatial and topological distribution of pores on microhardness of as plasma sprayed ceramic coatings. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 445-446, 2007, pp. 269-274.
- Viotti M. R. y Kaufmann G. H., Accuracy and sensitivity of a hole drilling and digital speckle pattern interferometry combined technique to measure residual stresses. *Optics and Lasers in Engineering*. Vol. 41, 2004, pp. 297-305.
- Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner. (1928).
- Voorwald H.J.C. Souza R.C., Pigatin W.L., Cioffi M.O.H. Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 190, 2005, pp. 155-164.
- Wada S. y Ritter J.E. (Ed.), *Erosion of Ceramic Materials* 71 Trans Tech Publications, Zurich, 1992.
- Wang J., K. Li, D. Shu, X. He, B. Sun, Q. Guo, M. Nishio, H. Ogawa. Effects of structure and processing technique on the properties of thermal spray WC-Co and NiCrAl/WC-Co coatings. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 371, No. 1-2, 2004, pp. 187-192.
- Wayne S.F. y Sampath S. Structure/property relationships in sintered and thermally sprayed sprayed WC-Co. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 1, No. 4, 1992, pp. 307-315.
- Wenzelburger M., López D., Gadow R. Methods and application of residual stress analysis on thermally sprayed coatings and layer composites. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2006, pp. 1995-2001.
- Wern H. Finite-element solutions for mechanical drilling methods: A new integral formalism. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. Vol. 63, 1995, pp. 365-372.

- Wheeler D.W. y Wood R.J.K. Erosion of hard surface coatings for coatings for use in offshore gate valves. *Wear*. Vol. 258, 2005, pp. 526-536.
- Whiters P.J. y Bhadeshia H.K.D.H. Residual stress. Part 2-Nature and origins. *Materials Science and Technology*. Vol. 17, 2001, pp. 366-375.
- Wiederhorn S.M. y B.R. Lawn. Strength Degradation of Glass Impacted with Sharp Particles: I, Annealed Surfaces. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 62, 1979, pp. 66-70.
- Winter R.E. y Hutchings I.M. The role of adiabatic shear in solid particule erosion. *Wear*. Vol. 34, 1975, pp. 141-148.
- Wright I.G., Shetty D.K., Clauer A.H., *Proc. 6th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact*. Cambridge, Cavendish Laboratory, Vol. 63, 1983, pp. 1-63.
- Xueming M.A., Gang J.I., Ling Z., Yuanda D. Structure and properties of bulk nano-structure WC-Co alloy by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 264, 1998, pp. 267-270.
- Yang Q., Senda T., Ohmori A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings. *Wear*. Vol. 254, 2003, pp. 23-24.
- Zackrisson J., Rolander U., Jansson B., Andrén H. –O. Microstructure and performance of a cermet material heat-treated in nitrogen. *Acta Materialia*. Vol. 48, 2000, pp. 4281-4291.
- Zhitomirsky V.N., Wald S., Factor M., Rabani L., Zoler D., Cuperman S., Bruma C., Roman I. WC-Co coatings deposited by the electro-thermal chemical spray method. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 132, 2000, pp. 80-88.
- Zhu Y.C., Ding C. X., Yukimura K., Xiao T. D., Strutt P. R. Deposition and characterization of nanostructure WC-Co coating. *Ceramics International*. Vol. 27, 2001, pp. 669-674.
- Zuccarello B. Optimal calculation steps for the evaluation of residual stress by the incremental hole-drilling method. *Experimental Mechanics*. Vol. 39, No. 2, 1999, pp. 117-124.