UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

# THESE

présentée par

### **KATHERINE LILIAN SILVA VASQUEZ**

pour l'obtention du

### TITRE DE DOCTEUR EN MECANIQUE

Intitulée

## ETUDE PAR LA TECHNIQUE D'INDENTATION INTERFACIALE DE L'ADHERENCE DE REVETEMENTS A BASE NI ET WC-Co DEPOSES PAR PROJECTION THERMIQUE

Soutenue le 4 décembre 2008 devant le jury d'examen :

Directeurs de Thèse : Didier CHICOT, Professeur, Université de Lille I<br/>Mariana H. STAIA, Professeur, Université Centrale du Venezuela<br/>CaracasRapporteurs :Eli Saul PUCHI-CABRERA, Professeur, Université Centrale du<br/>Venezuela Caracas<br/>Linda Gil De FUENTES, Professeur, UNEXPO Edo. Bolivar<br/>VenezuelaMembres :Eric LE BOURHIS, Professeur, Université de Poitiers<br/>Arnould TRICOTEAUX, Professeur, Université de Valencienne<br/>Sonia CAMERO, Professeur, Université Centrale du Venezuela<br/>Caracas<br/>Manuel MARTINEZ, Professeur, Université Centrale du Venezuela

### UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE INGENIERIA COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO DOCTORADO INDIVIDUALIZADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

### **KATHERINE LILIAN SILVA VASQUEZ**

### Trabajo de Tesis Doctoral a ser presentado ante la llustre Universidad Central de Venezuela para optar al Título de

Doctor en Ciencia de la Ingeniería

## ESTUDIO MEDIANTE EL MÉTODO DE INDENTACIÓN EN LA INTERCARA DE LA ADHERENCIA DE LAS ALEACIONES BASE NÍQUEL Y CARBURO DE TUNGSTENO-COBALTO DEPOSITADAS UTILIZANDO EL MÉTODO DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Defensa el 4 diciembre de 2008 delante del jurado del examen:

<u>Directores de Tesis</u>: Didier CHICOT, Profesor, Universidad de Lille I Mariana H. STAIA, Profesora, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela

- **Rapporteurs:** Eli Saul PUCHI-CABRERA, Profesor, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela Linda Gil De FUENTES, Profesora, Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" Vicerrectorado Puerto Ordaz, Edo. Bolivar Venezuela
- <u>Membres</u>: Eric LE BOURHIS, Professeur, Université de Poitiers Arnould TRICOTEAUX, Professeur, Université de Valencienne Sonia CAMERO, Profesora, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela Manuel MARTINEZ, Profesor, Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela

### Titre en français :

ETUDE PAR LA TECHNIQUE D'INDENTATION INTERFACIALE DE L'ADHERENCE DE REVETEMENTS A BASE NI ET WC-Co DEPOSES PAR PROJECTION THERMIQUE.

### Résumé :

L'adhérence d'un revêtement sur son substrat est une propriété importante pour l'utilisation de matériaux revêtus. C'est pourquoi de nombreuses techniques ont été développées dans le but de déterminer cette propriété. Nous utilisons ici l'essai d'indentation interfaciale qui permet de bien représenter la rupture à l'interface. On utilise la charge minimum nécessaire pour créer une fissure à l'interface pour calculer la ténacité apparente qui représente l'adhérence du revêtement. Dans ce travail, nous étudions deux revêtements de NiCrSiFeBC et de WC-10Co-4Cr déposés par HVOF sur un substrat en acier SAE 1045. Les conditions de déposition ont permis d'obtenir différentes épaisseurs de revêtement et deux niveaux de rugosité à l'interface. Nous avons observé un mode de fissuration complexe autour de l'empreinte puisque un réseau de fissures secondaires est apparu dans le revêtement et le long de certaines particules du dépôt non fondues. Pour prendre en compte le mode global de fissuration, nous introduisons toutes les longueurs de fissures dans le calcul de la ténacité d'interface. Les résultats montrent que l'influence de la rugosité du substrat conduit à différents comportements mécaniques. En effet, c'est pour la rugosité la plus élevée que nous avons obtenu le meilleur accrochage du revêtement sur le substrat. D'un autre côté, l'épaisseur a apparemment une faible influence sur la ténacité, en tous cas pour les matériaux étudiés, ceci étant probablement lié au faible niveau de contraintes résiduelles au voisinage de l'empreinte interfaciale. En conclusion, l'essai d'indentation montre une nouvelle fois son aptitude à étudier l'adhérence d'un couple revêtement/substrat.

### English title:

### ADHESION MEASUREMENTS BY MEANS OF INTERFACIAL INDENTATION TESTS OF NI AND WC-Co COATINGS OBTAINED BY THERMAL SPRAY TECHNOLOGY

### Abstract:

Adhesion of a coating on its substrate is an important property for the use of coated materials. That is why many techniques were developed with the aim of determining this property. We use here the interfacial indentation test which makes it possible to adequately represent the rupture at the interface. One uses the load minimum necessary to create a crack at the interface to calculate the apparent toughness which represents the adhesion of the coating. In this work, we study two coatings of NiCrSiFeBC and WC-10Co-4Cr deposited by HVOF on a steel substrate SAE 1045. The conditions of deposition are chosen to obtain various thicknesses of coating and two levels of roughness of the interface. We observed a complex mode of cracking around the indent since a network of secondary cracks appeared in the coating and along certain unmelted particles of the coating. To take into account the global mode of cracking, we introduce all the crack lengths into the calculation of the interfacial toughness. The results show that the influence of the roughness of the substrate led to various mechanical behaviors. Indeed, for the highest roughness, we obtained the best mechanical interlocking of the coating on the substrate. On another side, the thickness has apparently a weak influence on the toughness, in any case for the studied materials, this being probably related to the low level of residual stresses in the vicinity of the interfacial indent. In conclusion, the indentation test shows once again its aptitude to study the adhesion of a coating/substrate couple.

#### **RESUME FRANÇAIS ETENDU**

Les revêtements obtenus par la technique de projection thermique ont une grande demande dans le secteur industriel, de par leurs bonnes résistances à l'érosion, à l'abrasion, leurs résistances aux chocs thermiques entre autres. L'ensemble de ces caractéristiques les rend très intéressants pour protéger les pièces et les structures. En particulier, la technique de projection thermique par combustion de haute vitesse de l'oxygène combustible (HVOF) a eu un développement très significatif ces 20 dernières années. Cependant, la porosité et les problèmes d'adhérence associés aux contraintes résiduelles induites pendant leur obtention sont les principales limitations pour l'utilisation de ces revêtements. D'autre part, l'utilisation du revêtement dépendra de son comportement dans son atmosphère de travail et son adhérence à son substrat. Pour mesurer cette adhérence, de nombreux essais existent comme l'essai de traction ou de flexion. La modélisation des essais s'appuyent principalement sur la mécanique linéaire à la rupture pour estimer la quantité d'énergie dissipée pendant la rupture à l'interface. Cependant, la mesure de l'adhérence des revêtements ne tient pas compte du mode de délamination généralement rencontré.

Différents chercheurs ont proposé l'utilisation d'essais d'indentation pour interpréter les mécanismes de rupture à l'interface des couples substrat/revêtement. Dans le cas de revêtements projetés thermiquement, il existe plusieurs modèles expérimentaux utilisant l'indentation interfaciale qui donnent des résultats satisfaisants dans la détermination d'un point critique d'amorçage de fissure. On trouve ainsi les relations de LASCAR (1998) modifiées par LESAGE et al. (1999) qui permettent de déterminer la ténacité apparente de rupture à l'interface substrat/revêtement (KC). Ces modèles considèrent les contraintes résiduelles et l'épaisseur des revêtements. Il est important de souligner, que ces analyses supposent différents critères relatifs aux fissures produites et à la zone déformée plastiquement. C'est pourquoi, on ne peut pas appliquer ces relations à tout type de matériau ou de Systeme revêtu sans effectuer préalablement les adaptations nécessaires à ces modèles.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'adhérence de deux types de revêtement: un carbure de tungstène-cobalt (WC-10%Co-4%Cr) et un alliage à base nickel (NiCrSiFeBC), déposés dans des conditions industrielles sur un acier SAE 1045, en utilisant la technique de projection thermique (HVOF). On a réalisé une analyse microstructuralle pour évaluer principalement la porosité et une étude mécanique pour déterminer la microdureté des revêtements. Ensuite, nous avons déterminé l'adhérence de ces revêtements en utilisant l'essai d'indentation interfaciale dont le principe est présenté sur la figure suivante.



A partir de la représentation de la longueur de fissure en fonction de la charge appliquée, nous avons pu calculer le point critique (PC, ac) représentatif de l'adhérence du couple substrat / revêtement. Le point critique est défini par l'intersection de la droite dite de fissuration qui tient compte des longueurs de fissure avec la droite dite de dureté apparente qui ne prend en compte que la longueur des Demi diagonales de l'empreinte Vickers réalisée à l'interface. Cette approche est très bien montrée sur la figure ci-dessous.



A partir du point de concours ou point critique, nous calculons une valeur de ténacité apparente d'interface (Kca) pour chacun des revêtement étudiés.

Le revêtement à base Ni montre une microstructure typique lamelaire et une valeur de dureté Vickers dans la section transversale approximativement de 6 GPa. En outre, on a déterminé une faible valeur de porosité apparente, moins de 0,5 %. Tandis que pour le recouvrement de WC-10%Co-4%Cr, la microstructure est dense et uniforme et la valeur de dureté Vickers dans la section transversale est d'environ 10 GPa. La porosité apparente est, dans ce cas là, également inférieure à 0,5 %. La technique d'indentation interfaciale s'est montrée très adaptée pour mesurer la ténacité de rupture apparente à l'interface du système revêtu par l'allaige à base de nickel. Toutefois, pour le recouvrement de WC-10%Co-4%Cr, nous n'avons pas pu cette méthode du fait que les caractéristiques microstucturales et l'état des contraintes résiduelles présentes au voisinage de l'interface n'ont pas permis la création et la croissance de fissures systématiques.

Omme principaux résultats, nous pouvons dire que les contraintes résiduelles au voisinage de l'interface du revêtement à base de nickel sont du type compressif et que leur intensité diminue lorsque l'épaisseur du revêtement augmente entre 100 et 300 µm. Les valeurs de ténacité apparente de rupture à l'interface (Kca) dépendent de l'effet de fissures secondaires qui apparaissent au voisinage de l'empreinte comme le montre cette photographie.



Nous avons calculé ainsi une valeur équivalente de la ténacité qui prend en compte les longueurs de ces fissures secondaires. La valeur de cette pseudo ténacité (K'ca) permet d'obtenir des informations complémentaires sur la decohesion du revêtement. Les essais d'indentation utilisant un indenteur Knoop ont permis d'estimer un point critique dans les systèmes revêtus de l'alliage à base Ni pour les épaisseurs de 100, 200 et 300 µm. Ce qui n'était pas possible avec l'indenteur Vickers pour le revêtement de WC-10%Co-4%Cr, le devient ici avec un indenteur Knoop car nous avons pu définir un point critique pour les épaisseurs de 100 et 300 µm. Par contre, il reste à écrire une relation mathématique pour calculer une ténacité apparente d'interface utilisant un indenteur Knoop. En effet, la bibliographie sur la ténacité de matériaux fragiles massifs ne montre rien à ce sujet.

# Agradecimientos

El desarrollo de esta investigación no hubiese sido posible sin la cooperación y participaron de diversas instituciones y personas, con las cuales me siento profundamente agradecida:

Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación (Fonacit) y la Embajada de Francia en Venezuela por su apoyo logístico y administrativo.

Al Programa de Cooperación de Postgrado entre Francia y Venezuela por el financiamiento recibido.

Al Centro de Nuevos Materiales y Corrosión-UCV y al Laboratorio de Mecánica de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Lille, por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a cabo la parte experimental de la investigación.

Al Instituto Universitario de Tecnología de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Lille por su apoyo técnico y a la Facultad de Ingeniería de la UCV, por el soporte institucional dado para la realización de este trabajo.

A mis directores de tesis, los Drs. Didier Chicot y Mariana Staia por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación, además de ofrecerme su amistad, paciencia, dedicación y apoyo.

Además debo darle las gracias al Dr. Eli Saul Puchi porque siempre me ha prestado su apoyo y oportunos consejos, a los Drs. Jacky Lesage y Gerard Mesmaque, por su colaboración y apoyo, durante mi estadía en Lille, Francia.

A mis compañeros del Programa PCP, Yucelys Santana y José La Barbera por todos los momentos vividos, la paciencia y el conjunto de importantes contribuciones a esta investigación. A mi amiga y compañera de metas Sugehis Liscano por su contribución desinteresada a este trabajo. Además durante estos años encontré palabras de aliento en los momentos difíciles de mis colegas y amigas Ercilla Moreno, Alba Castillo y Ángela Castro.

Por último quiero agradecerle profundamente a Edwuin todo el apoyo que me ha ofrecido, su alegría, optimismo y la paciencia, que debo reconocer ha sido mucha. Sin duda que su forma de ser ha sido la mejor ayuda para completar este trabajo y superar los momentos difíciles y negativos.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

# INDICE

	pp.
LISTA DE TABLAS	13
LISTA DE FIGURAS	15
INTRODUCCIÓN	19
CAPITULO I: Marco Teórico	21
1. ADHERENCIA	21
1.1 GENERALIDADES	21
1.2. MECÁNICA DE FRACTURA EN LAS MEDIDAS DE ADHERENCIA	24
1.2.1 Tenacidad de fractura en la intercara de un sistema recubierto	26
1.3. MÉTODOS DE ENSAYOS	29
1.3.1. Ensayo de Tracción	30
1.3.2. Ensayo tipo "Sandwich"	32
2. MÉTODO DE INDENTACIÓN	37
2.1 GENERALIDADES	37
2.1.1.Principio del método	42
2.1.2.Expresión matemática de la carga crítica	43
2.1.3. Tenacidad de fractura aparente en la intercara	46
2.1.4 Efecto de los esfuerzos residuales sobre la Tenacidad de Fractura en la intercara	46
2.1.5. Uso de diferentes penetradores	49
2.2 FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS PROYECTADOS TÉRMICAMENTE	51
3. TRATAMIENTO TÉRMICO	60
3.1. GENERALIDADES	60
CAPITULO II: Metodología Experimental	63
2.1 TIPO DE ESTUDIO	63
2.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	63
2.3 MUESTRA	64
2.3.1 Preparación de recubrimientos	64
2.4 ENSAYOS	66
2.4.1. Medición de Rugosidad	66
2.4.2. Caracterización morfología de los polvos	67
2.4.3 Medición de espesor del recubrimiento	67

2.4.4. Caracterización morfológica de los recubrimientos	68
2.4.5. Caracterización mecánica	68
2.5 DETERMINACIÓN DE LA ADHERENCIA	70
2.5.1 Cálculo del punto crítico	72
2.5.2. Cálculo de tenacidad aparente de fractura en la intercara	73
2.6 TRATAMIENTO TERMICO	73
CAPITULO III: Resultados	75
3.1. RUGOSIDAD DEL SUBSTRATO	75
3.2 POLVOS	75
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	78
3.3.1. Microestructura	78
3.3.2. Espesor	80
3.3.3. Dureza	80
3.3.4 Dureza aparente	84
3.3.5. Tenacidad aparente en la intercara	88
3.3.6 Tenacidad aparente en la intercara Kc'a	91
3.3.7 Punto crítico con penetrador knoop	93
3.4. RECUBRIMIENTO BASE WC-Co CONDICIÓN B	97
3.4.1 Dureza aparente	98
3.4.2 Tenacidad aparente en la intercara Kc'a	100
3.4.3. Punto crítico con penetrador Knoop.	103
3.5. TRATAMIENTO TERMICO	107
CAPITULO IV: Discusión	108
4.1 DUREZA APARENTE EN LA INTERCARA	109
4.2.RECUBRIMIENTO BASE Ni	111
4.2.1 Caracterización mecánica	111
4.2.2 Tenacidad de fractura aparente en la intercara	113
4.3.RECUBRIMIENTO WC-10%Co-4%Cr	134
CONCLUSIONES	138
RECOMENDACIONES	140
BIBLIOGRAFÍA	141

# LISTA DE TABLAS

	рр
Tabla 1.1. Valores de rugosidad, resistencia máxima y el punto crítico (Pc,ac)	56
Tabla 2.1. Composición química del acero SAE1045 (%peso)	64
Tabla 2.2. Nomenclatura de las muestras.	65
Tabla 2.3 Composición química de los polvos (manual de la empresa)	65
Tabla 2.4. Parámetros del proceso de Termorrociado por HVOF.	66
Tabla.2.5. Parámetros para calcular la tenacidad de fractura.	73
Tabla 3.1. Espesor de los recubrimientos de las condiciones A y B.	80
Tabla 3.2. Datos del perfil de dureza de las condiciones A y B.	81
Tabla 3.3. Resultados de HK a diferentes ángulos de inclinación con respecto a laintercara.	83
<b>Tabla 3.4.</b> Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y las grietassecundarias Cs, utilizando un pentrador tipo Vickers, Condición A1.	86
Tabla 3.5. Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y las grietassecundarias Cs, utilizando penetrador tipo Vicker, Condición A2.	86
<b>Tabla 3.6.</b> Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de las condiciones $A_1$ y $A_2$	87
<b>Tabla 3.7.</b> Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C y P de lascondiciones A1 y A2	89
Tabla 3.8.         Valores del punto crítico y Kca para las dos condiciones de rugosidad	89
<b>Tabla 3.9</b> . Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C' y P de lascondiciones A1 y A2.	93
<b>Tabla 3.10</b> . Valores de Kca' para las condiciones $A_1$ y $A_2$ .	93
Tabla 3.11. Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y las grietassecundarias Cs, utilizando indentador tipo knoop	94
Tabla 3.12. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de las condiciones A1 y A2.	94
<b>Tabla 3.13.</b> Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C y P delas condiciones A1 y A2.	96
<b>Tabla 3.14</b> . Valores de K <sub>ca</sub> para las condiciones $A_1$ y $A_2$ .	97
Tabla 3.15. Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y las grietas secundarias Cs, utilizando un pentrador tipo Vickers, Condición B <sub>1</sub> .	97
Tabla 3.16 Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de las condiciones B1 y B2.	98
Tabla 3.17. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C y P delas condiciones B1 y B2.	102
<b>Tabla 3.18</b> . Valores de $P_c$ , $a_c$ y $K_{ca}$ para las condiciones $B_1$ y $B_2$ .	102

Tabla 3.19. Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y la grietas secundarias Cs, utilizando penetrador tipo knoop.	as 103
Tabla 3.20. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de la condiciones B1 y B2.	as 103
Tabla 3.21. Valores de los coeficientes de las ecuaciones para la condicione B           con indentador Knoop	i, 105
<b>Tabla 3.22.</b> Valores de $P_c$ , $a_c$ y $K_{ca}$ para las condiciones $B_1$	105
<b>Tabla 3.23.</b> Valores de los coeficientes de las ecuaciones para la condición B1, coindentador Knoop para la corrección con grietas secundarias.	on 106
<b>Tabla 3.24</b> . Valores de P´ <sub>c</sub> , y a´ <sub>c</sub> para las condiciones B <sub>1</sub> . con la corrección co grietas secundarias en Knoop.	on 107
Tabla 3.25. Valores de los coeficientes de las ecuaciones para la condicion A2 coindentator Knoop para la correccion con grietas secundarias.	on 107
<b>Tabla 4.1.</b> Valores de $a_{co}$ , y $P_{co}$ determinados	133
<b>Tabla 4.2.</b> Valores de $\sigma$ (MPa) calculados	133

## LISTA DE FIGURAS

	pp.
Figura 1.1. Esquema de los principales mecanismos de fractura de los sistemas recubrimientos-substrato.	22
Figura 1.2. Tipos de zonas interfaciales entre recubrimiento y substrato.	23
Figura 1.3. Esquema de los modos de Fractura.	24
Figura 1.4 Esquema de una intercara con defectos.	26
Figura 1.5. Grieta en la intercara entre dos materiales diferentes.	26
Figura 1.6. Esquema del ensayo de tracción ASTM-C-633, tipos de fallas y fotos de superficies fracturadas.	32
<b>Figura 1.7.</b> Esquemas de ensayos tipo " <i>sándwich</i> ": a) Muestra modificada de K <sub>IC</sub> . b) DCB. c) Flexión en cuatro puntos.	33
Figura 1.8. Esquema del desarrollo de un patrón de grietas por indentación usando un penetrador tipo Vickers.	40
Figura 1.9. Esquema del principio de indentación el la intercara del sistema substrato recubrimiento.	41
Figura 1.10. Representación esquemática de Ln C vs Ln P en función de régimen de agrietamiento.	42
Figura 1.11. Esquema de la recta de agrietamiento asociada con la dureza aparente	43
<b>Figura 1.12</b> . Representación Bi-logarítmica de ( <i>a</i> ) vs ( <b>P</b> ). De una muestra proyectada con una aleación de CrC–NiCr depositada sobre (a) acero de bajo carbono; (b) fundición gris; (c) fundición gris con grafito nodular; (d) acero austenitico; (e) acero de baja aleación y (f) Stellite sobre acero inoxidable	45
Figura 1.13. Esquema de estado de esfuerzos residuales en recubrimientos obtenidos por proyección térmica.	47
<b>Figura 1.14</b> . Esquema de grietas de indentaciones A) Vickers y b) Knoop. 1) apariencia de la huella superficialmente, 2) sección transversal de una grieta tipo median/radial, 3) grietas tipo Palmqvist.	50
<b>Figura 1.15.</b> Comparación entre los valores de dureza VHN ( <i>H</i> V) y KHN ( <i>H</i> K) usando los datos reportados por GONG <i>et a</i> l. (2002).	51
Figura 1.16. Fotomicrografía de la sección transversal de tres diferentes depósitos después de realizarse el ensayo de indentación.	53
Figura 1.17. Evaluación de la tasa de restitución de energía en la intercara en función del tamaño de los polvos de WC-Co.	55
<b>Figura 1.18.</b> Resistencia a la adhesión de un recubrimiento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en función del ángulo de incidencia del "sand blasting"	57
Figura 1.19. Efecto de la rugosidad del substrato sobre la resistencia a la adhesión de los recubrimientos: a) NiCrBSi y b) WC-Co.	57

Figura 1.20. Esquema de la unión de las gotas "splats" a substratos con diferentes rugosidades.	59
Figura 1.21. Recubrimiento Ni–Cr /Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> sobre una fundición gris, grafica a) P / C <sup>-3/2</sup> vs C <sup>1/2</sup> y b) In P vs In C (como proyectado y con post- tratamiento térmico: 600 ℃, 2 h.	62
Figura 2.1. Esquema del Diseño Experimental.	63
Figura 2.2. Perfilómetro de interferometría óptica marca Zigo, modelo New View 200	66
Figura 2.3. Esquema de corte de las muestras recubiertas.	67
Figura 2.4. Esquema de la caracterización con penetrador knoop.	69
Figura 2.5. Esquema de la determinación del perfil de la microdureza Vickers	69*
Figura 2.6. Equipos para realizar las indentaciones en al intercara: a) durómetro, marca Wolper y b) microdurómetro, marca Leco.	70
Figura 2.7. Esquema de la huella dejada y las grietas generadas por el penetrador: a) Vickers y b) Knoop.	71
Figura 2.8. Representación gráfica del punto crítico.	72
Figura 2.9. Representación gráfica del tratamiento térmico a las muestras recubiertas de las condición A.	74
Figura 3.1. Perfil topográfico del substrato condición: a) A <sub>1</sub> y B <sub>1</sub> (Ra=5,07); b) A <sub>2</sub> y B <sub>2</sub> (Ra=8,36). Sección transversal de los recubrimientos condición: c) A <sub>1</sub> y B <sub>1</sub> ; d) A <sub>2</sub> y B <sub>2</sub>	76
Figura 3.2. Fotomicrografía por MEB de los polvos utilizados para realizar los recubrimientos: a) base Ni (condición A); b) detalle de la sección transversal de los polvos base Ni; c) WC-Co (condición B); d) detalle de la sección transversal de los polvos de WC-Co.	77
Figura 3.3. a) Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento obtenida por MEB en modo de electrones retrodispersados, b) Detalle de la microestructura del recubrimiento.	78
Figura 3.4. a) Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento obtenida por MEB en modo retrodispersado, b) Detalle de la microestructura del recubrimiento.	79
<b>Figura 3.5</b> . Perfil de dureza HV <sub>300</sub> en la sección transversal: a) Recubrimiento base Ni (condición A) y b) Recubrimiento WC-12%Co (condición B).	82
Figura 3.6. Representación gráfica de la HK del recubrimiento condición A en función de la carga.	84
Figura 3.7. Fotomicrografía de una huella en la condición A21 para una carga de 100N.	85
Figura 3.8. Representación bi-logarítmica de la longitud de la semidiagonal a en función de la carga de indentación.	88
<ul> <li>Figura 3.9. Representación bi-logarítmica de la longitud de la grieta en la intercara C en función de la carga de indentación: a) Condición A<sub>1</sub> y b) condición A<sub>2</sub>.</li> </ul>	88
<b>Figura 3.10.</b> Representación bilogarítmica de la longitud de las grietas <b>C</b> en función de la carga de indentación <b>P</b> para la condición a) A <sub>1</sub> y b) A <sub>2</sub> .	90

- **Figura 3.11.** Fotomicrografía de una huella Vickers, en la condición A<sub>23</sub> con 91 una carga de 10N, por MO en modo de campo oscuro.
- **Figura 3.12.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**' (C+Cs) en 92 función de la carga para la condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- Figura 3.13. Representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas C
   95 realizadas con el penetrador Knoop en función de la carga de indentación P para la condición a) A<sub>1</sub> y b) A<sub>2</sub>.
- **Figura 3.14.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**' (C+Cs) en 96 función de la carga **P** para la condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- Figura 3.15. Representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas C
   99 realizadas con el penetrador Knoop en función de la carga de indentación P para la condición a) A<sub>1</sub> y b) A<sub>2</sub>.
- Figura 3.16. Fotomicrografía por MO de la huella de indentación en la 99 intercara del sistema recubriendo WC-Co/acero, donde no se aprecia grietas en la intercara, a) P=20N b) P= 30N.
- **Figura 3.17**. Fotomicrografía de una huella Vickers donde se observan las 100 grietas secundarias en la Condición B<sub>23</sub> para una carga de 50N.
- **Figura 3.18.** Representación gráfica en coordenadas bi-logarítmica. de: a) C' 101 en función de P, b) a+Cs en función de P.
- **Figura 3.19.** Representación de la dureza aparente  $H_K$  para el recubrimiento 104  $B_1$ .
- **Figura 3.20**. Representación bi-logarítmica de la longitud **C** en función de la 105 carga **P** para la condiciones B<sub>1</sub>.
- **Figura 3.21.** Representación de la dureza aparente HV para el recubrimiento 106 A<sub>1</sub>.
- **Figura 3.22.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**<sup>′</sup> en función de la 107 carga **P** para la condiciones B<sub>1</sub>, en Knoop.
- Figura 4.1. Parámetros geométricos usados para calcular el área real de 110 contacto.
- **Figura 4.2**. Gráfica de la diagonal principal de la indentación Knoop en 113 función de la posición con respecto a la intercara.
- **Figura 4.3**. a) Representación de la comparación de la longitud de la grieta C 115 para las condiciones  $A_1 y A_2$ . b) Representación de la pendiente de la relación entre  $C_{A1} y C_{A2}$  en función del espesor.
- **Figura 4.4**. a) Representación de la comparación de la longitud I para las 116 condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. b) Representación de la pendiente de la relación entre IA<sub>1</sub> y IA<sub>2</sub>. en función del espesor.
- **Figura 4.5.** Fotomicrografias por MO de huellas Vickers en la intercara en la 117 condición A<sub>12</sub> a diferentes cargas.
- **Figura 4.6.** Representación de la comparación de Kca<sub>A1</sub> en función de Kca<sub>A2</sub>. 118
- **Figura. 4.7**. Representación de la comparación de la longitud de las grietas C 121 e I generadas con un penetrador Knoop para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- **Figura. 4.8.** Representación de las pendientes de las relaciones entre  $I_{A2} / I_{A1}$ , 122 en función del espesor.

- **Figura 4.9.** Fotomicrografías obtenidas por MEB de modo BSE, de la huella 123 realizada con penetrador Knoop en el recubrimiento de condición A, a una carga de 50 N.
- **Figura. 4.10.** Comparación de las longitudes de las grietas secundarias Cs 124 para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- **Figura. 4.11.** Fotomicrografías obtenidas por MEB de modo BSE, de la huella 126 realizada con penetrador Vickers en el recubrimiento de A, a una con carga de 50 N.
- **Figura. 4.12.** a) Comparación de la longitudes de las grietas (C + Cs) para 127 las condiciones  $A_1 y A_2$ . b) Representación de la pendiente de la relación entre C'<sub>A1</sub>/C'<sub>A2</sub> en función el espesor
- **Figura 4.13.** Comparación de K´ca<sub>A1</sub>/K'ca<sub>A2</sub> en función del espesor para las 129 condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- **Figura 4.14.** Representación **d**e la razón de Kca/K'ca en función del espesor 129 para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.
- **Figura 4.15.** Valores de K<sub>ca</sub> de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en función de  $1/e^2$ . 131
- **Figura 4.16.** Valores de K<sub>ca</sub> de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en función de  $1/e^2$ , a) 131 Cuando K<sub>ca</sub> aumenta; b) Cuando K<sub>ca</sub> disminuye.
- Figura 4.17. Esquema de la evolución de los esfuerzos residuales en función 134 del espesor
- **Figura 4.18.** Representación de la comparación de la longitud de las grietas C 135 e I generadas con un penetrador Vickers para las condiciones  $B_1$  y  $B_2$ .
- **Figura. 4.19.** Fotomicrografía por MEB de una huella Vickers en la intercara 136 substrato recubrimiento WC-10%Co-4%Cr a una carga de 30N.
- **Figura. 4.20.** Comparación de la longitudes de las grietas secundarias Cs 137 para las condiciones B<sub>1</sub> yB<sub>2</sub>.

## Introducción

Los recubrimientos obtenidos por la técnica de proyección térmica tienen una gran demanda en el sector industrial [CLARE et al. 1994], por su resistencia a la erosión, abrasión, resistencia a choques térmicos, alta estabilidad química, entre otros. Estas características los convierten en una excelente opción para la protección de estructuras y piezas. En particular la técnica de proyección térmica por combustión de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) ha experimentado un significativo desarrollo en los últimos 20 años. No obstante, la porosidad y los problemas de adherencia asociados a los esfuerzos residuales producidos durante su obtención, son las principales limitaciones para el uso de estos recubrimientos [KAWAKITA et al., 2003, STOKES et al., 2004]. Por otra parte, el desempeño de un recubrimiento dependerá de su respuesta ante el ambiente de trabajo y su adhesión al substrato. En este sentido, se han desarrollado numerosos ensayos para evaluar la adherencia de los sistemas recubiertos [CHALKER et al., 1991], específicamente para recubrimiento delgados, como el ensayo de rayado, flexión en tres puntos, entre otros. Luego, se empezaron adaptar estos ensayos a recubrimientos gruesos, como el caso de los obtenidos por proyección térmica. Pero la mayoría de los resultados son susceptibles a la forma de realizar el ensayo, siendo cualitativos y difíciles de analizar. Muchos investigadores haciendo uso de los principios de la mecánica de fractura lineal y partiendo del punto de vista, donde la adherencia puede ser estimada a través de la cantidad de energía disipada durante la fractura de la intercara, desarrollaron otros tipo de ensayos [BERNDT et al. 1993], tales como: ensayo de tracción (Pull-of), flexión de cuatro puntos, corte, entre otros. En general, se obtuvieron mejores resultados sin embargo, en los recubrimientos proyectados térmicamente la adherencia es un problema complejo de abordar debido a su microestructura, ya que estos ensayos no toman en cuenta la delaminación que sufre el recubrimiento durante la aplicación de la prueba.

CHOLIER (1989), sugirió adaptar los ensayos de indentación Vickers, utilizados generalmente para determinar propiedades mecánicas de materiales frágiles, para el estudio de la adherencia de sistemas recubrimiento-substrato, debido a que se puede generar y propagar una grieta en la intercara substrato-recubrimiento y calcular la tenacidad de fractura justamente en la intercara. Mediante estos ensayos

se puede establecer un valor de carga crítica que representa la carga a la cual se espera que ocurra la falla y así interpretar los mecanismos de fractura en la intercara [ARAI *et al.*, 2007, DÉMARÉCAUX *et al.*, 1996]. Se han realizado ensayos experimentales con diferentes modos de aplicar la carga al sistema. En el caso de recubrimientos proyectados térmicamente existen varias investigaciones que han estableciendo modelos experimentales con indentaciones en la intercara, obteniendo resultados satisfactorios en la determinación del punto crítico y con la utilización de las relaciones de LASCAR (1998) y las modificaciones realizadas por LESAGE *et al.* (1999) se puede obtener la tenacidad de fractura aparente en la intercara substrato-recubrimiento (K<sub>C</sub>).

En estas investigaciones se ha considerado el efecto de la rugosidad del substrato, los esfuerzos residuales y el espesor de los recubrimientos. Es importante resaltar que el análisis realizado al respecto asumen diferentes criterios en relación a las grietas generadas y la zona deformada plásticamente [LESAGE et al., 2002], por lo cual, no se pueden aplicar estas relaciones a cualquier tipo de material o sistema recubierto sin realizar previamente las modificaciones necesarias de los modelos [ARAUJO et al., 2005]. El objetivo principal de este estudio fue de determinar la adherencia a través del método de indentación en los sistemas substratorecubrimiento de las aleaciones base níquel (NiCrSiFeBC) y carburo de tungstenocobalto (WC-10% Co-4%Cr), depositadas mediante proyección térmica utilizando la técnica de HVOF sobre un acero SAE 1045. Este trabajo esta estructurado de la siguiente manera en la primera parte, se describen los elementos más resaltantes del fundamento teórico necesarios para comprender el presente estudio, en el segundo capítulo se presenta la metodología experimental que se va ha desarrollar en este trabajo, el tercer capítulo se muestran los resultados y en el cuarto capítulo, se desarrolla la discusión de los resultados, finalmente se exponen las conclusiones y recomendaciones.

### 1. Adherencia

#### 1.1 Generalidades

En el estudio de la adherencia se pueden distinguir dos vertientes: una que trata con la química y la física de la superficie del substrato y la intercara, y otra con la mecánica de fractura de las uniones. La primera esta relacionada con la forma del enlace y predice la magnitud de la resistencia intrínseca de la adherencia a través de la intercara, mientras que, la segunda consiste del análisis y desarrollo del método de ensayo.

Experimentalmente, la adherencia puede medirse de dos maneras, considerando las fuerzas o energías. En términos de la fuerza, la fuerza de adherencia F<sub>(12)</sub>, se define como la fuerza mínima por unidad de área requerida para separar el recubrimiento (R) de su substrato (S). En términos de energía, el trabajo de adherencia (W), es definido como el trabajo realizado para separar el recubrimiento del substrato y se da por:

$$W_{AD} = \lambda_R + \lambda_S - \lambda_{RS} \tag{1}$$

donde  $\lambda_R$ ,  $\lambda_S$  son la energía libre superficial específica de los componentes R y S,  $\lambda_{RS}$  es la energía libre superficial específica de la intercara del sistema.

En los casos dónde la deformación plástica tiene lugar en la región interfacial y el recubrimiento se separa, de acuerdo con CHALKER *et al.* (1991) se debe incluir un término adicional ( $\lambda_p$ ), que permita corregir la ecuación (1) ya que la deformación plástica ejerce comportamiento dominante.

En general, se puede relacionar la fuerza total de adherencia y el trabajo de adherencia haciendo algunas suposiciones sobre cómo la fuerza cambia en la separación de las superficies. Si la ruptura ocurre en la intercara recubrimientosubstrato, entonces la fractura es adhesiva. Por otra parte, si ocurre dentro del recubrimiento o el substrato, la fractura observada es cohesiva. En la Figura 1.1 se muestra las fracturas típicas en tensión y compresión que producen la separación del recubrimiento del substrato.



**Figura 1.1.** Esquema de los principales mecanismos de fractura de los sistemas recubrimientos-substrato [CHALKER *et al.* 1991].

Una variable importante que contribuye al tipo de fractura es la naturaleza de la intercara del sistema (Figura 1.2). Aunque, se supone que existe una frontera discreta y plana entre el recubrimiento y el substrato, la intercara es generalmente rugosa y puede tener una superficie irregular o diferentes capas involucradas. Estas influirán en los tipos de fractura observadas en cualquier prueba de adherencia y pueden llevar a una desviación del comportamiento ideal.

En la adhesión intervienen varios mecanismos tales como, la difusión, las reacciones químicas, las fuerzas electroestáticas, el anclaje mecánico, entre otros. Sin embargo, para los recubrimientos realizados por proyección térmica, el mecanismo de adhesión es muy complejo, generándose muchos debates al respecto.

El sector industrial ha tenido gran demanda de los recubrimientos proyectados térmicamente [CLARE Y DARYL, 1994], por sus excelentes propiedades con respecto al desgaste, corrosión, choque térmico, presentando además una alta estabilidad química.



**Figura 1.2.** Tipos de zonas interfaciales entre recubrimiento y substrato.

Sin embargo, la presencia de porosidad y grietas, características de este tipo de depósitos, dan lugar a problemas de adherencia, asociados a los esfuerzos residuales intrínsecos al proceso de fabricación que limitan su campo de aplicación. [KAWAKITA *et al.* 2003, STOKES Y LOONEY, 2004]. El desempeño de un recubrimiento en servicio dependerá de su respuesta ante el ambiente de trabajo y de su adhesión al substrato. Es por esta razón, que la adherencia se puede tomar como parámetro de control de calidad, además de utilizarse como guía en la optimización de los parámetros de proceso asociados a la proyección térmica.

En la literatura se han desarrollado numerosas técnicas para evaluar la adherencia de los sistemas recubiertos [CHALKER *et al.* 1991]; sin embargo, el principal auge ha sido para recubrimientos delgados. No obstante, varios de estos métodos se han adaptado a recubrimientos gruesos (como es el caso de los obtenidos por proyección térmica). Pero la mayoría de los resultados de estas técnicas son susceptibles a la forma en que se realizan, convirtiendose en cualitativos y difíciles de analizar. Varios investigadores [BERNDT, 1993, DÉMARÉCAUX, 1996, CHICOT, 1996], haciendo uso de los principios de la Mecánica de Fractura Lineal y, partiendo del punto de vista mecánico, donde la adherencia puede ser estimada a través de la cantidad de energía disipada durante la fractura de la intercara del sistema substrato-recubrimiento, adoptaron otro tipo de ensayos basados en los de determinación de tenacidad de fractura para materiales cerámicos.

#### 1.2. Mecánica de fractura en las medidas de adherencia

Un denominador común de todos los ensayos de adherencia, es que los resultados son específicos a cada prueba y no pueden generalmente compararse a los resultados obtenidos por las otras pruebas. En algunos casos, los resultados se pueden modelar y analizar a través de la mecánica lineal de fractura, que permite conocer la tenacidad de fractura. YAO *et al.* (1999), plantean que en principio que debería ser independiente del tipo de ensayo utilizado, y además permitir comparar los resultados de diferentes tipos de ensayo. Generalmente, estos ensayos miden el valor crítico del factor de intensidad de esfuerzo **K**<sub>i</sub>, o por la restitución de energía **G**<sub>i</sub>, aplicado sobre el defecto del recubrimiento (i puede ser del modo I, II o III, o de modo mixto, como se muestra en la Figura 1.3). El paso de G a K se efectúa por las relaciones clásicas de la mecánica lineal de fractura.



Figura 1.3. Esquema de los modos de fractura, a) modo I, b) modo II y c) modo III. [GONZÁLEZ, 1998]

El propósito experimental debe establecer la condición de equilibrio, donde la energía elástica proporcionada por una fuerza externa, es equilibrada por la propagación de una grieta estable. Un criterio para equilibrar esta energía se deriva de las relaciones esfuerzo deformación y G (en  $J/m^2$ ), se define como:

$$G = \frac{\partial (W - U)}{\partial A} \tag{2}$$

donde W es el trabajo realizado por las fuerzas externas (en J), U es la energía elástica almacenada en el sistema (en J), y A es el área de la grieta (en m<sup>2</sup>). Esta expresión también puede expresase como:

$$G = \frac{F^2}{2B} \frac{dC}{dL}$$
(3)

donde **F** es la fuerza requerida para promover el crecimiento de una grieta (en N), L es la longitud de la grieta (en m), B es el espesor (en m), y C es la conformidad (en m/N). Las relaciones esfuerzo-deformación pueden ser expresadas como:

$$K = \sqrt{\frac{EG}{1 - v^2}} \tag{4}$$

donde E es el módulo de elasticidad (en MPa) y  $\nu$  es el coeficiente de Poisson.

Cuando **G** excede un valor crítico, **G**<sub>c</sub>, ocurre la propagación de la grieta y como resultado falla el sistema recubierto. Para evaluar **K**, se asume que el módulo elástico y el coeficiente de Poisson son conocidos. La representación física de las ecuaciones antes mencionadas, es el cambio en la conformidad del espécimen, que controla la entrada de energía en la creación de una nueva superficie de fractura. Entonces, de acuerdo con lo planteado anteriormente, la adherencia puede ser evaluada en términos de la tenacidad de fractura.

recubrimientos proyectados térmicamente Los son por lo general recubrimientos gruesos, la adherencia en este tipo de recubrimientos involucra la integridad de la intercara substrato-recubrimiento, donde intervienen los esfuerzos residuales, número de grietas, tamaño y distribución de poros. Por lo tanto, resulta muy complejo establecer un método que describa el fenómeno completamente. BERNDT Y LIN (1993), indicaron que la principal dificultad son las características de la intercara, ya que existen regiones en la intercara del sistema recubrimientosubstrato, donde existe un buen enlace y otras donde no existe o es muy débil, por ejemplo, donde hay grietas presentes ó creando zonas con condiciones diferentes que van a arrojar distintas respuestas en los ensayos. Evans et al. (1999), plantearon un esquema de estos defectos y concentradores de esfuerzos, como se muestra en la Figura 1.4.



Figura 1.4. Esquema de una intercara con defectos [EVANS *et al.* 1999].

### 1.2.1 Tenacidad de fractura en la intercara de un sistema recubierto

De acuerdo a POCIUS (1997), o la adherencia representa la resistencia a la fractura en la intercara recubrimiento-substrato para una muestra recubierta. La mecánica de fractura considera, que la energía requerida para iniciar o propagar una grieta en un sistema recubierto, se puede evaluar en términos de la tenacidad de fractura K. Generalmente, se aplica una fuerza en aumento hasta que ocurra la separación del recubrimiento del substrato.

De acuerdo con CIANFLONE (2004), la grieta a través de la intercara de dos materiales isotrópicos y elásticos, se puede esquematizar como se presenta en la Figura 1.5. Teniendo en cuenta que  $E_1$ ,  $v_1$  y  $\mu_1$  son las características mecánicas para la mitad superior de la intercara (y > 0), y  $E_2$ ,  $v_2$  y  $\mu_2$  son las características mecánicas para la mitad inferior de la intercara (y < 0). Los dos materiales (1) y (2) están unidos a lo largo de la parte positiva del eje de la abscisa **X**. El campo de esfuerzo próximo a la punta de la grieta interfacial, entre dos materiales isotrópicos diferentes, es una combinación lineal de dos tipos de campos.



**Figura 1.5.** Grieta en la intercara entre dos materiales diferentes [CIANFLONE, 2004].

El primero es un campo oscilante acoplado (es decir la variación de las dificultades en las direcciones x es de tipo sinusoidal e interdependiente), definido por un factor de intensidad de esfuerzo complejo  $\mathbf{K} = K_1 + iK_2$ , mientras que el segundo es un campo no oscilante medido por un factor de intensidad de esfuerzo  $K_{III}$  del modo III. HUTCHINSON *et al.* (1991) definen el campo de esfuerzos próximo al extremo de una grieta en la intercara como:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \left[ \operatorname{Re}\left( \mathrm{K}r^{i\varepsilon} \right) \sum_{\alpha\beta}^{I}(\theta,\varepsilon) + \operatorname{Im}\left( \mathrm{K}r^{i\varepsilon} \right) \sum_{\alpha\beta}^{II}(\theta,\varepsilon) + K_{III} \sum_{\alpha\beta}^{III}(\theta) \right]$$
(5)

con  $i = \sqrt{-1}$ , y r,  $\theta$  las coordenadas polares del punto considerado en la Figura 1.5 con relación a la grieta.

Por su parte DUNDURS (1969), establece que cuando los materiales del substrato y el recubrimiento están fuertemente unidos, la deformación en el área de la intercara depende unicamente de dos parámetros adimensionales  $\alpha$  y  $\beta$ . Entonces, esto puede expresarse en términos de las propiedades elásticas de los dos materiales:

$$\alpha = \frac{\mu_1(k_2+1) - \mu_2(k_1+1)}{\mu_1(k_2+1) + \mu_2(k_1+1)} \quad y \quad \beta = \frac{\mu_1(k_2-1) + \mu_2(k_1-1)}{\mu_1(k_2+1) + \mu_2(k_1+1)}$$
(6)

con  $k_i = 3 - 4v_i$  en deformación plana;  $ki = (3 - v_i)/(1 + v_i)$  en esfuerzo plano. Donde k<sub>i</sub> y v<sub>i</sub> (i=1,2) son respectivamente el módulo de corte y el coeficiente de Poisson de los dos materiales.

Los índices  $\alpha$  y  $\beta$  representan las coordenadas *x*, *y*, *z*,  $\sum_{\alpha\beta}^{I,II,III}(\theta)$  son funciones angulares, que corresponden respectivamente a los esfuerzos de tracción y corte plano a través de la intercara y el parámetro  $\varepsilon$  es una constante del bimaterial conocido como índice oscilante definida por:

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right) \tag{7}$$

De acuerdo con RICE (1988), los esfuerzos residuales a lo largo del eje **X** cerca de la punta de la grieta en la intercara son:

$$\begin{cases} \left(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy}\right)_{\theta=0} = \frac{Kr^{i\varepsilon}}{\sqrt{2\pi r}} = \frac{K_1 + iK_2}{\sqrt{2\pi r}}r^{i\varepsilon} \\ \left(\sigma_{yz}\right)_{\theta=0} = \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \end{cases}$$
(8)

donde  $r^{i\varepsilon} = \cos(\varepsilon \ln r) + i \cdot sen(\varepsilon \ln r)$ .

Esta es la razón por la que la grieta interfacial presenta una singularidad oscilante. Esta oscilación no es rápida, porque la deformación  $\epsilon$  es mínima y la función logaritmo varía lentamente.

El factor de intensidad de esfuerzo, **K** complejo, está formado por una parte real K<sub>1</sub> y una parte imaginaria K<sub>2</sub>, que juegan los papeles similares a los factores convencionales de intensidad de esfuerzo del modo I (K<sub>1</sub>) y del modo II (K<sub>1</sub>). En cambio, K<sub>111</sub> representa el factor de intensidad de esfuerzo del modo III, que tiene la misma forma que para una grieta en un sólido homogéneo.

Existe una limitación en la definición de campos de esfuerzos en la ecuación (8). En efecto, cuando **r** tiende hacer muy pequeña (en la punta de la grieta), la razón del esfuerzo de corte con el esfuerzo de tracción  $\sigma_{xy}/\sigma_{yy}$  no se puede calcular. Se puede considerar la relación de una distancia fija  $\hat{L}$  en la ecuación (8):

$$\left(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy}\right)_{\theta=0} = \frac{K\hat{L}^{i\varepsilon}}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{r}{\hat{L}}\right)^{i\varepsilon}$$
(9)

dónde se reconocen las cantidades reales e imaginarias:

$$\begin{cases} K1_{\hat{L}} = \operatorname{Re}(K\hat{L}^{i\varepsilon}) \\ K2_{\hat{L}} = \operatorname{Im}(K\hat{L}^{i\varepsilon}) \end{cases}$$
(10)

Las ecuaciones anteriores describen los esfuerzos a una distancia de  $r = \hat{L}$  de la punta de la grieta [HUTCHINSON *et al*, 1992].

Los modos mixtos para los campos oscilantes son definidos por dos ángulos de fase,  $\psi$  y  $\phi$  que corresponde a las siguientes relaciones:

$$\psi = \tan^{-1} \left( \frac{\mathrm{Im}(K\hat{L}^{i\varepsilon})}{\mathrm{Re}(K\hat{L}^{i\varepsilon})} \right) \quad \varphi = \cos^{-1} \left( \frac{K_{III}}{\sqrt{|K|^2 + K_{III}^2}} \right)$$
(11)

El ángulo  $\psi$  indica las proporciones relativas de los modos I y II, mientras que el ángulo  $\phi$  representa la contribución del modo III. La longitud  $\hat{L}$  es arbitraria pero

debe ser constante para un par de materiales, es decir que  $\hat{L}$  debe ser independiente del tamaño y el tipo de muestra.

El tipo de restitución de energía G está vinculado a K y  $K_{\mu\nu}$  por:

$$G = \frac{1 - \beta^2}{E^*} \left| \mathbf{K} \right|^2 + \frac{K_{III}^2}{2\mu^*}$$
(12)

con 
$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_1'} + \frac{1}{E_2'} \right)$$
,  $E' = \frac{E}{1 - v^2}$  en deformación plana,  $E' = E$  en esfuerzo

plano.

Una propiedad notable de las grietas en las intercaras, es que su tenacidad  $K_c$  o energía crítica de ruptura  $G_c$ , es decir, el valor crítico de K o G, que implica la propagación de la grieta, depende del modo de carga, y en consecuencia también de la mezcla de modos. Se concibieron numerosos montajes experimentales para evaluar la influencia del modo de carga sobre la tenacidad. La mezcla del modo depende de la orientación de la carga ( $\theta$ ) y del nivel de carga. Diferentes combinaciones (I+II) pueden obtenerse cambiando la orientación y el nivel de carga. ROSENFELD (1990), propuso un modelo de determinación de la adherencia por medio del tipo de restitución de energía para un recubrimiento grueso:

$$G = \frac{2(1 - v_f^2)\sigma_{rx}^2 h}{E_f} \left(\frac{1}{1 + v_f + (a/x)^2(1 - v_f)}\right)^2$$
(13)

Con  $\sigma_{rx}$  como el esfuerzo radial en el radio de contacto del penetrador, **a** es la longitud de la grieta y *x* es el radio de contacto del penetrador.

### 1.3. Métodos de Ensayos

A nivel industrial los métodos más utilizados son el ensayo de tracción y el DCB, sin embargo existen otros ensayos que permiten establecer la resistencia a la adherencia [BERNTH, 1990]. BERNTH y LIN (1993), realizaron un estudio de los métodos que utilican las medidas de deformación y tenacidad para determinar la resistencia a la adherencia, en recubrimientos proyectados térmicamente. Encontrando que, las diferentes técnicas estudiadas pueden ser utilizadas para entender el compartimiento del recubrimiento (vida útil y mecanismo de

agrietamiento) además de proponer que pueden ser utilizadas para el control de calidad.

### 1.3.1. Ensayo de Tracción

El ensayo de tracción "Pull-Of" es uno de los métodos más simples y utilizados más extensamente a nivel industrial, para realizar pruebas de adherencia práctica. Descrito en la norma ASTM C633-01, el método consiste en la determinación del grado de adherencia de un recubrimiento a un substrato o de la resistencia cohesiva del recubrimiento, bajo la acción de un esfuerzo normal a la superficie. El ensayo es aplicado a muestras cilíndricas recubiertas en su sección frontal, unidas por un adhesivo (resina epóxica). Que será capaz de unir la pieza recubierta a una sin recubrir, con una fuerza de tensión mayor que el mínimo requerido de adhesión o cohesión del recubrimiento.

La resistencia a la adherencia es calculada por la división de la fuerza aplicada entre el área del cilindro, asumiendo que, la distribución es uniforme sobre el área donde el recubrimiento fue unido a la otra muestra; de esta forma, la resistencia a la adherencia es derivada de la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{P}{A} \tag{14}$$

donde  $\sigma$  es la resistencia cohesiva o adhesiva, P (N) es la carga a la que ocurre la falla y A (en m<sup>2</sup>) es el área de la sección transversal de la muestra.

Los modos de falla en servicio de los recubrimientos pueden ser descritos como falla adhesiva, falla cohesiva o mixta, y pueden ser reproducidos a través de ensayos que generan estos modos falla, y permiten predecir el tiempo de vida en servicio del recubrimiento. Los resultados fueron tratados estadísticamente, y se encontraron con que los resultados eran difíciles de reproducir, con los diferentes métodos. En la Figura 1.6 se muestra un esquema del modo de falla en el ensayo de tracción.

BERNDT, (1990), se dedicó a investigar la adherencia de recubrimientos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proyectados térmicamente, utilizando métodos industriales estandarizados en

Estados Unidos (ASTM C633-69), Francia (AMOK NF A91-202-79, y Japón (JIS H8666-80), basados en ensayos de tracción. Observó que este método es simple para utilizar y rápido. Consideró que las probetas podían ser tratadas como probetas con una entalla, utilizando una ecuación que fue originalmente desarrollada para interpretar ensayos de deformación plana de materiales metálicos:

$$K_{IC} = Pc * [-1,27 + 1,72(D/d)] * D^{-1/2}$$
(15)

donde

 $K_{IC}$ = es la tenacidad de fractura crítica (en Nm<sup>-3/2</sup>)

P= carga crítica (en N)

D= Diámetro externo de la barra (en m)

d= diámetro interno de la entalla circunferencial (en m)

$$y \ 0,4 \le \frac{d}{D} \ge 0,9$$

La aplicación de esta ecuación para materiales frágiles de baja resistencia ha sido cuestionada. Sin embargo, la geometría compuesta de la probeta TAT, permite que la energía elástica del substrato pueda ser transferida al recubrimiento. La dificultad del uso de esta ecuación es la medida de la profundidad de la entalla. Sin embargo, estos ensayos no dan información del fenómeno de delaminación interfacial que ocurre en el recubrimiento de acuerdo a lo planteado por SIGMANN, (2005).

GIL, (1999), estudio el efecto de los parámetros de deposición sobre la resistencia a la adherencia de recubrimientos de NiCrWBSi obtenido por HVOF utilizando este método. Demostró que, para los intervalos de las variables evaluados, ambos, la distancia de proyección y la relación equivalente (Fi), tienen un efecto significativo sobre la resistencia a la adhesión de los recubrimientos. Obteniendo los mejores valores de resistencia a la adhesión para una distancia de rociado menor a 470 mm, Fi entre 1,1 y 1,2 y una velocidad de alimentación de los polvos de 60 g/min.

HIGUERA *et al.* (2006), evaluaron la adherencia de recubrimientos de CoNiCrAIY proyectados térmicamente por varias técnicas (plasma, HVOF y HFPD) sobre acero inoxidable y sometidos a fatiga térmica, a través de ensayos de tracción. Ellos

encontraron que la adherencia del sistema substrato-recubrimiento obtenidos por plasma y HVOF son muy altos y no son afectados perceptiblemente por la fatiga térmica, al contrario que para los sistemas obtenidos por HFDP.

LIMA *et al.* (2007), estudiaron la adherencia a través del ensayo de tracción, de ocho condiciones diferentes de recubrimientos de barreras térmicas de ZrO<sub>2</sub>–8 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>–20 wt.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidos por HVOF y Arco Eléctrico, sobre un acero de bajo carbono. Evaluaron el efecto de la rugosidad del substrato, tamaño de los polvos y número de pases necesarios para la formación del espesor, reportando que, este tipo de ensayo sirvió para comparar los resultados obtenidos para cada condición, pero el análisis individual debe considerar otros parámetros del recubrimiento.



**Figura. 1.6.** Esquema del ensayo de tracción ASTM-C-633, tipos de fallas y fotos de superficies fracturadas. [LIMA *et al.* 2007]

### 1.3.2 Ensayo tipo "Sandwich"

Los ensayos tipo "*sandwich*" se concibieron con el fin de evaluar mejor la delaminación de la intercara del sistema [VOLINSKY *et al.* 2002]. Estos ensayos son adaptaciones de las pruebas clásicas de la mecánica de fractura, descritas en la norma ASTM E-399, para las cuales se desarrollaron algunas soluciones analíticas [ARAI et *al.* 2007]. En la Figura 1.7 se muestran los esquemas de algunos ensayos de este tipo, como clasificación general se puede establecer que hay seis grupos de

geometrías distintas: vigas de sección transversal rectangular, probetas compactas, vigas de doble voladizo, vigas o barras cortas, probetas de doble torsión, y probetas con fisuras superficiales controladas. A su vez estas geometrías pueden tener diversos tipos de entallas, grietas, o condiciones de ensayo. Las condiciones de este enfoque permiten analizar mejor la unión de la intercara ya que se tienen en cuenta el modo de carga y la diferencia de los materiales en los métodos de prueba.

La probeta del ensayo tipo "sándwich", tiene una grieta macroscópica, constituida por el montaje del material recubierto ensamblado a una contraparte. El conjunto es similar a las probetas de mecánica de fractura. Sin embargo, si para un material isotrópico, la grieta tiende a desarrollarse en modo I de apertura, en el caso de una intercara, ella tiende a desarrollarse a lo largo de la intercara. Esto significa que conviene tener en cuenta los distintos modos de fractura y su contribución a determinar la tenacidad de la intercara de acuerdo a TANG, (2002).



Figura. 1.7. Esquemas de ensayos tipo sándwich: a) Probeta modificada para determinar K<sub>IC</sub>. b) Doble voladizo cargada en tracción DCB. c)
 Flexión en cuatro puntos [Liu, 2005]

#### Ensayo Doble voladizo cargada en tracción (DBC)

En el ensayo de doble voladizo (Double Cantilever Beam) clásico, una fuerza es aplicada a la muestra ensamblada y se mide el desplazamiento por un extensómetro colocado sobre el brazo. Cuando se inician las grietas, se nota un detrimento en la carga con el incremento de la extensión, el DBC es descargado. Varias secuencias de carga y descarga son realizadas hasta completar la fractura de la muestra, entonces, la muestra puede ser examinada por microscopia óptica y electrónica de barrido. De esta manera se puede identificar el modo de falla (interfacial, cohesivo o mixto) y el tipo de agrietamiento exhibido (intergranular o transgranular). El sitio de fractura puede ser controlado por los bordes entallados. Una ventaja de este método es que está limitado por la resistencia del adhesivo (pega), como en el caso del ensayo de tracción. Sin embargo es necesario que la tenacidad de fractura del adhesivo sea mayor que la del recubrimiento. Esta es una condición fácil de satisfacer.

La expresión para calcular la tenacidad de fractura en este ensayo viene dada por :

$$K_{I} = 3.45 \frac{Pa}{BH^{3/2}} (1 + 0.7 \frac{H}{a})$$
(16)

donde **a**, **H** y **B** son parámetro geométricos, mostrado en la Figura 1.7-b, **P** es la carga de ruptura.

Por otro lado, la restitución de energía  $G_{IC}$  se calcula utilizando la ecuación (3). Los valores de "compliance", dC/dL, son determinados por el desplazamiento de los puntos de carga ( $C_{IP}$ ), que difieren de los valores de reportados por el extensómetro, que es el desplazamiento de la apertura de la grieta ( $C_{COD}$ ).

ERA *et al.* (1998), utilizaron una modificación del ensayo de corte para evaluar la resistencia a la adherencia de un recubrimiento 75Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/25NiCr proyectado térmicamente sobre un acero por HVOF. Realizaron una entalla semiesférica en las probetas recubiertas, e investigaron la efectividad de la introducción de la entalla por medio de observaciones de fotoelasticidad, conjuntamente con el Método de Elementos Finitos (FEM). Los resultados revelaron que la introducción de la entalla, con un tamaño apropiado, reduce la concentración de esfuerzos. La resistencia a la adherencia determinada en las muestras entalladas es directamente proporcional al aumento del radio de la entalla, hasta un valor máximo de 0,3 mm, que se debe a la reducción de la concentración de esfuerzos. Esto significa que la introducción de la entalla semicircular de un tamaño apropiado, es válida para la evaluación de la resistencia a la adherencia en recubrimientos proyectados térmicamente.

### Ensayos de flexión

Otros de los métodos adaptados para determinar la adherencia son los ensayos de flexión en tres y cuatro puntos.

Para este ensayo la tasa de restitución de energía es determinada por:

$$G = \frac{21(1-v^2)P^2L^2}{16Eb^2h^3}$$
(17)

donde L es un parámetro geométrico, mostrado en la Figura 1.7-c, y P es la carga de ruptura.

LARIBI *et al.*, (2003), utilizando el ensayo de flexión de cuatro puntos, estudiaron la adherencia y la distribución de los esfuerzos residuales, en la intercara de un recubrimiento proyectado térmicamente de molibdeno sobre acero, encontrando que la fractura no ocurría en la intercara sino a lo largo del recubrimiento. La resistencia a la adherencia fue de aproximadamente 19,7 MPa, dependiendo de las características termofísicas del molibdeno y además del procedimiento y de las condiciones de proyección.

Estos investigadores [LARIBI *et al.* 2003] propusieron una modificación a esta expresión (16) que toma en cuenta las propiedades del substrato y del recubrimiento, quedando como:

$$G_{IF} = \frac{P_C^2 b^2 (1 - v_s^2)}{E_s e^3 l^2} * \frac{3}{2} * \left\{ \frac{\lambda}{(e_s / e)^3 (e_d / e)^3 + \lambda (e_s / e)^3 + 3\lambda (e_d e_s / e^2) / ((e_d / e) + \lambda (e_s / e))^{-1}} \right\} (18)$$
  

$$\cos \lambda = \frac{E_s (1 - v_d^2)}{E_d (1 - v_s^2)}$$

donde:

Pc: Delaminación

E<sub>s</sub>: Módulo de Young del substrato

E<sub>d</sub>: Módulo de Young del recubrimiento

vs: relación de Poisson del substrato

- v<sub>d</sub>: relación de Poisson del recubrimiento
- es: espesor del substrato
- ed: espesor del recubrimiento
- e: es+ed
- b: ancho de la muestra

WATANABE *et al.* (2005) evaluaron el efecto del tamaño de los polvos sobre los mecanismos de adhesión de recubrimientos de WC-12%Co, proyectados por HVOF, utilizando ensayos de cuatro puntos. Encontraron que la tenacidad de fractura en la intercara del sistema WC-12%Co/acero, bajo una condición de carga mixta I / II, se incrementa de 600 a 1800 J/m<sup>2</sup>, con el aumento del tamaño de partícula de WC.

No en todos los casos es factible utilizar este tipo de ensayo, Li *et al.* (2007), estudiaron la adherencia de recubrimientos proyectados térmicamente de hidroxiapatita, a través del método de flexión de cuatro puntos, el cual no fue adecuado por la estructura del recubrimiento, que impedía el crecimiento de la grieta en la intercara.

#### Emisión acústica (EA)

La emisión acústica (EA) es un fenómeno que tiene lugar cuando un material es sometido a solicitaciones térmicas o mecánicas. Un área con defectos, es un área con concentración de esfuerzos, en la que, una vez estimulada, se produce una redistribución de estos esfuerzos con liberación de energía en forma de ondas mecánicas transitorias. La energía puede surgir por una o más fuentes, lo que involucra una transformación de fase, deformación plástica, corrosión e iniciación de grietas y crecimiento. La técnica consiste en detectar estas perturbaciones del medio, utilizando sensores piezoeléctricos, que transforman la energía mecánica en energía eléctrica. Estas señales se digitalizan y almacenan para su posterior análisis a través de sus parámetros característicos. Varios trabajos [BERNDT *et al.* 1993, DALMAS *et al.* 2001] han demostrado el potencial de esta técnica, como método de detección para estudiar la iniciación y propagación de fisuras en sistemas recubiertos. La EA es un método no destructivo, sin embargo, es necesario asociarlo a otro método para examinar la resistencia a la adherencia de los recubirmientos, a
fin de estudiar la función de la densidad de la grieta (FDG); es decir, un producto del número de grietas y del tamaño de la grieta.

Un recubrimiento proyectado térmicamente tiene una microestrutura compleja, micro y macrogrietas, además de otras fuentes, que pueden liberar energía durante la puesta en servicio del recubrimiento. Una dificultad del método es la señal de EA que se recibe del sistema y no se puede obtener directamente la respuesta individual del recubrimiento. Sin embargo, esto se puede corregir con procedimientos de calibración.

Se pueden encontrar muchos otros métodos cualitativos y cuantitativos para evaluar la adherencia. Estas técnicas se pueden utilizar para la comprensión fundamental del funcionamiento del recubrimiento o como pruebas para el control de calidad. Sin embargo, todavía no hay una prueba de adherencia ideal que pueda satisfacer todos los requisitos. Así, las modificaciones de técnicas existentes y el diseño de nuevos métodos pueden mejorar aún más las pruebas de adherencia.En los últimos 15 años ha tomado auge la adaptación del método de indentación, comúnmente usado para calcular la tenacidad de materiales frágiles, para evaluar la evolución de la adherencia, ya que es un método rápido y fácil de realizar, este trabajo se basa en este método, que explicará con detalle en la sección siguiente.

# 2. Método de indentación

# 2.1 Generalidades

Los métodos de indentación son ampliamente usados para determinar la tenacidad de fractura en materiales frágiles [ANSTIS *et al.* 1981, LUBE, 2001]. Sugiriendo que es una técnica simple que permite estimar la tenacidad de fractura de este tipo de materiales. Sin embargo, las ecuaciones producto de la modelación involucran constantes de calibración que introducen errores sistemáticos. Pese a esto y a que el método no ha sido normalizado, este método presenta muchas ventajas con respecto a los métodos tradicionales y sigue siendo una excelente alternativa debido a su fácil y rápida aplicación. La aplicación de este método requiere solo de una superficie plana pulida y un sistema de carga. La mayoría de

los modelos propuestos en la literatura para la medición de la tenacidad de fractura mediante indentación, utilizan indentadores tipo Vickers, principalmente debido a la morfología equiaxial de la impronta que se genera y al patrón de propagación de las grietas bajo la indentación.

CHOULIER (1989), sugirió adaptar los ensayos de indentación Vickers, utilizados generalmente para determinar las propiedades mecánicas de materiales frágiles, para el estudio de la adherencia de sistemas recubrimiento-substrato, debido a que se puede generar y propagar una grieta en la intercara y calcular allí la tenacidad de fractura. Mediante estos ensayos se puede establecer un valor de carga crítica, que representa la carga a la cual se espera que ocurra la falla y asociada a los mecanismos de fractura en la intercara. Así mismo, otros investigadores propusieron el uso de estos ensayos para interpretar el mecanismo de fractura en la intercara de sistemas recubiertos y relacionarlos con la adherencia del sistema [DEMARECAUX *et al.* 1996, CHICOT *et al.* 1996]. ZHANG et *al.*, (2005), experimentaron con diferentes modos de aplicar la carga al sistema.

En el caso de recubrimientos proyectados térmicamente existen varios modelos experimentales con indentaciones en la intercara, que han arrojado resultados satisfactorios en la determinación del punto crítico y, con la utilización de las relaciones de LASCAR (1998), y las modificaciones realizadas por LESAGE *et al.* (1999), se puede obtener la tenacidad de fractura aparente en la intercara substrato-recubrimiento ( $K_c$ ).

En estos modelos se ha considerado el efecto de los esfuerzos residuales y el espesor de los recubrimientos. Es importante resaltar, que estos análisis se asumen diferentes criterios en relación a las grietas generadas y a la zona deformada plásticamente, por lo cual, no se pueden aplicar estas relaciones a cualquier tipo de material o sistema recubierto, sin realizar previamente las modificaciones necesarias de los modelos.

En el ensayo de indentación, se aplican altos esfuerzos localizados para romper las uniones recubrimiento-substrato, introduciendo mecánicamente una grieta estable en la intercara, por medio de un penetrador convencional utilizado en los ensayos de dureza. Se usa la resistencia a la propagación de la grieta a lo largo de la intercara como una medida de adherencia y puede relacionarse con la resistencia a la fractura.

El parámetro de resistencia a la fractura se relaciona con los enlaces a través de la intercara y es una medida fundamental de la adherencia, considerando que la fuerza es determinada por la combinación entre la resistencia a la fractura, los esfuerzos residuales y la distribución de los defectos en la intercara.

Los ensayos se basan en asumir que la intercara tiene menor tenacidad que el recubrimiento o el substrato, de manera que actuará como sitio preferencial para la propagación de las grietas laterales durante el ensayo de indentación. Cuando la fractura no ocurre en la intercara se puede concluir que la tenacidad de la misma es por lo menos tan grande como la del más débil de los componentes del sistema [CHICOT *et al.* 1996].

FETT et al. (2005), plantearon un esquema del desarrollo de un patrón de grietas por indentación usando un penetrador tipo Vickers (Figura 1.8), de acuerdo con las investigaciones de LAWN (1977), LAWN *et al.* (1979) y BINNER (1984). Durante la aplicación de la carga, se desarrolla una zona deformada no elásticamente debajo del indentador Vickers (a), resultado de la distribución de esfuerzos residuales. El estado total de esfuerzo en la muestra es generado por los esfuerzos debidos a la indentación en un material completamente elástico y el estado de esfuerzos residuales generados en la zona de deformación plástica. Para un nivel suficientemente alto de la carga, dos grietas perpendiculares se inician comenzando en la parte más profunda de la zona de la deformación (b), se propagan hasta la superficie de la muestra (c), y la grieta final es casi semicircular (d). En la Figura 1.8e se muestra una vista superior del patrón de grieta con la longitud de las grietas y la longitud de la diagonal.



**Figura 1.8.** Esquema del desarrollo de un patrón de grietas por indentación usando un penetrador tipo Vickers.

ZAPLATYNSKY (1982), indica que el interés en esta técnica para evaluar la resistencia del recubrimiento a la fractura radica en la naturaleza simple del experimento. Plantea que el acomodo del recubrimiento da lugar a una ligera deformación plástica y a la generación de grietas en el intercara. La longitud de estas grietas después de descargar, medida del centro de la impresión de Vickers, es característica de la adherencia.

DÉMARÉCAUX *et al.* (1996), estudiaron la adherencia de recubrimientos gruesos basados en los resultados de este tipo de ensayos, calculando la tenacidad de fractura en la intercara. En la Figura 1.9 se muestra un esquema del ensayo, el que ha sido utilizado para comparar la resistencia a la fractura en la intercara de sistemas substratos-recubrimientos obtenidos por proyección térmica, siendo un criterio confiable para la caracterización de la adherencia de un sistema substrato/recubrimiento [STAIA *et al.* 2000, PERTUZ 2004, LIU 2005, MAROT 2007, HIVART *et al.*, 2007]. De manera general, las grietas se localizan en la intercara para pequeñas cargas. Mientras que, para cargas muy grandes se puede observar un cambio de dirección de la grieta dentro del recubrimiento. Estos cambios de régimen de grietas están relacionados con el espesor del recubrimiento y sus esfuerzos residuales, pero también con las propiedades elastoplásticas del recubrimiento y el substrato.

Desde el punto de vista experimental, la relación entre la longitud de la grieta (c) y la carga de indentación aplicada en el ensayo (P). LESAGE *et al.*, (1993), observaron una tendencia exponencial que no permite trabajar directamente, planteando utilizar coordenadas bi-logaritmicas, para obtener tendencias lineales, donde se pueden observar cambios de pendiente que indiquen los cambios de régimen de las grietas (Figura 1.10), la pendiente aumenta dentro del recubrimiento. Este fenómeno se explica por los esfuerzos desarrollados por la indentación y por la ruptura cohesiva de las capas y finalmente por una propagación acelerada de la grieta. Para las grietas que aparecen en los extremos de la impronta, dentro del recubrimiento, la pendiente disminuye, ya que una parte de la energía de indentación se utiliza en generar las grietas secundarias y como consecuencia no hay suficiente energía para las grietas en la intercara.



**Figura. 1.9.** Esquema del principio de indentación enl la intercara del sistema substrato recubrimiento [CHICOT *et al.*,1996].



**Figura 1.10.** Representación esquemática de Ln C vs Ln P en función de régimen de agrietamiento [DÉMARÉCAUX, 1996].

# 2.1.1. Principio del método

La longitud de la grieta (**c**), medida a partir del centro de la impronta, es igual a que se tome la medida de la longitud a partir del extremo de la impronta, en conjunto con el valor semidiagonal de la impronta (**a**). Cuando la carga aplicada no es suficiente para promover la formación de una grieta en la intercara, el valor de **c** es menor o igual a la semidiagonal de la huella en la intercara. Este último corresponde a una dureza aparente  $Hv_{ap}$  que es el resultado de las contribuciones del substrato y recubrimiento. CHICOT *et al.* (1996), demostraron que la diagonal a la intercara es una medida de las diagonales que se obtienen separadamente en el substrato y en el recubrimiento bajo la misma carga. Entonces, es posible calcular la diagonal promedio de los ensayos de dureza realizados bajo diferentes cargas, a través de una representación gráfica en la que se obtiene una línea recta, que se denomina dureza aparente [CHICOT *et al.* 1996], la relación entre **P** y **a** viene dada por la dureza de Meyer [MEYER, 1908]. Dentro de estas condiciones, la carga crítica es aquella donde empieza la posibilidad de romper las uniones entre el recubrimiento y el substrato, lo que se considera como representativo de la adherencia. Cuando se reduce la longitud de la grieta a la semidiagonal **a** de la impronta; ósea el punto de intersección entre las dos rectas. La Figura 1.11 muestra un esquema de la recta de agrietamiento asociada con la recta correspondiente de la dureza aparente.



Figura. 1.11. Esquema de la recta de agrietamiento asociada con la dureza aparente

# 2.1.2. Expresión matemática de la carga crítica

La relación entre la carga aplicada y la longitud de la grieta correspondiente puede expresarse por:

$$a = \alpha P^n \tag{19}$$

donde **n** es función del espesor del recubrimiento.

Cuando no se forman grietas durante el proceso de penetración, la diagonal medida en la intercara  $\mathbf{a}_{I}$  es la media de las diagonales que son medidas independientemente en el recubrimiento  $\mathbf{d}_{R}$  y en el substrato  $\mathbf{d}_{S}$  bajo la misma carga:

$$a_I = \left(\frac{d_R + d_S}{4}\right) \alpha P^m \tag{20}$$

El punto de intersección está situado sobre la línea de la dureza aparente (Figura 1.11). Se define como el punto crítico y corresponde a la carga crítica  $P_C$  y la semidiagonal  $a_C$  [CHICOT *et al.* 1996]. Si se sustituye el punto crítico en la expresión (17), obtenemos:

$$a = a_C \left(\frac{P}{P_C}\right)^n \quad con \quad a_C = \left(\frac{d_{RC} + d_{SC}}{4}\right) \tag{21}$$

Como  $d_{RC}$  y  $d_{SC}$  están relacionadas con las durezas respectivas del recubrimiento y el substrato:

$$H_{RC} = C \frac{P_C}{d_{RC}^2} \text{ y } H_{SC} = C \frac{P_C}{d_{SC}^2}$$
 (22)

con C= 1,854X10<sup>5</sup>, P<sub>C</sub> (en N),  $d_{RC}$  y  $d_{SC}$  (en  $\mu$ m).

Cuando el exponente **m** de la relación (18) es igual a  $\frac{1}{2}$ , que es el caso para cargas por encima de 1 Kg, la dureza aparente es constante  $H_{RC}=H_R$  y  $H_{SC}=H_S$ . La carga crítica puede expresarse por la siguiente relación:

$$P_{C} = \left[\frac{C^{1/2}}{4} \bullet \frac{P^{n}}{a} \bullet \left(\left(\frac{1}{H_{R}}\right)^{1/2} + \left(\frac{1}{H_{S}}\right)^{1/2}\right)\right]^{\frac{1}{n-1/2}}$$
(23)

La carga crítica  $P_c$  representa la tendencia a agrietarse propia de la intercara; porque  $P_c$  es independiente del espesor del recubrimiento. Por consiguiente,  $P_c$ representa la posibilidad de romper los enlaces entre el recubrimiento y el substrato, entonces puede considerase como una medida para interpretar la adherencia.

En de revestimientos proyectados térmicamente, existen el caso investigaciones basadas en la característica de la huella y las grietas generadas por el indentador [RICHARD et al., 1991, LESAGE et al., 1993, STAIA et al. 2000, LESAGE y CHICOT, 2002, LIMA et al., 2004, PERTUZ, 2004, SAMPATH et al. 2004, LIU, 2005, Zhang et al. 2005, MAROT, 2007, HIVART et al., 2007], que utilizaron modelos experimentales para determinar la tenacidad de fractura en la intercara substratorecubrimiento, y relacionando ésta con la adherencia del recubrimiento sobre el substrato, ya que desde el punto de vista mecánico, la adherencia puede ser estimada a través de la tasa de energía disipada durante la fractura de la intercara. Los análisis realizados al respecto asumen diferentes criterios sobre las grietas generadas y la zona deformada plásticamente, por lo cual, no se puede aplicar estas relaciones a cualquier material o sistema recubierto, sin realizar las adaptaciones necesarias de los modelos.

LESAGE Y CHICOT (1999), desarrollaron esta metodología para varios sistemas substrato-recubrimiento, observando el efecto del espesor del recubrimiento sobre el punto crítico. En la Figura 1.12 se representan los resultados obtenidos por ellos, y la modelación de los resultados obtenidos por CHOULIER (1989).

Sobre la base del trabajo de PALMQVIST (1957), varios investigadores han intentado definir la energía de recuperación G<sub>C</sub> o la tenacidad de fractura en la intercara K<sub>C</sub>, para interpretar los resultados de los ensayos. Encontrando que los modelos propuestos involucran la relación  $P/a_c^{3/2}$ , deducida a través de consideraciones empíricas o teóricas basadas en los conceptos de Mecánica de Fractura Lineal.

LESAGE y CHICOT (1999), propusieron una relación entre la carga crítica  $P_C y$  la tenacidad de fractura aparente en la intercara  $K_{CI}$ , asumiendo que juntos se comporten como un material único masivo y frágil, para de esta manera poder aplicar las hipótesis de la Mecánica de Fractura Lineal.



Figura. 1.12. Representación bi-logarítmica de (a) vs (P). De una muestra proyectada con una aleación de CrC–NiCr depositada sobre (a) acero de bajo carbono; (b) fundición gris; (c) fundición gris con grafito nodular; (d) acero austenitico; (e) acero de baja aleación y (f) Stellite sobre acero inoxidable [LESAGE Y CHICOT, 1999].

#### 2.1.3. Tenacidad de fractura aparente en la intercara.

La técnica de indentación es usada para ensayos de caracterización superficial. En el caso de los materiales frágiles, la tenacidad se deduce a menudo de los ensayos y se expresa por una relación que involucra las propiedades mecánicas materiales, la carga y la longitud de la grieta correspondiente:

$$K_{c} = \alpha \bullet \frac{P}{l_{C}^{1/2}} \bullet \left(\frac{E}{H}\right)^{\beta}$$
(24)

donde I<sub>c</sub> es la longitud de la grieta, E es el Módulo de Young y H es la dureza.

En las pruebas de indentación en la intercara, no se puede hacer la evaluación directa de esta relación en el punto crítico, porque la indentación se realiza en dos materiales diferentes. La principal dificultad se centra en establecer las contribuciones del substrato y del recubrimiento dentro de la relación entre el

Módulo de Young y la dureza en la intercara  $\left(\frac{E}{H}\right)$ .

Basada en las relaciones establecidas por LAWN (1980) y considerando que la intercara se comporta idealmente como un material homogéneo, cuyas propiedades elásticas y plásticas son el resultado de las contribuciones del recubrimiento y el substrato LESAGE Y CHICOT, (1999), propusieron la siguiente expresión:

$$\left(\frac{E}{H}\right)_{I}^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{S}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{S}}{H_{R}}\right)} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{R}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{R}}{H_{S}}\right)^{1/2}}$$
(25)

Esta relación describe el comportamiento global del sistema recubrimiento substrato, y de esta manera la tenacidad aparente en la intercara puede escribirse como:

$$K_{Ca} = 0.015 \bullet \frac{P_C}{a_C^{3/2}} \bullet \left(\frac{E}{H}\right)_I^{1/2}$$
(26)

# 2.1.4 Efecto de los esfuerzos residuales sobre la Tenacidad de Fractura en la intercara.

Los esfuerzos residuales generados en el recubrimiento durante la proyección térmica tienen magnitudes y distribuciones muy diversas, que depende de las condiciones de procesamiento y del tipo de materiales utilizados. Los esfuerzos

residuales juegan un papel importante sobre la tenacidad, por eso es necesario evaluar su efecto sobre la adherencia del recubrimiento. Sin embargo, no es posible realizar las medidas de los esfuerzos residuales directamente, y los resultados encontrados pueden ser diferentes a los reportados en la literatura. Por otro lado, se conoce que el estado de esfuerzos residuales de un recubrimiento proyectado térmicamente tiene dos orígenes, el primero se origina durante la deposición y la segunda se relaciona con el enfriamiento del recubrimiento, de acuerdo con ARAUJO *et al.,* (2005). En la Figura 1.13, se presenta un esquema del estado esfuerzos residuales de este tipo de recubrimientos [PINA *et al.,* 2003]. Dependiendo del proceso de proyección, la distribución, intensidad y signo de los esfuerzos residuales pueden ser muy diferentes.

Un factor crítico en cualquier determinación de tenacidad de fractura por el método de indentación, es la consideración apropiada de los esfuerzos residuales del material y los generados durante el contacto para el desarrollo de formulaciones matemáticas.



**Figura. 1.13.** Esquema de estado de esfuerzos residuales en recubrimientos obtenidos por proyección térmica [PINA *et al.,* 2003].

Los esfuerzos juegan un papel importante en la generación de las grietas y su crecimiento, durante y después del ciclo de indentación. En ese orden, RICHARD *et al.* (1996), usaron los ensayos de indentación en la intercara como criterio para evaluar la resistencia a la adhesión en función de esfuerzos residuales. Estos investigadores evaluaron recubrimientos de NiCrAIY sobre una aleación base níquel. Los esfuerzos residuales los determinaron por el método de "hole drilling". Utilizaron

la siguiente expresión de tenacidad de fractura en la intercara derivada de trabajos previos de VIRKAR *et al.* y CHANTIKUL *et al.* (Citados por RICHARD *et al.* 1996):

$$K_{\rm int} = 0.0257 a \sqrt{\frac{PE}{c^3}} \pm \frac{2\Omega}{\sqrt{\pi}} \sigma_R \sqrt{c}$$
<sup>(27)</sup>

donde  $\sigma_R$  es el esfuerzo residual de acuerdo al criterio de von Mises, y  $\Omega$  es un factor que depende del tipo de indentador.

LASCAR (1998), plantea una relación basada en las consideraciones comunes de las expresiones existente, donde la tenacidad se define como una suma de un término constante  $K_{CO}$  y un término relacionado con los esfuerzos residuales ( $\sigma_R$ ) que se expresa como:

$$Kc = K_{CO} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma_R a^{1/2}$$
 (28)

donde **a** representa la longitud real de la grieta y el valor  $2/\sqrt{\pi}$  es un coeficiente asociado a la geometría del penetrador Vickers.

LESAGE y CHICOT (1999), propusieron una forma similar para  $K_{ca}$  la cual podría representar los resultados obtenidos para los materiales recubiertos:

$$K_{ca} = K_{cao} \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} |\sigma_R| a_{co}^{1/2}$$
(29)

El  $\sigma_R$  de la Ecuación (29) se puede calcular sin ningún conocimiento de como podrían ser su intensidad y disposición. Los ajustes a esta expresión permitieron calcular los esfuerzos en la intercara, y no los esfuerzos situados en ambos lados de la intercara o los esfuerzos promedio en el recubrimiento.

CHICOT *et al.* (2002), evaluaron el efecto de los esfuerzos residuales sobre la tenacidad aparente en la intercara del sistema substrato/recubrimiento. Estos investigadores utilizaron un recubrimiento de carburo de cromo obtenido por HVOF, con diferentes espesores, planteando la hipótesis de la existencia de dos niveles de esfuerzos residuales, un nivel 1, independiente del espesor, que corresponde a los esfuerzos involucrados en el proceso intrínseco de adhesión y un nivel 2, que depende solamente del espesor del recubrimiento. Entonces, de acuerdo con esta hipótesis, propusieron separar  $K_{ca}$  en un término independiente del espesor  $K_{cao}$  y otro termino asociado al nivel 2 de esfuerzos residuales. Los ensayos de indentación

en la intercara y las medidas de Difracción de Rayos X sobre el sistema recubierto corroboran su suposición. Además, propusieron que el trabajo adicional sobre el tema debe ocuparse de la determinación o de la predicción exacta de los dos niveles de esfuerzos residuales en los recubrimientos de proyección térmica.

ARAUJO *et al.* (2005), basados en estudios previos realizaron un análisis muy completo sobre el origen de los esfuerzos residuales en los recubrimientos proyectados térmicamente, el efecto del tipo de ensayo utilizado y del espesor del recubrimiento. Observando que dependiendo del tipo de ensayo utilizado, pueden participar diferentes volúmenes de recubrimiento en la delaminación. Como resultado, pueden ocurrir discrepancias entre el comportamiento aparente, asociado con las pruebas de adherencia, como el ensayo de tensión y el ensayo de indentación en la intercara. Esto ha sido motivado por la presencia característica de un estado de esfuerzos residuales en términos del criterio de esfuerzo en el recubrimiento  $\Delta \sigma_{int}^{Surf}$  o en la zona de la intercara  $\Delta \sigma_{int}^{S,C}$ .

Usando este criterio es posible explicar la variación de la adhesión en función del espesor del recubrimiento, por ejemplo, para explicar el máximo valor de resistencia a la adhesión deducido para ensayos en tensión y el incremento de la tenacidad deducida de los ensayos de indentación en la intercara. Además, propusieron incluir el parámetro  $\Delta \sigma_{int}^{S,R}$  en la relación de tenacidad en la intercara con el propósito de cuantificar el efecto de los esfuerzos residuales.

#### 2.1.5 Uso de diferentes penetradores

En los ensayos de indentación se pueden utilizar diferentes tipos de penetradores; sin embargo, por las características de su geometría, el penetrador tipo Vickers es el más utilizado para determinar la tenacidad de fractura, y en la literatura vemos numerosas expresiones desarrolladas, partiendo de las características de este indentador.

En la Figura 1.14 se presentan dos esquemas de grietas perpendiculares al plano de indentación, generadas por dos tipos de indentador, su apariencia superficial, sección transversal de una grieta tipo median-radial y grietas tipo Palmqvist [LUBE, 2001]. La diferencia entre estos dos sistemas de grietas, se basa en la relación propuesta por NIIHARA *et al.* (1982) (citado por LUBE) para la longitud de la grieta/diagonal de indentación.



**Figura. 1.14.** Esquema de grietas de indentaciones A) Vickers y B) Knoop. 1) apariencia de la huella superficialmente, 2) sección transversal de una grieta tipo median/radial, 3) grietas tipo Palmqvist. [Lube, 2001]

LUBE (2001), propuso un perfil de grietas de indentación generadas por penetradores tipo Vickers y Knoop en materiales frágiles, en el que planteó la evolución del estado de la grieta en función de la carga.

CHICOT *et al.* (2007), realizaron medidas de dureza en varios materiales cerámicos y aleaciones ligeras para comparar ambos resultados. Expresado los valores de dureza Knoop y Vickers en la misma base, teniendo en cuenta el área real de contacto entre el penetrador y el material, que permite entender la diferencia entre los dos. En estas condiciones, el valor de dureza Knoop es siempre más bajo que el valor de dureza Vickers. Propusieron que estos resultados permiten verificar la relación propuesta por Gong et al. (2002). En la Figura 1.15 se muestra una comparación de los resultados de este investigador.

PERTUZ (2004), aplicó el método de indentación en la intercara para estudiar recubrimientos de base níquel-aluminio de diferentes espesores (300, 400 y 500 µm)

obtenidos por proyección térmica sobre un acero. Los ensayos se realizaron con dos tipos de pentradores Vickers y Knoop. Los resultados que obtuvo muestran que el uso del penetrador Knoop permite determinar un punto crítico para cada espesor, que puede relacionarse con los resultados arrojados por el penetrador Vickers. No aparece reflejado en la literatura una expresión que permita determinar la tenacidad de fractura aparente en la intercara para penetradores tipo Knoop.



**Figura. 1.15.** Comparación entre los valores de dureza VHN (*H*V) y KHN (*H*K) usando los datos reportados por GONG *et a*l. (2002).

# 2.2 Factores que influyen sobre la adherencia de los recubrimientos proyectados térmicamente.

Generalmente, hay tres mecanismos diferentes de adherencia recubrimientosubstrato que se desarrollan durante un proceso de proyección térmica: (1) efecto de anclaje mecánico, (2) enlace físico y (3) enlace químico-metalúrgico. En el caso específico de los procesos de proyección térmica, la microestructura del recubrimiento influye sobre la resistencia a la adherencia. De esta manera, los factores afectados por los parámetros de deposición, incluyendo el tamaño y la distribución de la porosidad, contenido de óxidos, esfuerzos residuales, macro y microgrietas, tienen una importante influencia sobre el comportamiento y posible fractura o falla del sistema recubierto. El proceso de proyección específico influenciará la microestructura del recubrimiento y, por lo tanto, se puede deducir que la resistencia a la adherencia del depósito variará con el proceso de proyección usado.

Dado el rápido enfriamiento del sistema, la interdifusión entre el depósito y el substrato está limitada, así que el enlace es físico por naturaleza y no metalúrgico o químico. Debido a la alteración que sufre la condición superficial del substrato por el tratamiento con el chorro de arena (termino en ingles *sand blasting*) se generan ciertos enlaces mecánicos [LIMA *et al.* 2002], aunque los cambios de rugosidad durante la preparación superficial no producen un aumento significativo del área superficial y la hace muy activa.

SOBOLEV *et al.* (1997), desarrollaron una investigación sobre los factores que influyen entre la adherencia del recubrimiento y el substrato durante la proyección térmica, determinaron que el anclaje mecánico del recubrimiento y el substrato se incrementa con un incremento de la densidad, viscosidad y velocidad de impacto de la gota, además la rugosidad de la superficie del substrato. El anclaje decrece con el incremento de la tensión superficial de la intercara substrato/gota. El anclaje es el máximo en la parte central del "splat" y decrece en dirección a la periferia.

SAMPATH *et al.* (2004), estudiaron la adherencia de recubrimientos obtenidos por diferentes técnicas de proyección térmica, para evaluar como influyen la generación de esfuerzos durante la proyección en la adherencia. El comportamiento mecánico del depósito y, en particular, la adherencia dependen de la morfología de las partículas fundidas, del contacto entre las lamellas y la rugosidad del substrato. En el caso de fuertes presiones de contacto, los recubrimientos pueden enfrentarse al riesgo de delaminación (o desprendimiento) en la intercara substrato-recubrimiento. Este riesgo es mayor cuando los esfuerzos de corte son elevados en la zona de la intercara. Por lo tanto, la medida de la adherencia es importante para la mejora de los métodos de proyección, puesto que va a permitir comparar realmente la influencia de los diferentes parámetros del proceso. En la Figura 1.16 se presentan las fotomicrografías de tres depósitos después de realizado el ensayo de indentación en la intercara, para evaluar la adherencia.



**Figura. 1.16.** Fotomicrografía de la sección transversal de tres diferentes depósitos después de realizarse el ensayo de indentación. [SAMPATH *et al.* 2004]

Algunas teorías apuntan a los fenómenos físico-químicos que ocurren durante la proyección de las partículas, y como el cambio del porcentaje de las fases sólidolíquido afectan la adherencia. Li et al. (1998), indicaron que la adherencia de los recubrimientos obtenidos por HVOF no se puede aumentar con la disminución de partículas no fundidas durante la proyección térmica; sin embrago esto no es consecuente con las observaciones de otros investigadores. Cuando la resistencia a la adhesión del recubrimiento HVOF es menor que 40-50 MPa, ésta aumenta con el calentamiento de la partícula. Los resultados publicados por KHOR et al. (2004), proporcionaron evidencia adicional a este punto de vista. Estos investigadores utilizaron el proceso HVOF para preparar recubrimientos cerámicos de hydroxyapatita, y la máxima resistencia a la adhesión del recubrimiento fue cerca de 35 MPa. Por otra parte, LI et al. (2000), encontraron que la resistencia a la adhesión de los recubrimientos obtenidos por HVOF, de WC-Co y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr sobre un substrato de acero de bajo carbono, podría exceder los 70 MPa, que son comparables con la resistencia de los pegamentos usados en las pruebas de tracción.

WANG *et al.* (2005), obtuvieron resultados que demuestran que los recubrimientos HVOF de aleaciones base níquel, que fueron depositados usando los polvos de tamaño de grano de 75  $\mu$ m a 104  $\mu$ m, con una microestructura compuestas sobre todo de partículas parcialmente fundidas, arrojaron valores de resistencia a la adherencia sobre 70 MPa.

WANG *et al.* (2004), también realizaron investigaciones experimentales del comportamiento de la deposición de los polvos de WC-Co y de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr. Estas revelaron que los recubrimientos cerámicos obtenidos por HVOF fueron depositadas a través de gotas en un estado bifásico del solidó-liquido, en el cual, las partículas del carburo estaban en un estado sólido, mientras que el metal externo de la capa estaba en un estado líquido. Concluyendo que, la alta resistencia a la adhesión de la capa de HVOF está asociada sobre todo a las características del comportamiento de la deposición de las partículas bifásicas del solidó-líquido. Esto implica, que los mecanismos comunes de unión del recubrimiento proyectado térmicamente pueden haber cambiado durante el proceso de proyección de alta velocidad.

WATANABE *et al.* (2006), establecieron que los factores claves que intervienen en una buena adherencia de un recubrimiento WC-Co, utilizando diferentes tamaños de polvo. Como los muestra la Figura 1.17, donde la tasa de restitución de energía en la intercara aumenta con el tamaño de los polvos, esto se debe a la compresión y densificación de la microestructura circundante por el impacto de las partículas del WC, a la intrusión de las partículas en el substrato, y a la deformación plástica de las fases de la aleación del W-Co, alrededor de un extremo de la grieta, que funciona como el mecanismo de la disipación de energía para la propagación de grieta en la capa.



**Figura. 1.17.** Evaluación de la tasa e restitución de energía en la intercara en función del tamaño de los polvos de WC-Co. [WATANABE *et al.* 2006]

La preparación del substrato (arenado, granallado, limpieza, precalentamiento) también desempeña un papel importante en la determinación de las características de la adherencia. El parámetro que define la condición superficial es la rugosidad (Ra) del substrato. Existen varias técnicas de preparación dependiendo la naturaleza del substrato, pero la más utilizada es el arenado, también conocida comúnmente por su nombre en ingles "sand blasting". Dado que los parámetros de la operación de "sand blasting" son el diámetro nominal de la arena, presión, tiempo, distancia y ángulo de incidencia, se han realizado estudios modificando alguno de estos parámetros para evaluar su efecto sobre la resistencia a la adherencia.

STAIA *et al.* (2000), utilizaron tres diferentes presiones de *"sand blasting"* para variar la rugosidad del substrato y evaluar la resistencia a la adherencia de un recubrimiento de WC-17%Co obtenido por HVOF sobre un acero AISI 1020, usando ensayos de tracción *"pull-off"* e indentación. Los valores de rugosidad y resistencia máxima y el punto crítico (P<sub>c</sub>,a<sub>c</sub>) se presentan en la Tabla 1.1, donde se observa que la resistencia a la adherencia aumenta con el aumento de la rugosidad del substrato; así mismo, observaron que el sistema presentaba fallas de tipo mixto.

**Tabla 1.1.** Valores de rugosidad, resistencia máxima y el punto crítico (P<sub>c</sub>,a<sub>c</sub>)

Presión (MPa)

	0,345	0,483	0,621
Ra (μm)	$9,74 \pm 0,25$	10,99 ± 1,13	12,57 ± 0,20
Resistencia Máxima (MPa)	32,70	44,19	52,50
Carga crítica P (N)	32,3	39,9	62,7
<b>a</b> c (μm)	51,9	63,3	98,0

AMADA *et al.* (1998), evaluaron la variación de la rugosidad del substrato de un recubrimiento cerámico de  $Al_2O_3$ , obtenido por la técnica de plasma, sobre su resistencia a la adhesión, utilizando la norma JIS H8666-80. Estos investigadores modificaron la rugosidad a través del cambio de ángulo de incidencia de la arena en el substrato y utilizaron ángulos de 50, 60,70, 80 y 90 °. Los resultados obtenidos por estos investigadores se presentan en la Figura 1.18, en el que se nota un máximo de resistencia a la adhesión para un ángulo de 75°.

WANG *et al.* (2005), evaluaron la adherencia de recubrimientos de NiCrBSi y WC-Co obtenidos por HVOF, los cuales fueron depositados sobre substratos con diferentes rugosidades y con tres espesores diferentes en cada caso. Su investigación se centra en determinar el intervalo de rugosidad del substrato que proporcionará mejor anclaje en función de las características de las gotas "splat". Los resultados de esta investigación se pueden ver en la Figura 1.18.

56



**Figura. 1.18.** Resistencia a la adhesión de un recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del ángulo de incidencia del "sand blasting". [AMADA *et al.*,1998]



Figura 1.19. Efecto de la rugosidad del substrato sobre la resistencia a la adhesión de los recubrimientos: a) NiCrBSi y b) WC-Co. [WANG *et al.* 2005]

El recubrimiento de NiCrBSi que en la proyección tenía gotas totalmente fundidas, no presentó buena adherencia. El mejor comportamiento a la adherencia ocurrió cuando la rugosidad superficial (**Ra**) era mayor que 1,7 µm. La resistencia a

la adhesión del recubrimiento se incrementó con el aumento en la rugosidad de la superficie del substrato. El recubrimiento de WC-Co con un espesor de 100 a 250 µm alcanzó una resistencia a la adhesión de 20 a 40 MPa en la menor condición de rugosidad del substrato. La resistencia a la adhesión del recubrimiento WC-Co excedió la resistencia de la pega cuando la rugosidad superficial era superior a 5,8 µm. Estos investigadores propusieron que en este tipo de recubrimientos de HVOF, donde la proyección contenga gotas lo suficientemente fundidas, la adherencia se ve influenciada principalmente por el efecto del anclaje mecánico. Mientras que, la deposición con la proyección de partículas bifásicas (líquido-sólidas) puede conducir a la formación del efecto físico de anclaje además de la vinculación mecánica.

La Figura 1.20 muestra esquemáticamente la generación de la unión, mientras que la gota impacta la superficie del substrato de diferentes rugosidades y posteriormente se extiende sobre la superficie de la aspereza. WANG *et al.* (2005), plantean que aunque el tamaño del "splat" de NiCrBSi fuera el doble de tamaño que el del WC-Co, debido al tamaño original del polvo y al efecto de las partículas sólidas del WC en una partícula proyectada bifásica sólida-líquido, la diferencia del tamaño del "splat" no era notable comparada con las asperezas superficiales finas cuando la aspereza superficial era menor que 1,7 µm. Por lo tanto, la contribución de anclaje mecánico para el "splat" de WC-Co que impacta sobre la superficie de la aspereza se podría corresponder con el "splat" de NiCrBSi.

Los resultados experimentales antes mencionados, revelaron que el "splat" resultando del enfriamiento rápido y solidificación no podría anclar en la superficie de las asperezas en el substrato relativamente liso con un Ra de 1,7 µm. En conclusión la unión mecánica no se puede crear con eficiencia bajo la acción de la contracción térmica durante la solidificación de la gota aplanada (lamella). El hecho de que no ocurriera ninguna adherencia entre la capa de deposito de NiCrBSi con las gotas completamente fundidas y el substrato relativamente liso, lo confirma. Solamente cuando el substrato alcanza una superficie algo gruesa, es decir, el espaciamiento máximo en el perfil superficial sea comparable al tamaño del "splat", ocurre el anclaje mecánico eficaz entre el "splat" y las asperezas superficiales.



Figura 1.20. Esquema de la unión de los "splats" al substrato con diferentes rugosidades. [WANG *et al.* 2005].

HADAD *et al.*, (2005), compararon pruebas de adherencia, encontrando que la tenacidad de la intercara tiende a aumentar con el Ra para recubrimientos de bajo espesor (140 µm) y, en sus experimentos, consiguieron una tendencia opuesta para recubrimientos más gruesos (330 µm). Puesto que la propagación de una grieta en una intercara lisa es más fácil que en una más áspera, la tenacidad en la intercara debe aumentar con el Ra y entonces concluyeron que el efecto de los esfuerzos residuales sería dominante para recubrimientos más gruesos.

LIMA *et al.* (2007), evaluaron la adhesión de ocho sistemas de recubrimientos de barreras térmicas, uno de los aspectos que consideraron fue la rugosidad del substrato. Encontraron que para el valor más alto de la rugosidad, de 7,6 µm, presentó uno de los valores promedio más altos de la adherencia (34,0 MPa). Sin embargo, el sistema con una rugosidad promedio de 6,8 µm presenta una adherencia similar (33,3 MPa). Estos resultados fueron obtenidos de los promedios; no obstante, se observaron que esta no es la tendencia que siguen los valores al ser estudiados individualmente. El aumento del número de capas indicó un mayor tiempo de interrupción para la proyección de la capa subsecuente debido a los arreglos necesarios. El aumento de casi cincuenta por ciento más de pases implica

un número creciente de interfaces de cerámica, así como una capa de cerámica más homogénea con capas subsecuentes más finas.

De acuerdo con KHAN *et al.*, (2003), la adherencia de los recubrimientos aumenta con el increneto de la rugosidad del substrato hasta ciertos límites (cerca de 5 µm en su trabajo) y después disminuye. Con el aumento de la **Ra** del substrato hay un aumento en la tenacidad en la intercara debido a los altos esfuerzos de compresión, asociados a la alta rugosidad superficial, pero la temperatura y la presión adicionales del proceso de proyección, afectan el perfil de esfuerzos residuales y la tenacidad de la intercara del recubrimiento.

Debido a la forma en que se obtienen los recubrimientos por proyección térmica, un factor importante a considerar es el número de pases de proyección para alcanzar un espesor determinado. LIMA Y TREVISAN, (1997), han trabajado con TBCs, encontrado que no sólo el incremento del espesor tiende a disminuir la adherencia del recubrimiento sino también el aumento del número de capas para obtener el recubrimiento, para el mismo grueso tiende a disminuir la adherencia del recubrimiento.

# **<u>3. TRATAMIENTO TÉRMICO.</u>**

# 3.1. Generalidades

Debido a la compleja naturaleza de estos recubrimientos, para muchas de las aplicaciones en las que son usados deben ser sometidos a tratamiento térmicos para mejorar sus propiedades. La función principal del tratamiento térmico es disminuir la porosidad existente y aumentar la interdifusión entre el recubrimiento y el substrato [OTSUBO, 2000]. En otros casos se busca la relajación de esfuerzos, contribuyendo adicionalmente al aumento de la resistencia a la adhesión. En este sentido varios investigadores han realizado estudios para identificar el efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia a la adhesión [STAIA *et al.* 2000, LESAGE Y CHICOT, 2002, ARAUJO *et al.* 2005].

KHAN *et al.* (2003), centraron sus estudios en evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura y como esta afectaba su tenacidad de fractura en la intercara, con penetradores tipo Vickers. Ellos utilizaron recubrimientos multicapas TBCs de CoNiCrAIY con una capa superior obtenida por proyección por plasma (APS) sobre diferentes substratos. Observaron las características y las superficies microestructurales de la fractura que resultaban en la capa de zirconio a través de microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Determinaron que la transformación de ciertas fases con las distintas temperaturas utilizadas en los tratamientos, influía sobre la nucleación y crecimiento de las grietas bajo el penetrador. Establecieron que los esfuerzos residuales, en la capa superior, pueden ser más compresivos a medida que se aumenta el tiempo y temperatura del tratamiento, y que estos esfuerzos compresivos favorecen relativamente la tenacidad de fractura en la intercara. Ellos consideraron el modelo de EVAN Y WILSHAW (1976), (citado por KHAN *et al.* 2003) de tenacidad relativa (Kc) de la intercara:

$$K_C = 0.079 \left(\frac{P}{a^{3/2}}\right) Log\left(4.5^a_c\right)$$
(30)

donde **P** es la carga aplicada, **a** es la longitud de la semidiagonal y **c** es la longitud de la grieta. La recomendación para el uso el modelo es que la relación de **a/c** sea  $0,6 \le a/c \ge 4,5$ .

HIVART *et al.* (2007), a través de ensayos de indentación Vickers en la intercara, evaluaron varias características mecánicas, con la influencia de un tratamiento térmico, a muestras proyectadas térmicamente sobre un substrato de fundición gris. Con respecto a la tenacidad de fractura en la intercara, en la Figura 1.21 se presenta la variación del parámetro de indentación de fractura en la intercara a través del gráfico de  $Pc^{-3/2}$  versus  $c^{1/2}$ . Estos autores interpretan la pendiente negativa de la curva de recubrimiento como proyectado, confirma la existencia de esfuerzos residuales en tensión en el recubrimiento. Aunque no es están claro la gráfica del recubrimiento con tratamiento térmico, ya que muestra una concentración de los puntos que llevan a una pendiente igual a cero, indicando que el tratamiento térmico tiende a relajar los esfuerzos residuales en este caso. En la Figura 21-b se presenta el grafico ln P versus el ln c, la alineación de los puntos en el gráfico 21-b y

la pendiente de la recta obtenida (n = 1,43) confirman que los esfuerzos residuales está cuasi relajados. De manera que se observa la influencia del tratamiento térmico en la evolución de los esfuerzos residuales en el recubrimiento y su efecto en la intercara.



Figura 1.21. Recubrimiento Ni–Cr /Cr3C2 sobre una fundición gris, grafica a) P/C<sup>-3/2</sup> vs C<sup>1/2</sup> y b) In P vs In C (como proyectado y con posttratamiento térmico: 600 ℃, 2 h. [H IVART *et al.* 2007]

# Capítulo II: Metodología Experimental

### 2.1 Tipo de estudio

Este estudio es del tipo evaluativo, ya que se determinó la adherencia del sistema substrato-recubrimiento utilizando dos recubrimientos diferentes obtenidos por proyección térmica bajo la técnica HVOF, a través del método de indentación en la intercara, basada en evaluar la tenacidad de fractura aparente en la intercara  $K_{CI}$ , bajo el efecto de la rugosidad del substrato y el espesor del recubrimiento.

#### 2.2 Diseño de la investigación

El diseño del estudio es de tipo experimental basado en los recubrimientos (Ni y WC) utilizados, fabricados por proyección térmica con la técnica HVOF de acuerdo a las prácticas operativas de la empresas involucradas. Este diseño experimental consta de tres variables de respuesta: 1) Morfología del recubrimiento, 2) Punto crítico y 3) Tenacidad de fractura en la intercara del sistema substrato-recubrimiento. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del Diseño.





Las probetas fueron obtenidas a partir de una lámina de acero SAE 1045, cuya composición química se presenta en la Tabla 2.1. A través de operaciones de mecanizado se fabricaron probetas de sección rectangular con las siguientes dimensiones 3x5x2 cm.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la rugosidad del substrato sobre la adherencia, se prepararon dos condiciones superficiales, utilizando arenas silíceas con diferentes granulometrías (comercialmente #20 y #40).

Tabla 2.1.	Compos	Composición química del acero SAE1045 (%peso)				
Elemento	C%	Mn%	Si	P%	S%	Fe%
	0,43-0,50	0,50-0,90	0,150,35	0,040 Max	0,040 Max	Balance

# 2.3.1 Preparación de recubrimientos

Los recubrimientos proyectados térmicamente fueron fabricados comercialmente en la empresa: Thermacoat C.A. (San Félix, estado Bolívar). En la Tabla 2.2 se presenta la nomenclatura utilizada para designar las muestras en este trabajo. Las probetas se separaron para ser proyectados térmicamente con diferentes números de pases para obtener diferentes espesores generando 14 condiciones.

Se utilizaron polvos comerciales para los dos tipos de recubrimientos: aleación base níquel (nombre comercial Alloy H275) la cual se denominó condición A y un cerámico WC-10%Co- Cr (nombre comercial H654) como condición B, cuya composición se muestra en la Tabla 2.3. De acuerdo con el proveedor, la marca Alloy H identifica los procesos de recubrimiento exclusivos de Thermacoat C.A., obtenidos a base de Níquel. El polvo H 275 ha sido desarrollado para uso en aplicaciones contra la corrosión y oxidación a altas temperaturas, sobre todo en componentes de turbinas a gas y componentes de procesos químicos. Mientras que los polvos H654 son utilizados sobre alabes de baja presión.

64

Cada grupo fue colocado en un soporte, para poder recubrir en una sola operación cada condición, utilizando una pistola Howard Taffa JP-5000, acoplada a un sistema de movimiento controlado. La proyección de los polvos se realizó sobre la cara frontal de las muestras, utilizando los parámetros de proyección presentados en la Tabla 2.4.

Empresa Termacoat C.A.				
Recubrimiento	N°Pases	Rugosidad Substrato		
		1	2	
NiCrSiFeBC	5	A-11	A-21	
	10	A-12	A-22	
	15	A-13	A-23	
	20	A-14	A-24	
WC- Co	5	B-11	B-21	
	10	B-12	B-22	
	15	B-13	B-23	

Tabla 2.2.	Nomenclatura de las muestras.

Tabla 2.3 Com	posición q	uímica de lo	s polvos	(manual c	le la empi	resa)
Nombre comercial	Boro	Carbono	Cromo	Silicio	Hierro	Níquel
ALLOY H 275 (base Ni)	2,8%	0,75%	15,9%	4,5%	3,35%	Balance
	WC	Cobalto	Cromo			
Caboflam H654 (WC-Co	86%	10%	4%			

Fluj	o de gases (l/min)	Ángulo de	Distancia de proyección	Velocidad de Alimentación
O <sub>2</sub>	Kerosén	proyection	(mm)	(g/min)
35	10	90	300	40

 Tabla 2.4.
 Parámetros del proceso de Termorrociado por HVOF.

# 2.4 Ensayos

# 2.4.1. Medición de rugosidad

Se realizó la medición de la rugosidad promedio (Ra) de las muestras antes de recubrir, utilizando un Perfilómetro de interferometría óptica, marca Zygo, modelo New View 200 (Figura 2.2). Se realizaron cinco mediciones de rugosidad (Ra) en 10 muestras. Además, se obtuvieron imágenes en tres dimensiones de la topografía de las muestras bajo estudio.



**Figura. 2.2.** Perfilómetro de interferometría óptica marca Zigo, modelo New View 200.

# 2.4.2. Caracterización morfología de los polvos

La morfología de los polvos, fue estudiada con un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca PHILIPS, modelo XL30 equipado con un analizador químico por espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (EDX). Se utilizó el modo de imagen de electrones secundarios (ES). También se caracterizó la sección transversal de los polvos, por esta técnica, para ello los polvos fueron embutidos en frió en una resina y luego preparados metalográficamente.

# 2.4.3 Medición de espesor del recubrimiento

Se realizaron cortes transversales a las probetas recubiertas en una cortadora de disco de diamante marca LECO modelo VC-50, las cuales se colocaron en la mordaza y posicionaron de tal manera que la cuchilla de diamante entrara por el recubrimiento, asegurando de esta forma que el recubrimiento se coloca en compresión y reduciendo de esta manera el daño debido al corte, como lo muestra el esquema de la Figura 2.3. Posteriormente, las muestras se desbastaron y pulieron con la en secuencia sugerida por el manual de Struers [STRUERS, 2008]. Finalmente se midió el espesor a lo largo de las probetas, con un analizador de imágenes marca LECO, modelo 500 acoplado a un microscopio óptico.



Figura 2.3. Esquema de corte de las muestras recubiertas.

# 2.4.4. Caracterización morfológica de los recubrimientos

#### Microscopia óptica:

En las muestras empleadas para medir el espesor por microscopía óptica, también se utilizaron para el estudio la microestructura del recubrimiento, la porosidad y la intercara del sistema, a través de la técnica de análisis de imagen. La porosidad abierta de los recubrimientos, en sección transversal, se determinó de acuerdo a la metodología descrita por GIL *et al.*, 1999. Obteniendo información cuantitativa de la porosidad del recubrimiento. Se realizaron barridos en 10 campos a un aumento de 100X.

#### Microscopia electrónica:

Se caracterizó microestructuralmente la sección transversal de los recubrimientos de este estudio en un microscopio electrónico de barrido (MEB) en modo de electrones secundarios (SE) y modo de electrones retrodispersados (BSE), marca PHILIPS, modelo XL30, equipado con un analizador químico por espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (EDX).

# 2.4.5 Caracterización mecánica

### Indentaciones Knoop:

Las características geométricas del penetrador Knoop, permiten determinar si la diagonal principal sufre algún cambio dimensional importante en función de la posición de las lamellas y la carga aplicada. Se realizaron indentaciones con tres direcciones diferentes con respecto a la intercara substrato/recubrimiento: paralela, perpendicular y a 45°, como se muestra en el esque ma de la Figura 2.4. Además se utilizaron diferentes cargas en un rango de 0,2-1N.

El equipo que se utilizó fue un microdurometro, marca Leco, con una capacidad de carga de 0,1 a 10N. Se utilizaron las muestras de las condiciones A11 y A13, debido a la heterogeneidad de la microestructura del recubrimiento y su comportamiento anisotrópico, que lo hacen ideal para resaltar algún cambio en función de la microestructura.





# Perfil de dureza:

Se realizó perfil de dureza del recubrimiento de la condición A, en la sección transversal de acuerdo con el esquema de la Figura 2.5, utilizando un microdurómetro marca Leco, modelo M-400-H con un penetrador Vickers (HV). Se realizaron un mínimo de 5 series a lo largo del espesor del recubrimiento con una carga 3N. El número de indentaciones a realizar dependieron del espesor.



Figura 2.5. Esquema de la determinación del perfil de microdureza Vickres.

La técnica utilizada para determinar la adherencia es la indentación con la intercara del sistema substrato-recubrimiento. Para poder aplicarla, las muestras deben tener una preparación previa, que consiste en cortar y preparar metalográficamente su sección transversal, como se describió anteriormente para la determinación del espesor, colocadas para ello en portamuestras ajustables de acero, para garantizar que la superficie sea completamente plana, ya que las muestras no pueden ser embutidas para realizar este tipo de ensayo.

Las indentaciones se realizaron utilizando dos equipos (Figura 2.6): un durómetro, marca Wolper, y el microdurómetro marca Leco, ambos con una plataforma calibrada acoplada al sistema de soporte de la muestra, con penetradores tipo Vickers y Knoop.

La secuencia de indentaciones sobre la intercara de las muestras, se hizo con un barrido de cargas de 0,2 a 5 N en el microdurómetro y de 10N a 100N en el durómetro, con un mínimo de 5 repeticiones por carga. La medición de las diagonales de la huella y de las grietas generadas por la indentación en la intercara, se realizaron de acuerdo con los esquemas de las Figuras 2.7a-b con la ayuda del microscopio óptico adaptado al analizador de imágenes.



**Figura 2.6.** Equipos para realizar las indentaciones en al intercara: a) durómetro, marca Wolper y b) microdurómetro, marca Leco.





- 1/2 dr=semidiagonal en el recubrimiento,
- semidiagonal en la intercara (Vickers). a=
- grietas en el recubrimiento aj=
- Cs= grietas secundarias
- **|**= grietas en la intercara.
- C= grieta en la intercara desde la semidiagonal (a+I)

- b= semidiagonal en la intercara (Knoop)
- aj= grietas en el recubrimiento
- Cs= grietas secundarias
- I= grietas en la intercara.
- C= grieta en la intercara desde la semidiagonal (b+l)
- Figura. 2.7. Esquema de la huella dejada y las grietas generadas por el penetrador: a) Vickers y b) Knoop.

# 2.5.1 Cálculo del punto crítico

El punto crítico ( $P_C$ ,  $a_C$ ), como se describió en el Capitulo I, es el punto por debajo del cual no debe haber grietas en la intercara. Para hallar este punto se siguió la siguiente metodología planteada por CHICOT *et al.* (1996):

- Graficar en coordenadas bi-logarítmicas la semidiagonal a (en μm) vs P (en N), esta representación grafica se interpreta como dureza aparente (H<sub>ap</sub>).
- Graficar en coordenadas bi-logarítmicas la semidiagonal C versus la P (en N), como se muestra en la Figura 2.8.

Se utilizó una herramienta estadística de regresión lineal para determinar los coeficientes de ambas curvas y a través de un sistema de ecuaciones conseguir el punto de intersección de ambas curvas. Este punto corresponde al punto crítico, descrito en el fundamento teórico.



Logaritmo de la carga aplicada (P)

Figura 2.8. Representación gráfica del punto crítico.
### 2.5.2. Cálculo de tenacidad aparente de fractura en la intercara

Una vez obtenido el punto crítico para cada condición, se aplica el modelo planteado por CHICOT Y LESAGE (1996), para determinar la tenacidad de fractura en la intercara, Kc, usando la ecuación 24 donde la relación  $\left(\frac{E}{H}\right)_I$  depende de cada tipo de recubrimiento. En la tabla 2.5, se presenta la relación para cada uno de los recubrimientos utilizados.

Tabla 2.5. Parámetros para calcular la tenacidad de fractura.

	<b>E</b> [GPa]	<b>H</b> [GPa]	Referencia
Substrato	210	1,3	[DAVIS, 1996]
Recubrimiento Base Ni (A)	174	6,4	[SANTANA et al., 2006]
Recubrimiento WC-Co (B)	274	11,3	[SANTANA et al., 2008]

### 2.6. Tratamiento térmico

En este estudio el tratamiento térmico posterior a la deposición, se realizó para relajar los esfuerzos residuales en el recubrimiento, y solo se aplicó en el recubrimiento base níquel, ya que solo a este tipo de recubrimiento se puede realizar el tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas. El tratamiento se llevó a cabo en un horno de inducción con atmósfera controlada. Se inyectó un flujo de argón de 1 l/min a presión atmosférica. El tratamiento fue realizado en tres etapas, con una razón de 134 C/h: a) precalentami ento de la muestra hasta 200°C b) calentamiento a 400 C y c) calentamiento a 600 C por 30 min. En la Figura 2.9 se presenta la curva de calentamiento correspondiente.



**Figura 2.9**. Representación gráfica del tratamiento térmico realizado a las muestras recubiertas de la condición A.

A continuación en este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, mecánica y de los ensayos de indentación realizados a los dos sistemas recubrimiento /substrato bajo estudio.

### 3.1. Rugosidad del Substrato

Los valores obtenidos de la rugosidad promedio **Ra** del substrato, después de ser preparados mecánicamente con arena, es de  $5,07\pm0,56$  µm, correspondiente a el grano #20, y  $8,36\pm0,55$  µm para el grano #40. En las Figuras 3.1 a-b, se muestran los perfiles en 3D de las dos superficies estudiadas, y en las Figuras 3.1 c-d se pueden observar las fotomicrografías de la sección transversal de las muestras donde se evidencia como cambia la intercara para cada condición.

# **3.2 Polvos**

La morfología de los polvos base Ni y WC-10%Co-Cr, utilizados para realizar los recubrimientos, se presenta en las Figuras 3.2 a-d. Los polvos de base Ni tienen una morfología tipo esférica con estructura dendrítica y una distribución de tamaño con diámetros comprendidos entre 18 y 58 µm, de acuerdo con GUILEMANY *et al.* (1998) estas son la características de los polvos obtenidos mediante procesos de fusión y posterior atomización.

El diámetro nominal de los polvos WC-10%Co-4%Cr es de 50  $\pm$  15 µm, mientras que su morfología es característica de una fabricación por mezcla mecánica, fusión y posterior reducción de tamaño por molienda [CHO *et al.,* 2008].



Figura 3.1. Perfil topográfico del substrato condición: a) A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> (Ra=5,07); b) A<sub>2</sub> y B<sub>2</sub> (Ra=8,36). Sección transversal de los recubrimientos condición: c) A<sub>1</sub> (MO) y B<sub>1</sub> (MEB); d) A<sub>2</sub> (MO) y B<sub>2</sub> (MO).



Figura 3.2. Fotomicrografía por MEB de los polvos utilizados para realizar los recubrimientos: a) base Ni (condición A); b) detalle de la sección transversal de los polvos base Ni; c) WC-Co (condición B); d) detalle de la sección transversal de los polvos de WC-Co.

# 3.3 Caracterización de los recubrimientos

## 3.3.1. Microestructura

### Recubrimiento base Ni (condición A).

La Figura 3.3 corresponde a fotomicrografías obtenidas por MEB en modo de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento base Ni. Se aprecia una microestructura densa con un porcentaje de porosidad en la sección transversal de 0,32 ± 0,16 %, estos valores coinciden con lo reportado por LA BARBERA *et al.* (2008), para este tipo de recubrimiento. La Figura 3.3b muestra un detalle del recubrimiento de la Figura 3.3a, en donde se observa una microestructura lamellar típica de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica, que consisten en la elongación de las lamellas paralelas a la intercara, también se puede observar la presencia de partículas no fundidas, poros y fases de diferentes tonalidades. De acuerdo a LA BARBERA *et al.* (2008), en el recubrimiento se encuentran regiones principalmente ricas en Ni y Cr (Ver **0** en la Figura 3.3b); mientras que la regiones claras (ver **0**) contienen principalmente Co y pequeñas cantidades de Cr; también se nota la presencia de una fase oscura (ver **0**) con un tamaño de 1–2 µm, posiblemente compuesta por óxidos.



Figura 3.3. a) Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento obtenida por MEB en modo de electrones retrodispersados, b) Detalle de la microestructura del recubrimiento.

# Recubrimiento WCo-12%C (Condición B).

En la Figura 3.4 se presentan fotomicrografías por MEB en modo de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento, observándose una compleja microestructura desde el punto de vista de las fases presentes, ya que las fases que aparecen en el recubrimiento no necesariamente están en los polvos. Varios investigadores reportan comúnmente fases como WC, W<sub>2</sub>C, W y una fase base, además pueden aparecer otras fases como  $W_2(C,O)$ ,  $Co_3W_3C$  y  $Co_6W_6C$ [STEWARD et al., 2000, GUILEMANY, 2005, YANG et al, 2003]. En un estudio a mayor aumento (Figura 3.4b), de este tipo de microstructura, se pueden notar pequeños orificios identificados como porosidad, además de la presencia de granos equiaxiales de WC, de diversos tamaños, que se encuentran dispersos y embebidos en la matriz de cobalto. La composición heterogénea de este recubrimiento se debe tanto a la disolución que sufre el WC durante la deposición por termorociado, como al enfriamiento rápido cuando las partículas impactan el substrato. Este recubrimiento exhibe una microestructura densa con un valor de porosidad de en la sección transversal de 0,30± 0,05 % el cual es muy cercano al reportado por SANTANA et al. 2008 para este tipo de recubrimiento.



Figura 3.4. a) Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento obtenida por MEB en modo retrodispersado, b) Detalle de la microestructura del recubrimiento.

#### 3.3.2 Espesor

Los valores del espesor para cada condición se presentan en la Tabla 3.1. Debido a las condiciones del proceso de deposición es muy difícil obtener un espesor uniforme, en general para aplicaciones industriales a estos recubrimientos se les realiza rectificado mecánico.

Recubrimiento A	Espesor (μm)	Recubrimiento B	Espesor (μm)
A <sub>11</sub> - A <sub>21</sub>	100 ± 30	B <sub>11</sub> - B <sub>21</sub>	105 ± 20
A <sub>12</sub> - A <sub>22</sub>	$200 \pm 60$	B <sub>12</sub> - B <sub>23</sub>	210±10
A <sub>13</sub> - A <sub>23</sub>	300 ± 40	B <sub>13</sub> - B <sub>23</sub>	330 ± 30
A <sub>14</sub> - A <sub>24</sub>	460 ± 20		

**Tabla 3.1.**Espesores de los recubrimientos de las condiciones A y B.

### 3.3.3. Dureza

#### Perfil de dureza

En la Tabla 3.2 se muestran los datos del perfil de dureza ( $HV_{300}$ ) a lo largo de la sección transversal de los recubrimientos estudiados. En el recubrimiento base Ni (condición A) el valor promedio fue de 6,24±0,70 GPa, y el comportamiento de los datos se puede observar en la Figura 3.5a, en donde se evidencian fluctuaciones significativas con valores de desviación estándar considerables, esto se debe a lo complejo de la microestructura, como se describió en la sección anterior.

Para el recubrimiento condición B (WC-12% Co) el valor promedio de la dureza  $HV_{300}$  fue de 10,63 ± 2,51 GPa. En la Figura 3.5b se evidencia una alta dispersión de los datos, esto se debe a la porosidad, los diferentes tipos de fases y los errores experimentales de la medición de la diagonal. Es importante resaltar que la dureza del substrato es mayor a la reportada por la bibliografía [DAVIS, 1996], sobre todo en la región cercana a la intercara, esto asociado al efecto de la preparación mecánica, que ocasiona endurecimiento por deformación del substrato.

			Distancia (um)	Hv (GPa)
			0	5,83±0,52
			65	5,38±0,04
~			134	6,62±0,17
ión A		Recubrimiento	180	6,62±1,18
ondic			240	7,25±1,16
Ni (c			273	5,76±0,42
oase	Recubrimiento base N		300	3,72±1,14
ento l			360	2,62±0,11
brimie			420	2,33±0,07
Recu		Substrato	480	2,24±0,01
		Oubsitato	540	2,24±0,09
			660	2,24±0,07
			720	2,22±0,04
			0	11,41±3,25
			60	13,75±2,52
SCo		Recubrimiento	120	12,82±1,66
-12%	<b>3</b>	reoublimento	180	7,03±0,64
o WC	ción I		240	9,77±1,57
mient	condi		300	8,99±2,61
cubri	J		360	3,91±2,97
Re			420	2,63±0,16
		Substrato	480	2,41±0,14
			540	2,22±0,21
			660	2,22±0,08



**Figura 3.5**. Perfil de dureza HV<sub>300</sub> en la sección transversal: a) Recubrimiento base Ni (condición A) y b) Recubrimiento WC-12%Co (condición B).

#### Efecto de la dirección del indentador

Basados en la propuesta de LEIGH *et al.* (1997) de utilizar penetradores tipo Knoop para caracterizar mecánicamente recubrimientos obtenidos por proyección térmica que exhiben anisotropía elástica, se consideró interesante estudiar la diferencia en los valores de HK del recubrimiento, variando la dirección en que se colocaba la diagonal mayor del penetrador tipo Knoop, con respecto a la intercara del sistema substrato/recubrimiento. Los resultados obtención se presentan en la Tabla 3.3. En la Figura 3.6 se muestra la representación gráfica de HK en función de la carga, donde se nota que HK disminuye con el aumento de la carga, y los valores de cada serie tienen una tendencia similar.

Tabla	3.3.	Resultados	de	la	dureza	ΗK	а	diferentes	ángulos	de	inclinación	con
		respecto a l	a in	tero	cara.							

Carga (N)	HK (GPa) 90⁰	HK (GPa) 0º	HK (GPa) 45º
10,00	$5{,}63\pm0{,}46$	5,68 ± 0,95	6,22 ±0,62
5,00	$5,\!88\pm0,\!28$	6,07 ± 0,27	5,60 ±1,12
3,00	$5,\!77\pm0,\!52$	6,01 ± 0,50	$6{,}62\pm0{,}42$
2,00	$6{,}98\pm0{,}30$	$\textbf{6,25} \pm \textbf{0,17}$	$\textbf{5,8} \pm \textbf{0,53}$
1,00	7,25 ± 1,00	$7,\!34\pm0,\!22$	$7,\!29\pm0,\!97$
0,50	8,14 ± 1,00	8,08 ±1,92	6,88 ± 0,10
0,25	8,25 ± 0,18	8,17 ± 1,32	$7,75 \pm 0,94$
0,10	$8,\!39\pm0,\!66$	$11,5\pm0,59$	9,50 ± 1,36



Figura 3.6. Representación gráfica de la HK del recubrimiento condición A en función de la carga.

De la Figura 3.6, se aprecia una banda de dispersión entre 5,5 y 7 GPa, siendo este intervalo de valores consistente con el encontrado en el perfil de dureza en profundidad (HV). Se observa que a las cargas mayores aumenta la dispersión, esto debido a que el penetrador puede caer sobre diferentes fases, partículas no fundidas o poros, haciendo estas medidas más susceptibles a los efectos de la microestructura. Se puede destacar que la mayor diferencia de HK es por debajo de 0,5 N.

### 3.3.4 Dureza Aparente

A continuación se presentan en las Tablas 3.4 y 3.5 los valores correspondientes a la longitud de la semidiagonal en la intercara **a**, las grietas generadas en la intercara **C** y la sumatoria de las grietas en el recubrimiento **Cs**, producidas durante el ciclo de carga del penetrador Vickers, en la intercara del sistema substrato/recubrimiento, para el recubrimiento de base Ni. Es importante acotar que en el caso de las muestras  $A_{11}$  y  $A_{21}$ , los valores por encima de 30N no se consideraron, ya que la sección de la huella (**dr**)

correspondiente al recubrimiento, superaba el 50% del espesor del mismo, provocando grietas desproporcionadas en dimensión, tal como se muestra en la Figura 3.7.



**Figura 3.7**. Fotomicrografía de una huella en la condición  $A_{21}$  para una carga de 100N.

P(N)		0,25	,		0,	5			1,0			:	2,0				3,0			5,0	
	а	С	Cs	а	0	; C	s a	а	С	Cs	а		С	Cs	а		С	Cs	а	С	Cs
Condición											(μm)										
A <sub>11</sub>	6,84	-	-	8,3	8 -		- 10,	69	22,42	-	13,8	31 2	5,24	7,51	17,9	93 2	7,48	4,00	22,16	30,98	3 1,38
A <sub>12</sub>	5,13	-	-	7,3	1 -		- 10	,70	22,43	-	13,	80 2	5,24	-	18,3	32 2	7,87	-	23,33	30,15	5 17,87
A <sub>13</sub>	5,65	-	-	7,5	0 -		- 10	,10	21,90	-	12,	20 2	0,10	•	18,0	00 2	5,00	-	23,00	30,00	) 16,87
A <sub>14</sub>	6,50	-	-	7,9	0 -		- 9,	62	20,00	4,54	12,	77 1	9,39	4,80	18,	57 2	4,43	11,25	22,69	28,51	5,90
Promedio	6,03			7,7	7		10	,28	21,69		13,	15 2	2,49		18,2	21 2	6,20		22,80	29,91	1 10,43
Desviación	0,78			0,4	7		0,	52	1,15		0,8	80 :	3,19		0,3	0 1	,73		0,50	0,90	8,14
	P(N	)		10			20				30	-			50			10	00		
			а	С	Cs	а	с	Cs	a	I	С	Cs	а		с	Cs	а	C	>	Cs	
											(µm)										
	A <sub>11</sub>		33,75	89,58	3,50	50,00	147,00	26,0	0 61,	67	260,00	51,67	-		-	-	-		-	-	
	A <sub>12</sub>		37,58	47,58	23,00	49,48	79,48	10,3	30 59,	63	102,96	0,00	78,	17 1:	50,71	1,70	112,55	344	,94 5	0,00	
	A <sub>13</sub>		31,67	45,00	13,33	48,75	88,75	11,6	62,	08	128,96	12,50	83,	75 2	10,42	3,33	113,75	456	,25 1	0,00	
	A <sub>14</sub>		32,38	51,13	11,25	48,57	102,50	5,0	0 59,	38	160,63	39,25	79,:	38 2:	21,88	36,25	110,00	288	,33 5	0,00	
	Prome	dio	33,85	58,32	12,77	49,2	104,43	13,2	.4 60,	69	163,14	25,86	80,4	43 19	94,34	13,76	112,10	363	,17 3	6,67	
	Desvia	ción	2,64	20,99	8,03	0,66	29,91	8,9	8 1,:	38	68,75	23,75	2,9	4 3	8,21	19,49	1,92	85,	43 2	3,09	

**Tabla 3.4.** Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara C y las grietassecundarias Cs, utilizando un penetrador tipo Vickers, Condición A1.

Tabla	3.5.	Medidas	de	la	semidiagona	al	a,	las	grietas	en	la	intercara	С	у	las	grietas
		secunda	irias	Cs	s, utilizando p	ber	netra	ador	tipo Vicł	ker,	Со	ndición A2	2.			

P(N)	0,	25			0,5			1,0			2,0			3,0			5,0	
	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs
Condición										(μm)								
A <sub>21</sub>	5,10			8,00			10,40	18,00		14,00	24,00		18,20	25,20		23,10	38,00	10,00
A <sub>22</sub>	5,13			7,31			10,70	22,43		13,81	25,24		18,32	27,87		23,33	42,15	9,06
A <sub>23</sub>	5,05			6,89			10,00	16,14		15,00	23,51		17,25	30,51		23,00	37,00	3,61
A <sub>24</sub>	5,15			9,00			10,33	16,95		15,00	22,00		18,50	23,65		23,00	28,97	3,37
Promedio	5,11			7,80			10,36	18,38		14,45	23,69		18,07	26,81		23,11	36,53	6,51
Desviación	0,04			0,92			0,29	2,81		0,64	1,34		0,56	3,02		0,16	5,51	3,51

P(N)		10			20			30			50			100	
	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs
		(μm)													
A <sub>21</sub>	34,17	98,33	55,00	53,13	196,88	76,66	66,88	254,38	41,25	-	-	-	-	-	-
A <sub>22</sub>	31,25	36,25	36,17	50,00	85,83	50,00	61,67	130,00	40,00	83,75	182,92	48,50	125,00	387,50	0,00
A <sub>23</sub>	28,00	46,33	17,33	49,48	80,90	27,00	58,50	121,00	55,00	78,75	181,88	36,26	110,38	332,50	0,00
A <sub>24</sub>	30,00	53,33	10,00	50,83	90,83	0,00	63,75	121,25	0,00	85,00	149,50	0,00	132,50	263,33	0,00
Promedio	30,86	58,56	29,63	50,86	113,61	38,42	62,70	156,66	34,06	82,50	171,43	12,09	122,63	327,78	0,00
Desviación	2,58	27,4	20,2	1,61	55,66	32,68	3,53	65,28	23,70	3,31	19,00	20,93	11,25	62,21	0

De acuerdo con lo descrito en el desarrollo teórico, se debe definir un valor de dureza aparente HV<sub>ap</sub>, que debe ser el mismo para todas las condiciones **A**. Siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo II, se obtuvieron los coeficientes ( $\alpha$  y  $\beta$ ) de la siguiente ecuación Ln (a)=  $\alpha$  + $\beta$  Ln (P) para la tendencia lineal que mejor se ajusta a los datos, como se presenta en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de lascondiciones A1 y A2

Condición	Parámetro	Valor	Error	Correlación (R)
٨	α	2,38	0,03	0.00
A <sub>1</sub>	β	0,50	0,01	0,99
٨	α	2,34	0,02	0.00
A <sub>2</sub>	β	0,52	0,01	0,99

A partir de la proximidad de los coeficientes de la Tabla 3.6 se puede definir una sola ecuación para la representación de la dureza aparente para el recubrimiento base Ni:

Esta ecuación se puede expresar como:

 $a=10,6 P^{\frac{1}{2}}$ (29) de donde :  $P=8,9x10^{-3} a^{2}$ (30)

Si consideramos la ecuación de dureza HV [ASTM E92-82, revisado 2003]

$$HV = 1854, 4\frac{P}{d^2}$$
(31)

y sustituyendo el valor de P por la expresión (30) y d por 2a se obtiene

$$HV = 1854, 4\frac{8,9x10^{-3}a^2}{4a^2} = 4,13 \quad GPa$$

Este valor representa la HV<sub>ap</sub> en la intercara del sistema substrato/recubrimiento para las dos condiciones de rugosidad estudiadas como se presenta en la Figura 3.8.

En la Figura 3.9 a-b se observa la representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas obtenidas **C** en función de la carga de indentación **P** para la condición  $A_1$  y  $A_2$ . Se observa que los valores de **C** en el intervalo de carga entre 0,25 y 5 N (realizadas con el

microdurómetro) no varían significativamente con respecto a la carga, de manera que es muy difícil poder aplicar a estos datos el modelo utilizado en este estudio. Esta diferencia se explica en parte por el tiempo de aplicación de la carga, aunado a las características anisotrópicas microestructurales del recubrimiento, que dispersan demasiado los resultados, mientras que a mayores longitudes de la diagonal es posible obtener un valor más representativo. De manera que para la determinación del punto crítico se van a considerar solamente los datos obtenidos con el macrodurómetro.



**Figura 3.8.** Representación bi-logarítmica de la longitud de la semidiagonal **a** en función de la carga de indentación.



Figura 3.9. Representación bi-logarítmica de la longitud de la grieta en la intercaraC en función de la carga de indentación: a) Condición A<sub>1</sub> y b) condición A<sub>2</sub>.

### 3.3.5. Tenacidad aparente en la intercara

Para determinar  $K_{ca}$  se utilizó la ecuación 24 y, fue necesario calcular el punto crítico con la metodología descrita en el Capitulo II. En la Figura 31a-b se observa la

representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas **C** en función de la carga de indentación **P** para la condición  $A_1$  y  $A_2$ . Estos valores fueron procesados por análisis de regresión lineal y se obtuvieron los coeficientes de las ecuaciones para cada condición, como se presentan en la Tabla 3.7. El punto crítico corresponde al punto donde el valor de **C** es igual a la semidiagonal **a** para una carga determinada, entonces el punto de intersección de estas gráficas con la ecuación de la dureza aparente representa el punto crítico. Los resultados de los sistemas de ecuaciones correspondientes a cada condición, los puntos críticos (Pc, ac) se presentan en la Tabla 3.8.

**Tabla 3.7.** Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C y P de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>

Condición	е	α	error	β	error	Correlación
	A <sub>11</sub>	2,29	0,54	0,94	0,18	0,98
Δ.	A <sub>12</sub>	1,70	0,20	0,89	0,05	0,99
Λ1	A <sub>13</sub>	1,99	0,17	0,87	0,05	0,99
	A <sub>14</sub>	1,49	0,07	1,00	0,02	0,99
	A <sub>21</sub>	1,75	0,01	0,92	0,04	0,99
Δa	A <sub>22</sub>	1,47	0,04	0,97	0,15	0,99
R <sub>2</sub>	A <sub>23</sub>	1,60	0,08	0,90	0,28	0,98
	A <sub>24</sub>	2,47	0,04	0,67	0,13	0,99

Condición	Pc (N)	ac (μm)	Kca (MPa.m <sup>1/2</sup> )
A <sub>11</sub>	1,20	11,50	5,19
A <sub>12</sub>	5,90	26,30	6,22
A <sub>13</sub>	5,70	25,80	6,85
A <sub>14</sub>	2,80	17,90	6,22
A <sub>21</sub>	4,40	22,70	6,34
A <sub>22</sub>	6,90	28,50	7,06
A <sub>23</sub>	7,00	28,70	7,09
A <sub>24</sub>	0,50	7,40	3,87



Ln P, P en N

b) Condición A<sub>2</sub>



**Figura 3.10.** Representación bilogarítmica de la longitud de las grietas **C** en función de la carga de indentación **P** para la condición a) A<sub>1</sub> y b) A<sub>2</sub>.

### 3.3.6 Pseudo Tenacidad aparente en la intercara K'ca

Durante los ensayos de indentación, se observó la formación de grietas secundarias **Cs**, alrededor de la huella dejada por el penetrador, luego de culminado el ciclo de carga, como se puede ver en la Figura 3.11. El ensayo de indentación revela que las grietas secundarias exhiben una propagación anisotrópica, ya que las grietas crecen preferencialmente en la dirección paralela a la intercara. Esto se debe a la naturaleza alargada de los "splats" y al estado de esfuerzos residuales presentes, tal como fue reportado por LÓPEZ CANTERA y MELLOR, (1998). Esto puede dar información sobre la tenacidad de fractura del recubrimiento, por esta razón se recalculó el valor de Kca sustituyendo C con el valor de las grietas totales (C'), obteniendo K'ca.

El valor de **C**' se obtiene al sumar las magnitudes de cada una de las grietas **Cs**, alrededor de la huella (Tablas 3.3 y 3.4.) y sumarle **C**. Siguiendo el procedimiento planteado en el punto 3.2.5, se representó en coordenadas bilogarítmicas **C**' en función de la carga aplicada, como lo muestra la Figura 3.12. Los nuevos coeficientes de la ecuación se muestran el la Tabla 3.9.



**Figura 3.11.** Fotomicrografía de una huella Vickers, en la condición A<sub>23</sub> con una carga de 10N, por MO en modo de campo oscuro.

#### Condición A<sub>1</sub>



Condición A<sub>2</sub>



**Figura 3.12.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**' (C+Cs) en función de la carga para la condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2.</sub>

Los valores del punto crítico modificado ( $P_c$ ', $a_c$ ') y la tenacidad de fractura aparente en la intercara modificada **K**'<sub>ca</sub>, para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> se indican en la Tabla 3.10.

Condición	е	α'	error	β'	error	Correlación (R)
	A <sub>11</sub>	2,02	0,14	1,08	0,42	0,99
A <sub>1</sub>	A <sub>12</sub>	2,38	0,15	0,73	0,51	0,94
	A <sub>13</sub>	1,97	0,04	0,89	0,16	0,99
	A <sub>14</sub>	2,49	0,11	0,76	0,38	0,97
	A <sub>21</sub>	2,89	1,26	0,74	0,36	0,90
A <sub>2</sub>	A <sub>22</sub>	2,23	0,44	0,73	0,10	0,97
	A <sub>23</sub>	1,88	0,41	0,81	0,10	0,98
	A <sub>24</sub>	2,47	0,04	0,67	0,13	0,99

**Tabla 3.9.** Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C' y P de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Condición	е	P'c(N)	a'c(μm)	K'ca (MPa.m <sup>1/2</sup> )
A <sub>1</sub>	A <sub>11</sub>	11,00	35,40	5,13
	A <sub>12</sub>	10,80	35,90	4,37
	A <sub>13</sub>	11,30	36,70	5,76
	A <sub>14</sub>	3,40	20,00	4,05
	A <sub>21</sub>	0,10	3,30	2,65
	A <sub>22</sub>	1,18	14,30	5,18
A <sub>2</sub>	A <sub>23</sub>	5,00	24,00	6,55
	A <sub>24</sub>	0,50	7,40	3,87

# 3.3.7 Punto crítico con penetrador Knoop.

Con el objetivo de evaluar el efecto de la geometría del indentador sobre la determinación del punto crítico, se realizaron indentaciones en la intercara del sistema substrato/recubrimiento con un penetrador tipo Knoop, en el mismo intervalo

de cargas usado para las indentaciones con el penetrador Vickers, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Medidas de la semidiagonal a, las grietas en la intercara	<b>с</b> у	las	grietas
secundarias <b>Cs</b> , utilizando indentador tipo Knoop.			

	Condición A1 (µm)														
P(N)		10			20			30		50		100			
	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs
A <sub>11</sub>	92,52	96,61	96,81	135,06	151,66	183,46	170,21	182,80	229,80	228,67	302,01	365,01	340,97	564,41	564,41
A <sub>12</sub>	101,07	101,07	101,07	142,82	153,58	204,29	180,51	188,69	239,40	233,49	342,28	342,28	332,57	506,01	521,98
A <sub>13</sub>	110,51	110,51	129,64	151,40	176,84	227,55	181,94	202,78	244,34	226,90	316,10	405,62	332,25	525,89	562,81
A <sub>14</sub>	88,39	88,39	137,67	128,25	128,25	171,18	163,16	196,66	223,02	202,71	210,22	262,35	304,52	311,29	359,48
Promedio	98,12	99,15	116,30	139,38	152,58	196,62	173,96	192,73	234,14	222,94	292,65	343,82	327,58	476,90	502,17
Desviación	9,80	9,22	20,38	9,98	19,85	24,74	8,89	8,78	9,56	13,77	57,43	60,30	15,89	113,04	97,13

	Condición A2 (μm)														
P(N)	(N) 10 20 30 50 100														
	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs
A <sub>21</sub>	100,57	105,51	107,10	139,86	156,55	206,07	177,60	200,08	232,72	241,59	336,94	381,42	387,15	608,55	666,55
A <sub>22</sub>	96,72	100,38	100,38	135,47	136,98	176,68	166,72	174,91	224,51	217,93	228,59	280,71	302,14	338,74	399,44
A <sub>23</sub>	97,60	99,46	132,51	151,75	157,27	249,33	183,98	216,25	230,43	214,25	257,09	315,17	314,84	403,80	459,04
A <sub>24</sub>	99,15	99,15	104,34	139,56	141,44	192,29	172,71	195,52	227,51						
Promedio	98,51	101,13	111,08	141,66	148,06	206,09	175,25	196,69	228,79	224,59	274,21	325,77	334,71	450,36	508,34
Desviación	1,70	2,97	14,55	7,02	10,38	31,23	7,32	17,03	3,56	14,84	56,17	51,18	45,86	140,80	140,21

# Dureza aparente Hkap

Para determinar HK<sub>ap</sub> se realizó un procedimiento análogo al caso del penetrador Vickers. En la Tabla 3.12 se presentan los resultados obtenidos por el análisis de regresión lineal y la correlación de los datos.

Tabla	3.12.	Resultado	del	análisis	de	regresión	lineal	para	los	datos	de	las
		condiciones	s A <sub>1</sub>	y A <sub>2</sub> .								

Condición	Parámetro	Valor	Error	Correlación (R)
A <sub>1</sub>	α	3,38	0,08	0.00
	β	0,52	0,02	0,99
A <sub>2</sub>	α	3,36	0,07	0.00
	β	0,53	0,02	0,99

En vista de que los coeficientes son muy cercanos, se puede definir una sola ecuación para la representación de la dureza aparente en Knoop para el recubrimiento base Ni:

$$Ln (b) = 3,4+0,5 Ln (P)$$
 (32)

Esta ecuación se puede expresar como:

$$a = 29,1P^{\frac{1}{2}}$$
 (33)

de donde :

Si consideramos la ecuación de dureza HK

$$HK = 14292 \frac{P}{L^2}$$
(35)

y sustituyendo el valor de P por la expresión (30) y L por 2b se obtiene

$$HK = 14292 \frac{0,001L^2}{4L^2} = 3,54 \quad GPa$$

este valor representa la  $HK_{ap}$  en la intercara del sistema substrato/recubrimiento (A) para las dos condiciones de rugosidad estudiadas como se presenta en la Figura 1.13.



Figura 3.13. Representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas C realizadas con el penetrador Knoop en función de la carga de indentación P para la condición a) A<sub>1</sub> y b) A<sub>2</sub>.

#### Punto crítico

En las Figuras 3.14a-b se representan gráficamente **C** en función de **P**, en coordenadas bi-logarítmicas donde se puede notar los puntos de intersección. Por otro lado los coeficientes de las ecuaciones encontrados para cada condición, se presentan en la Tabla 3.13. Una vez resueltos los sistemas de ecuaciones en cada caso se calcularon los valores del punto crítico (Pc,ac) para cada condición como se muestra en la Tabla 3.14.



**Figura 3.14.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**' (C+Cs) en función de la carga **P**, Knoop para la condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

Tabla 3.13. Resulta	ado del aná	lisis de re	gresión linea	l para los	datos de	СуР	de las
condi	ciones A₁ y	A <sub>2</sub> .					

Condición	е	α	error	β	error	Correlación (R)						
	A <sub>11</sub>	2,42	0,24	0,77	0,06	0,99						
A <sub>1</sub>	A <sub>12</sub>	2,67	0,33	0,76	0,09	0,98						
	A <sub>13</sub>	3,13	0,14	0,67	0,04	0,99						
	A <sub>14</sub>		Coincide con la recta de HK									
	A <sub>21</sub>	2,79	0,20	0,77	0,06	0,99						
A <sub>2</sub>	A <sub>22</sub>	3,57	0,05	0,56	0,01	0,99						
	A <sub>23</sub>	3,19	0,08	0,63	0,02	0,99						
	A <sub>24</sub>		Coincide con la recta de HK									

Condición	е	Pc (N)	ac (μm)
	A <sub>11</sub>	17,9	46,3
	A <sub>12</sub>	16,6	44,6
A <sub>1</sub>	A <sub>13</sub>	4,9	23,9
	A <sub>14</sub>	-	-
	A <sub>21</sub>	9,6	33,7
	A <sub>22</sub>	0,1	2,5
A <sub>2</sub>	A <sub>23</sub>	5,0	24,2
	A <sub>24</sub>	-	-

Tabla 3.14.Valores del punto crítico para las condiciones A1 y A2.

# 3.4 Recubrimiento base WC-Co condición B.

En la tabla 3.15 se presentan los valores correspondientes a la longitud de la diagonal en la intercara **a**, las grietas generadas en la intercara **C** y en el recubrimiento **Cs**, producidas durante el ciclo de carga del penetrador Vickers, realizadas en la intercara del sistema substrato/ recubrimiento de las condición  $B_1$  y  $B_2$ . En el caso de las muestras  $B_{11}$  y  $B_{21}$  los datos de las longitudes por encima de 50N no se consideraron, ya que la sección de la huella correspondiente al recubrimiento superaba el 50% del espesor del mismo.

Tabla 3	.15.	Medidas	de	la	semidiagonal a,	las	5 Q	grietas	en	la	intercara	С	у	las	grietas
		secunda	arias	5 <b>C</b>	<b>s</b> , utilizando un p	entra	dd	or tipo V	Vick	ers	, Condició	ón E	<b>3</b> 1.		

P(N)		10			20			30			50			100	
	а	С	Cs	а	С	Cs									
		(μm)													
B <sub>11</sub>	30,00	38,00	50,00	43,75	52,50	51,00	50,00	74,71	55,00	65,00	98,90	65,00			
B <sub>12</sub>	30,00	37,00	0,00	40,00	54,30	30,00	52,00	71,83	35,00	65,90	90,88	25,00	105,00	110,00	20,00
B <sub>13</sub>	30,00	35,00	0,00	41,25	54,38	25,00	50,00	70,83	30,00	66,88	86,88	27,00	100,00	120,00	40,00
Promedio	30,00	36,67	16,67	41,67	53,75	35,33	50,67	72,12	40,00	65,94	92,22	39,00	102,50	115,00	30,00
Desviación	0,00	1,53	28,87	1,91	1,09	13,80	1,15	2,24	13,23	1,33	6,12	22,54	3,54	7,07	14,14
P(N)		10			20		30			50		100			
B <sub>21</sub>	31,25	45,00	8,60	49,17	57,50	8,33	58,13	70,63	0,00	73,75	80,63	0,00	113,13	139,38	0,00
B <sub>22</sub>	35,97	35,97	0,00	40,36	40,36	0,00	53,37	53,37	0,00	67,29	67,29	50,00	98,04	98,04	122,81
B <sub>23</sub>	30,83	50,00	12,50	41,25	50,00	12,50	51,67	61,67	11,67	68,33	75,83	50,00	99,17	107,50	25,00
Promedio	32,68	43,66	7,03	43,59	49,29	6,94	54,39	61,89	3,89	69,79	74,58	16,67	103,45	114,97	49,27
Desviación	2,85	7,11	6,40	4,85	8,59	6,36	3,35	8,63	6,74	3,47	6,76	28,87	8,41	21,66	64,90

#### 3.4.1 Dureza aparente

Para determinar  $HV_{ap}$  para el recubrimiento B se realizó un procedimiento análogo al del recubrimiento A. En la Tabla 3.16 se presentan los resultados obtenidos por el análisis de regresión lineal y la correlación de los datos.

Tabla 3.16. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de lascondiciones B1 y B2.

Condición	Parámetro	Valor	Error	Correlación (R)
B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	α	2,15	0,07	0.00
	β	0,53	0,02	0,99
	α	2,30	0,07	0.00
	β	0,53	0,02	0,99

Se puede definir una sola ecuación para la representación de la dureza aparente para el recubrimiento WC-10%Co-4%Cr:

Ln(a) = 2,2+0,5Ln(P) (36)

Siguiendo un desarrollo análogo al del recubrimiento base níquel, se obtiene la dureza aparente en la intercara:

#### $HV = 4,7 \,\mathrm{GPa}$

este valor representa la  $HV_{ap}$  en la intercara del sistema substrato/recubrimiento WC-10%Co-4%Cr para las dos condiciones de rugosidad estudiadas. La representación de la  $HV_{ap}$  se muestra en la Figura 3.14.

En esta investigación no se definieron todos los puntos críticos para las condiciones correspondientes al recubrimiento B, ya que los datos de **C** no presentan una tendencia lineal que permita conseguir el punto crítico. Esto se originó porque, en algunos casos no se observaron grietas en la intercara, como se muestra en la Figura 3.16a-b, originándose una dispersión muy alta en los datos.



Figura 3.15. Representación bi-logarítmica de la longitud de las grietas C realizadas con el penetrador Knoop en función de la carga de indentación P para la condición a) A<sub>1</sub> y b) A<sub>2</sub>.



Figura 3.16. Fotomicrografía por MO de la huella de indentación en la intercara del sistema recubriendo WC-Co/acero, donde no se aprecia grietas en la intercara, a) P=20N b) P= 30N.

# 3.4.2 Pseudo Tenacidad Aparente en la Intercara K'ca

En vista de las dificultades presentadas para determinar  $K_{ca}$  y dado que, al igual que en caso del recubrimiento base Ni, se generan grietas secundarias durante los ensayos de indentación alrededor de la huella (ver Figura 3.16), se calculó  $K'_{ca}$  como referencia. Para ello se evaluó el comportamiento de **C'** y **Cs** en función de la carga.



**Figura 3.17.** Fotomicrografía de una huella Vickers donde se observan las grietas secundarias en la Condición B<sub>23</sub> para una carga de 50N.

En las Figuras 3.17a-b se representan gráficamente los valores de C en función de P, en coordenadas bi-logarítmicas. Los coeficientes de las ecuaciones para cada condición, se presentan en la Tabla 3.17. Una vez resueltos los sistemas de ecuaciones en cada caso se calcularon los valores del punto crítico (Pc,ac) para cada condición, como se muestra en la Tabla 3.18.



Figura 3.18. Representación gráfica en coordenadas bi-logarítmica. de: a) **a+Cs** en función de P, b) **C+Cs** en función de P.

**Tabla 3.17**. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de C y P de la condición B<sub>1</sub>.

Condición	е	α	error	β	error	Correlación (R)
P	B <sub>11</sub>	2,36	0,28	0,66	0,09	0,98
В <sub>1</sub>	B <sub>12</sub>	2,37	0,45	0,56	0,13	0,93
	B <sub>13</sub>	2,17	0,32	0,62	0,09	0,97

Tabla 3.18.	Valores de P <sub>c</sub> , a <sub>c</sub>	y K <sub>ca</sub> para	la condición B <sub>1</sub>
-------------	--	------------------------	-----------------------------

Condición		P'c (N)	a'c (μm)	K' <sub>ca</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
	B <sub>11</sub>	0,4	6,3	4,07
B <sub>1</sub>	B <sub>12</sub>	0,1	2,5	4,07
	B <sub>13</sub>	1,3	12,0	5,04

#### 3.4.3 Punto crítico con penetrador Knoop.

Al recubrimiento WC-10%-4%Cr, también se le realizaron ensayos de indentaciones Knoop en la intercara, los resultados se presentan en la Tabla 3.19. Solo se presenta los resultados de la condición  $B_1$  ya que para la condición  $B_2$  no se observó la formación de grietas en la intercara, y las grietas secundarias eran imperceptibles con el microscopio óptico.

Por otra parte, se observo que los valores de **C** son iguales o muy cercanos a los de **a**, lo que indica que los valores de **I** son muy pequeños o en muchos casos nulos, de manera que su crecimiento no es sistemático.

Tabla 3.19. Medidas de la semidiagonal a, de las grietas en la intercara C y delas grietas secundarias Cs, utilizando penetrador tipo knoop.

							Condici	ón B₁							
P(N)		10			20			30			50			100	
	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs	а	С	Cs
B <sub>11</sub>	91,55	91,55	0,00	129,09	138,49	6,59	161,25	161,25	6,02	220,09	255,67	4,89			
B <sub>12</sub>	88,42	88,42	17,94	137,92	137,92	0,00	161,05	161,05	0,00	215,45	215,45	24,80	268,26	268,26	34,00
B <sub>13</sub>	94,14	94,14	0,00	131,02	131,02	0,00	153,06	153,06	0,00	263,90	263,90	40,29	359,60	359,6	0,00
Promedio	91,37	91,37	5,98	132,68	135,81	2,20	158,45	158,45	2,01	233,15	245,01	23,33	313,93	313,93	17,00
Desviación	2,86	2,86	10,36	4,64	4,16	3,80	4,67	4,67	3,48	26,73	25,93	17,75	64,59	64,59	24,04

### Dureza aparente Hkap

En la Tabla 3.20 se presentan los resultados obtenidos para los análisis de regresión lineal, para los datos de **b** en función de la carga **P**, donde se nota una buena correlación de los datos.

Tabla 3.20. Resultado del análisis de regresión lineal para los datos de la<br/>condición B1.

Condición	Parámetro	Valor	Error	Correlación (R)
D	α	3,3	0,17	0,99
D1	β	0,5	0,05	

Se puede definir una sola ecuación para la representación de la HK<sub>ap</sub> para el recubrimiento WC-10%Co-4%Cr:

$$Ln (b) = 3,3+0,5Ln (P)$$
 (38)

entonces si sustituimos el valor de P por la expresión (30) y L por 2b obtenemos

$$HK = 14229 \frac{0,001a^2}{4a^2}$$
(39)  
entonces

HK= 3,56 GPa

Como en los casos anteriores, este valor representa la  $HK_{ap}$  en la intercara del sistema substrato/recubrimiento para las dos condiciones de rugosidad estudiadas, como se presenta en la Figura 3.19.

En la Figura 3.20 se representan gráficamente los valores de **C** en función de **P**, en coordenadas bi-logarítmicas. Los coeficientes de las ecuaciones para cada condición, se presentan en la Tabla 3.21. Los valores del punto crítico (Pc, ac) para cada condición se muestran en la Tabla 3.22; sin embargo, la condición  $B_{12}$  exhibe un comportamiento que no permite determinar el punto crítico.



**Figura 3.19.** Representación de la dureza aparente  $H_K$  para el recubrimiento  $B_1$ .



**Figura 3.20.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C** en función de la carga **P** para la condiciones B<sub>1</sub>.

**Tabla 3.21.** Valores de los coeficientes de las ecuaciones para la condición B1, conpenetrador Knoop.

Condición	е	α	error	β	error	Correlación (R)
5	B <sub>11</sub>	3,09	0,21	0,61	0,07	0,99
В <sub>1</sub>	B <sub>12</sub>	3,43	0,13	0,48	0,04	0,99
	B <sub>13</sub>	3,09	0,21	0,61	0,06	0,98

# **Tabla 3.22.**Valores de Pc, ac para las condiciones B1, con penetrador Knoop.

Condición		Pc (N)	ac (μm)
	B <sub>11</sub>	6,75	28,15
B <sub>1</sub>	B <sub>12</sub>	-	-
	B <sub>13</sub>	6,75	28,15

### Efecto de las grietas secundarias

En las Figuras 3.21 se representan gráficamente los valores de C' en función de P, en coordenadas bi-logarítmica. Los coeficientes de las ecuaciones para cada condición, se presentan en la Tabla 3.23. Una vez resueltos los sistemas de ecuaciones en cada caso se calcularon los valores del punto crítico (Pc, ac) para cada condición, como se muestra en la Tabla 3.24. Se nota que conservan la misma tendencia como en el caso anterior.



**Figura 3.21.** Representación bi-logarítmica de la longitud **C**' en función de la carga **P** para la condiciones B<sub>1</sub>, en Knoop.

Tabla 3.23.	Valores de los	coeficientes	de las	ecuaciones	para la	condición	Β <sub>1</sub> ,	con
	indentador Kr	noop para la d	correcci	ón con griet	as secu	ndarias.		

Condición	е	α	error	β	error	Correlación (R)
B <sub>1</sub>	B <sub>11</sub>	3,07	0,18	0,63	0,06	0,99
	B <sub>12</sub>	3,54	0,14	0,47	0,04	0,98
	B <sub>13</sub>	3,04	0,33	0,63	0,09	0,97

**Tabla 3.24**. Valores de P'<sub>c</sub>, y a'<sub>c</sub> para las condiciones B<sub>1</sub>, con la corrección de grietas secundarias en Knoop.

Condición		P'c(N)	a'c(μm)
	B <sub>11</sub>	5,9	26,2
B <sub>1</sub>	B <sub>12</sub>	-	-
	B <sub>13</sub>	7,4	29,5

# 3.5. Tratamiento térmico.

En la Figura 3.22 se representan gráficamente los valores de **a** en función de **P**, en coordenadas bi-logarítmicas en las muestra de la condición  $A_{24}$  después del tratamiento térmico. Los coeficientes de la ecuación para la condición  $A_{24}$ , se presentan en la Tabla 3.25.



Figura 3.22. Representación de la dureza aparente HV para el recubrimiento A<sub>1</sub>.

Tabla 3.25.Valores de los coeficientes de las ecuaciones para la condición A2 con<br/>indentador Knoop para la corrección con grietas secundarias.

Condición	α	error	β	error	Correlación (R)
A <sub>2</sub>	2,18	0,33	0,71	0,09	0,97

# Capítulo IV: Discusión

Este capítulo constituye el núcleo central de la investigación, donde los resultados de los ensayos de indentación en la intercara se van analizar e interpretar en función de la microestructura encontrada para cada condición encontrada, los esfuerzo residuales en el recubrimiento reportados en la literatura y las características mecánicas de los mismos.

En vista de que la adherencia entre el substrato y el recubrimiento, además de la cohesión entre las partículas está relacionada en parte con la microestructura del mismo, este factor será tomado en cuenta para poder entender la variación de la tenacidad de fractura aparente en la intercara. Del capítulo anterior la microestructura encontrada ha sido ampliamente reportada en la literatura [LA BARBERA *et al.* 2008, SANTANA *et al.* 2008, AK et *al.* 2003, DENT *et al.* 2001, DENT *et al.* 2000], y se puede destacar que el recubrimiento de condición A exhibe una típica estructura lamellar, y el recubrimiento condición B muestra una microestructura correspondiente a un recubrimiento cerámico. De manera tal, se puede utilizar los resultados de diferentes investigadores que hayan caracterizado alecciones y cerámicos similares para comparar los obtenidos en esta investigación.

La caracterización mecánica, juega un papel importante en la discusión de dichos resultados. Con respecto a los valores de dureza  $HV_{0,3}$  para ambos recubrimientos son similares a los que se encuentran en la literatura, además es importante resaltar que el valor de dureza del recubrimiento condición B supera aproximadamente el 40% el del recubrimiento condición A.

La discusión e interpretación de los resultados se va a realizar primero evaluando las variables que afectan la Kca, por cada recubrimiento y finalmente se van a comparas entre sí.
#### 4.1 Dureza Aparente en la Intercara

La determinación de la dureza aparente de la intercara del sistema substrato/recubrimiento, es una de las bases para la aplicación del modelo utilizado. Dado que en la investigación se utilizaron dos tipos de penetradores, se calcularon  $HV_{ap}$  y  $HK_{ap}$ , los valores obtenidos de  $HK_{ap}$  fueron menores que los  $HV_{ap}$ . En diversas investigaciones, varios investigadores han planteado realizar una corrección en el valor de HK [SAHA y NIX, 2001, SAHA y NIX, 2002, KESE et *al.*, 2005, CHICOT *et al.*, 2007], para hacer una correlación correcta entre ambos.

En este trabajo se utilizó parte de la interpelación propuesta por CHICOT et al., (2007). Estos investigadores plantean que los valores dureza Knoop y Vickers se deben comparar sobre la misma base, considerando el área del contacto real entre el penetrador y el material, lo cual permite una mejor comprensión de la diferencia entre esto dos valores. Esta corrección consiste en considerar el área real de contacto para determinar la dureza Knoop. No obstante, en las pruebas de dureza, no es posible calcular el área del contacto real después del concluido el ciclo de carga. Debido a ciertas consideraciones que no es posible hacer. Para evitar hacer tal consideración sobre la deformación de las caras de la huella, el área del contacto real se puede calcular por medio de consideraciones geométricas simples de la pirámide, es decir, considerando aún el penetrador dentro del material. Para ese propósito, el cálculo de la dureza de Knoop por medio de ecuación (35) debe ser modificada considerando el área del contacto real, A<sub>TAC</sub>, que se puede deducir del triángulo delimitado por a, b y c según lo indicado en la Figura. 4.1. Los ángulos  $\varphi/2$ y  $\theta/2$  corresponden a 65° y 86°15', respectivamente. El área, A<sub>0</sub>, para cada un de los cuatro triángulos mostrados en la Figura 4.1, pude ser calculado por:

$$A_0 = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$$
(36)

con s =a + b + c; a, b y c pueden ser expresado como una función de L y los dos ángulos dados:  $a = \frac{L}{2} \left( 1 + \frac{tg^2 \varphi}{tg^2 \theta} \right)^{1/2}, b = \frac{L}{2} \left( \frac{1}{\cos \varphi tg \theta} \right), c = \left( \frac{L}{2sen\theta} \right)$ 



**Figura 4.1.** Parámetros geométricos usados para calcular el área real de contacto [CHICOT, et *al.* 2007]

y los otros valores pueden ser sustituidos en la ecuación 36, que permitirá la definición general de la dureza. En estas condiciones, se obtiene un nuevo coeficiente para la dureza Knoop, que se puede ahora escribir como HK<sub>TAC</sub> donde el índice TAC indica que el área del contacto verdadera fue considerada:

$$HK_{TAC} = \frac{P}{A_{TAC}} = 12,873\frac{P}{L^2}$$
(37)

con la única diferencia de su coeficiente numérico, 12,873 en vez de 14,229, de la definición estándar, y ahora se puede comparar el valor de la dureza de Vickers (ecuación 34) con HK. Los valores de la dureza de aparente Knoop pueden ser recalculados multiplicando HK por 0,9047, que representa el cociente entre los coeficientes de ecuación (37) y el de la definición estándar de la dureza de Knoop, respectivamente (es decir 12,873/14,229), para obtener HK<sub>TAC</sub>.

Entonces aplicando lo antes planteado a los valores obtenidos de dureza aparente obtenemos que la dureza aparente Knoop del sistema substrato/recubrimiento GPa. base Ni es de 3,22 v la del sistema substrato/recubrimiento WC-10%Co-4%Cr es HK<sub>ap</sub>= 3,19 Gpa. En ambos casos los valores son menores que los obtenidos de HV<sub>ap</sub>, de acuerdo con GONG et al., (2002), la diferencia entre los valores de HV y HK puede atribuirse al grado de la recuperación elástica en cada caso. Además, LAWN y HOWES (1981) y MARSHALL et al., (1982), reportaron que la recuperación elástica puede ocurrir después de que la carga de indentación es removida como el resultado de la diferencia entre la zona

plástica bajo la indentación y la zona de material deformado elástico que lo rodea. Debido a la forma específica del penetrador, la recuperación elástica durante la indentación de Vickers es muy diferente a su correspondencia de indentación de Knoop.

Por otra parte, si comparamos estos valores con los reportados en la literatura para los recubrimientos estudiados, se observa una disminución superior al 50%, lo que evidencia la influencia del aporte de la dureza del substrato al sistema.

# 4.2 Recubrimiento base Ni (Condición A).

## 4.2.1 Caracterización mecánica

El recubrimiento base Ni arrojó una dureza promedio  $HK_{0,3} = 6,25 \pm 0,75$  GPa en la banda de dispersión para las cargas superiores a 2N, este valor esta en el mismo intervalo que el encontrado en el perfil de dureza  $HV_{0,3}$ . Por otro lado, se nota en la Figura 3.6 que la mayor diferencia entre la serie de datos se presentó por debajo de la carga de 0,5N. Se consideró interesante examinar entonces que sucedía con el tamaño de la huella con respecto a la posición y aun más relevante, si se realiza en diferentes espesores. Por esta razón, se graficó el tamaño de la diagonal **b** en función de la posición con respecto a la intercara, para las condiciones  $A_{11}$  y  $A_{13}$  como se muestra en la Figura 4.2. En primer lugar se puede distinguir que el valor de **b** de la condición  $A_{11}$  disminuye al cambiar la posición, mientras que para  $A_{13}$  la tendencia es inversa. Los valores de la pendiente de las rectas son similares para las mismas condiciones.

Basado en el trabajo de LEIGH *et al.* (1997), en el que estudiaron la respuesta elástica de los depósitos de proyección térmica de materiales cerámicos, metálicos e intermetálicos con ensayos de indentación Knoop. Estos autores utilizaron el modelo que relaciona el desplazamiento de las diagonales usando el principio de superposición de la solución para un hueco elíptico sujeto a esfuerzo uniaxial [MARSHALL et *al.*, 1982], para estudiar la restitución elástica después del ciclo de carga. Además, determinaron la diferencia en el módulo elástico (E) con respeto a la dirección de proyección del depósito.

Sería interesante poder relacionar el cambo de longitud de la diagonal en función de los esfuerzos residuales del recubrimiento, tomando en cuenta esto se podría establecer una relación del tipo  $\Delta b = C^*F(\sigma)$ .

Para ello se debe considerar primero como evolucionan los esfuerzos residuales a través del recubrimiento. De acuerdo con SANTANA *et al.*, (2006), en los procesos de proyección térmica se introducen un campo de esfuerzo residuales no uniforme a través del espesor del recubrimiento, debido a la ocurrencia de varios fenómenos. Por otra parte GODOY et *al.*, (2002), estableció que si el coeficiente de expansión térmica de recubrimiento era mayor que el substrato ( $\alpha_c > \alpha_s$ ), los esfuerzos térmicos inducidos durante el enfriamiento el recubrimiento siempre estará en tensión, este es el caso del sistema estudiado  $\alpha_c = 16.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [ILAVSKY et *al.*, 1998] y  $\alpha_s = 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [DAVIS, 1996]. Por otra parte, KANDIL et *al.*, (2001), han observado que los valores de los esfuerzos residuales en los recubrimientos proyectados térmicamente disminuyen de la superficie hacia la intercara.

En base a esto no se puede establecer una relación directa entre los esfuerzos residuales y el cambio de la diagonal, ya que el estado de los esfuerzos residuales no es homogéneo en todo el espesor del recubrimiento. De acuerdo con SANTANA et al. (2006) y GODOY et al., (2002), los esfuerzos residuales se incrementan con el aumento del espesor del recubrimiento. Por otro lado, VENKATARAMAN et al., (2007), propusieron que la porosidad del recubrimiento obtenido por proyección térmica a través de la técnica de plasma, se puede correlacionar muy bien con la microdureza para todos los niveles de la carga. Esta podría ser una vía para establecer una relación. Este es el resultado de ambos tipos de procesos de enfriamiento que ocurren durante la deposición, es decir, en primer lugar una contracción de las partículas de la proyección después de la solidificación (proceso de enfriamiento primario) y en segundo lugar por las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el substrato (proceso de enfriamiento secundario). Entonces tomando en cuenta el planteamiento anterior, se puede explicar el cambio del tamaño de **b** en función de la posición, considerando el cambio de la magnitud de los esfuerzos residuales con el espesor.



**Figura 4.2**. Gráfica de la diagonal principal de la indentación Knoop en función de la posición con respecto a la intercara.

#### 4.2.2 Tenacidad de fractura aparente en la intercara

La determinación de la tenacidad de fractura aparente en la intercara (Tabla 3.8) constituye el principal objetivo de este trabajo y, la forma en que la afecta o modifica las variables del estudio permitieron establecer como interrelacionan entre sí y como la modifican.

Una de estas variables es la rugosidad del substrato, cuyo efecto se aprecia al comparar los valores de  $K_{ca}$  de las condiciones  $A_1$  y  $A_2$ . Para poder interpretar adecuadamente este comportamiento se realizó un representación gráfica comparado los valores de C para  $A_1$  y  $A_2$ , como se muestra en la Figura 4.3a. Se nota que a bajas cargas los datos tiene el mismo comportamiento y a medida se incremente la carga los valores tiende a dispersarse, además las pendientes de las líneas de tendencia de la relación  $CA_2/CA_1$  son cercanas a 1. Esto significa la relación de la longitud de la grieta es similar para todos los casos. De manera análoga se representaron los valores de **I**, comparando el crecimiento de las grietas sin el aporte de la semidiagonal **a** (Figura 4.4a). En este caso, se puede ver una diferencia más significativa entre los valores de la pendiente de las líneas de tendencia, interpretándose que a un valor de carga determinado las grietas en la intercara tienen mayor longitud para las condiciones A<sub>1</sub>.

La otra variable del estudio es el espesor del recubrimiento, para observar su efecto se representó el valor de la pendiente de la línea de tendencia correspondiente a las relaciones **CA<sub>2</sub>/CA<sub>1</sub> y IA<sub>2</sub>/IA<sub>1</sub>** en función del mismo (Figura 4.3b y 4.4b). Se apreció la disminución de la pendiente al aumentar el espesor del recubrimiento, de manera tal, que el efecto de la rugosidad del substrato sobre el crecimiento de las grietas es más significativo con el incremento del espesor.

En el caso particular del recubrimiento de la condición A, es posible establecer adecuadamente la influencia de la rugosidad en el crecimiento de las grietas considerando la relación de IA<sub>2</sub>/IA<sub>1</sub>, debido a que se aprecia mejor la diferencia de longitud de las grietas. Es importante considerar que el agrietamiento no se produce en ambos lados de la huella por igual (Figura 4.5). Este fenómeno indica una importante anisotropía en las propiedades de los recubrimientos, aunado a esto el complejo estado de esfuerzos presentes en la intercara, no permite establecer una relación directa entre longitud de grieta y las variables de estudio sin establecer primero la influencia de la microestructura y los esfuerzos residuales.



Figura 4.3. a) Representación de la comparación de la longitud de la grieta C para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. b) Representación de la pendiente de la relación entre C<sub>A1</sub> y C<sub>A2</sub> en función del espesor.



Figura 4.4. a) Representación de la comparación de la longitud I para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. b) Representación de la pendiente de la relación  $I_{A2} / I_{A1}$  en función el espesor.



**Figura 4.5**. Fotomicrografías por MO de huellas Vickers en la intercara en la condición A<sub>12</sub> a diferentes cargas.

Para ver el efecto de lo descrito anteriormente en los valores obtenidos de  $K_{ca}$  para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, se representó gráficamente K<sub>ca</sub> (A<sub>2</sub>) / K<sub>ca</sub> (A<sub>1</sub>) como se muestra en la Figura 4.6. En este gráfico se nota que los valores de  $K_{ca}$  (A<sub>2</sub>) son mayores, en concordancia con lo reportado por otros investigadores [STAIA *et al.,* 2000, WANG *et al.,* 2005] quienes proponen que al aumentar la rugosidad se incrementa la adherencia. Esto debido a que el "splat" se ancla mecánicamente a las asperezas del substrato, de manera que si se incrementa la rugosidad se mejorara este mecanismo de anclaje.



Figura 4.6. Representación de la comparación de Kca<sub>A1</sub> en función de Kca<sub>A2</sub>.

No obstante, es necesario en este análisis considerar el efecto del espesor. Los valores de la tenacidad de fractura aparente en la intercara  $K_{ca}$  aumentan con la rugosidad y con el espesor, excepto para la condición de mayor espesor. Esto se puede explicar a través de los esfuerzos residuales presentes en el recubrimiento y la intercara.

De acuerdo con PAWLOWSKI, (1995), los esfuerzos generados durante el enfriamiento de las lamellas son del tipo tensiles, y cuando éstas se solidifican se contraen y el substrato ejerce una resistencia a la reducción de dimensión de la lamella, generando así, altos esfuerzos en tensión en la lamella individual. SAMPATH et al., (2004), plantearon que a lo largo del espesor de un recubrimiento HVOF, los esfuerzos son principalmente compresivos. Aunque, los depósitos de HVOF también experimentan mecanismos de esfuerzos del tipo "quenching" y térmico, el impacto de la de las partículas a muy alta velocidad en capas predepositadas puede dar lugar a un impacto causando una deformación plástica en las capas subyacentes, generando un estado de esfuerzos residuales compresivos. El espesor del recubrimiento experimenta una deformación plástica en un orden de

diez µm [Kuroda et al., 1998] y puede llevar a la contribución significativa a los esfuerzos de impacto en el recubrimiento. No obstante la última capa, todavía mantiene los esfuerzos residuales de "quenching" en el "splat".

De acuerdo, con GODOY *et al.* (2002), la relación de los esfuerzos residuales y la resistencia a la adherencia de recubrimientos NiAlCr, indicaron que los esfuerzos residuales promedio en el recubrimiento son tensiles y decrecen con el aumento del espesor, lo que concuerda con el análisis que se realizó anteriormente. Mientras que el promedio de los esfuerzos residuales en al intercara son en tensión y se incrementan con el aumento del espesor, la resistencia a la adherencia se ve disminuida por este efecto. Sin embargo, este planteamiento es valido en recubrimientos de espesores mayores a 380  $\mu$ m. De acuerdo a los resultados obtenidos con respecto al planteamiento de GODOY *et al.* (2002), existe un valor espesor que permite obtener un valor máximo de Kca.

En vista de la influencia de la rugosidad del substrato sobre Kca y la delaminación de la grieta en la intercara, seria interesante realizar un estudio de esfuerzos localizados en los picos y valles de las asperezas. Una investigación de este tipo la llevo a cabo WAKUI et *al.*, (2006), en recubrimientos obtenidos por proyección térmica del tipo TBCs utilizando ensayos DBC y modelación numérica, donde la aplicación de una carga normal causa esfuerzos residuales locales sobre los picos de la intercara y esfuerzos compresivos en el valle [HE et *al.*, (2003) citado por WAKUI et *al.*, 2006], encontraron que para este tipo de aplicación de carga los esfuerzos locales son en tensión en la dirección **y**, los cuales suponen una falla relevante, siempre localizada en el pico o cresta de la aspereza. Estos investigadores plantean que si un sistema tipo bi-material tiene diferente módulo elástico pero igual coeficiente de expansión térmica no se obtienen esfuerzos térmicos en los picos o los valles, y el estado de esfuerzo locales máximos y mínimos son el resultado de la rugosidad de la intercara debido a la diferencia de rigidez.

Por otro lado, en esta investigación se hicieron ensayos con penetradores tipo Knoop, pero en la literatura, no existe un modelo propuesto para hallar la tenacidad de fractura en la intercara para este tipo de penetrador. No obstante, es posible realizar el mismo análisis se realizó para evaluar el crecimiento de grietas en la intercara con el penetrador Vickers, como se muestra en las Figura 4.7a-b. Cabe destacar que no se tomaron en cuentan las condiciones A<sub>14</sub> y A<sub>24</sub>, porque no fue posible determinar los valores de los puntos críticos para estas condiciones, para estos casos los valores de C era muy pequeños o nulos, además su tamaño era similar para el intervalo de cargas utilizadas.

En la Figura 4.7, los valores de **C** para la cargas de indentación entre 10 y 30N tiene una buena correlación, y con el aumento la carga se dispersan. Se observa que hay un efecto de la rugosidad, que coincide con lo que ocurre en el caso con el indentador Vickers. También se representaron los valores de **I** (Figura 4.7b), en este caso, se puede ver una diferencia significativa entre los valores de las pendientes de las líneas de tendencia, interpretándose que a un valor de carga de indentación mayor a 30N las grietas en la intercara tienen mayor longitud para las condiciones A<sub>1</sub>.

Para observar claramente el efecto del espesor del recubrimiento se representaron los valores de las pendientes de las líneas de tendencia de cada relación en función del espesor, como se muestra en la Figura 4.8, donde se aprecia la disminución de la pendiente al aumentar el espesor, encontrando nuevamente que es más significativo el efecto de la rugosidad con el incremento del espesor.

En resumen se encontró la misma tendencia de crecimiento de grietas en la intercara utilizando los dos tipos de penetradores.



**Figura 4.7**. Representación de la comparación de la longitud C e I generadas con un penetrador Knoop para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.



**Figura 4.8**. Representación de las pendientes de las relaciones entre  $I_{A2}/I_{A1}$  en función del espesor.

En las Figura 4.9a-b, se presentan fotomicrografías por MEB de la huella dejada por el penetrador Knoop, donde se corrobora el efecto de la microestructura y la rugosidad, en la Figura 4.9a la intercara que exhibe una buena cohesión, mientras que en la Figura 4.9b presenta una separación de la intercara, lo que esta asociado la fases presentes, ya que la fase gris con boruros y carburos que tiene mayor dureza que la fase clara rica en níquel.



Figura 4.9. Fotomicrografías obtenidas por MEB de modo BSE, de la huella realizada con penetrador Knoop en el recubrimiento de condición A, con una carga de 50 N.

En algunos casos es más fácil que la grieta se propagué a través de las intercaras de las lamellas que constituyen el recubrimiento, que en la intercara. Sugiriendo que la tenacidad es menor en esa dirección, como se observa en las fotomicrográficas de la Figura 5. Este fenómeno se consideró en el capitulo anterior, en el cual se tomo en cuenta el valor de **Cs**, para recalcular **Kca** y obtener **K'ca**, estos valores disminuyeron para todas las condiciones estudiadas (Tabla 3.10). Analizando este comportamiento, en primer lugar se estableció como varían las longitudes correspondientes a **Cs** en función de la rugosidad como se presenta en la Figura 4.10. Donde se aprecia que los valores son muy dispersos y no siguen una tendencia clara. Cabe destacar que este comportamiento aleatorio, corrobora la influencia de la complejidad de la microestructura del recubrimiento.





En las Figuras 4.11a-b se observan fotomicrografías por MEB de huellas Vickers en la intercara con grietas secundarias. La Figura 4.11a, presenta leves grietas secundarias alrededor de la huella sobre todo en la fase gris de mayor

dureza, y otra donde la huella se encuentra en una zona con partículas no fundidas, evidenciándose el crecimiento desproporcionado de las grietas secundarias (Figura 4.11b). Esto esta asociado a los Mecanismos de Interacción con el Frente de Grieta. Las interacciones entre micromecanismos y frentes de grieta dan lugar a un pequeño aumento de la tenacidad de la grieta. Cuando el tamaño de la grieta es mucho menor que el tamaño de la microestructura del material, la tenacidad viene determinada por los detalles de la microestructura (tamaño de grano y frontera de grano en que esté localizada). Conforme la grieta crece, intersecta diferentes granos y fronteras de grano, con orientaciones distintas a la del plano de grieta inicial, de forma que la tensión necesaria para que la grieta avance crecerá gradualmente hasta que tenga un tamaño suficientemente grande, para el cual la resistencia al avance de grietas será similar a la del material policristalino correspondiente [RICE et al. 1980, RICE 1981]. En general, no es posible realizar la medida experimental de la curva-R asociada al efecto de la microestructura y de las interacciones de corto alcance, ya que la naturaleza no acumulativa de estos efectos hace que su contribución al aumento de la tenacidad sea muy tenue y por tanto difícil de medir. De manera que establecer un críterio para explicar el crecimiento de las grietas secundarias en función de la carga aplicada es muy complejo.

Por otro lado, la longitud de las grietas secundarias de la condiciones A<sub>2</sub> son mayores que para la condición A<sub>1</sub>, excepto en la condición A<sub>24</sub>, esto concuerda con el análisis del crecimiento de **C** donde se nota que este valor es muy alto, ya que la energía suministrada por la indentación se consume en la nucleación y crecimiento de grietas en la intercara, no generándose grietas secundarias. También se comparó el valor de C' (C+Cs) para las condiciones de las dos rugosidades (Figura 4.12). El efecto del espesor en los valores de la relación **C'A<sub>1</sub>/C'A<sub>2</sub>** se aprecia al representar los valores de las pendientes de las rectas obtenidas de esta relación en función del espesor (Figura 4.12b). Si se aumenta el espesor se incrementa el valor de la pendiente, siendo este comportamiento inverso al registrado en la Figura 4.3b.



Figura 4.11. Fotomicrografías obtenidas por MEB de modo BSE, de una huella realizada con un penetrador Vickers a carga de 50 N, en el recubrimiento en el recubrimiento de condición A con formación de grietas secundarias.



Figura. 4.12. a) Comparación de las longitudes de las grietas C'= C+Cs, para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. b) Representación de la pendiente de la relación entre C'<sub>A1</sub> /C'<sub>A2</sub> en función del espesor.

Por otra parte, como los valores de K<sub>ca</sub> fueron modificados utilizando el valor **C**' que representa la longitud de las grietas totales para cada carga, en la Figura 4.13 se presenta una comparación entre K'<sub>caA1</sub> y K'<sub>caA2</sub>, del gráfico se nota que los valores de K'ca <sub>A2</sub> para los espesores intermedios son mayores, correspondiéndose con lo obtenido para los valores de Kca, mientras que para los espesores de 100 y 460  $\mu$ m se observa lo contrario, este comportamiento se puede explicar usando la Figura 4.10 y su respectiva discusión. Si se compara este comportamiento con el de la Figura 4.6, el valor que modifico completamente su comportamiento fue el de la relación K'ca<sub>A24</sub>/K'ca<sub>A14</sub>.

La Figura 4.14, se muestra la razón de cambio  $K_{ca}/K'_{ca}$  en función del espesor de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>. En primer lugar se nota que para todas las condiciones  $K_{ca}$  es mayor que K'ca, esto indica que si la energía suministrada durante el ciclo de indentación se hubiera utilizado en hacer crecer la grieta en la intercara los valores de C serían superiores a los obtenidos, se obtiene que la relación no es lineal y por lo que no se puede afirmar que **Cs** correspondería al incremento de la grieta en la intercara, ya que este valor depende de la cohesión de lamellas entre sí, la presencia de porosidad y por las partículas no fundidas como se evidenció en la Figura 4.11.

Se nota claramente la tendencia de  $K_{ca}/K'_{ca}$  para ambas rugosidades, para A<sub>1</sub> a medida que aumenta el espesor la razón  $K_{ca}/K'_{ca}$  disminuye, en el caso de A<sub>2</sub> el comportamiento es inverso. Ahora bien relacionando estos resultados con los valores de Cs, indica que al incrementarse la rugosidad se obtuvieron más grietas secundarias en el recubrimiento, de manera que el anclaje mecánico recubrimiento /substrato presentó mayor resistencia a la adhesión que las que exhibían las lamellas del recubrimiento.







**Figura 4.14.** Representación de la razón de  $K_{ca}/K'_{ca}$  en función del espesor para las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>.

#### Efecto de los esfuerzos residuales en la intercara sobre Kca

A lo largo del desarrollo de este capítulo se ha planteado el papel de los esfuerzos residuales en el recubrimiento sobre la caracterización mecánica y los valores obtenidos de Kca. Sin embargo, el estado de esfuerzo más importante para este estudio es en la intercara, de acuerdo con CHICOT *et al.* (2002) existen dos niveles de esfuerzos residuales en la intercara, un nivel independiente del espesor, que corresponde a los esfuerzos involucrados en el proceso intrínseco de adhesión y un segundo nivel, que depende solamente del espesor del recubrimiento. Utilizando esta hipótesis se expresara K<sub>ca</sub> en un término independiente del espesor  $K_{cao}$  y otro término asociado al nivel 2 de esfuerzos residuales utilizando la ecuación (28).

En primer lugar se determinó  $K_{ca_o}$  de acuerdo con lo planteado por CHICOT *et al.* (2002), obteniéndose la gráfica de  $K_{ca}$  en función del inverso del cuadrado del espesor (Figura 4.15). Se nota que la  $K_{ca}$  aumenta con el espesor, pero al alcanzar un valor del espesor comienza a disminuir, tendencia que se repite para ambas condiciones de rugosidad siendo mayor este gradiente para  $A_2$ . Esto sugiere que existe un espesor óptimo del recubrimiento que exhibe la mejor tenacidad de fractura aparente en la intercara. Apreciándose en la Figura 4.15, un significativo efecto de la rugosidad para la condición de mayor espesor, en este caso la relación entre incremento de rugosidad y aumento de espesor actúan en decremento de la tenacidad de fractura en la intercara. Para poder entender este comportamiento y definir un  $K_{ca_o}$  adecuado, se consideró que ocurren dos fenómenos, uno para cuando aumenta  $K_{ca}$  en función del espesor y el otro cuando disminuye como se esquematizado en las Figuras 4.16a-b, donde se representaron las dos tendencias de  $K_{ca}$  en función del inverso del espesor



**Figura 4.15.** Valores de  $K_{ca}$  de las condiciones  $A_1$  y  $A_2$  en función de  $1/e^2$ .



**Figura 4.16.** Valores de K<sub>ca</sub> de las condiciones A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en función de  $1/e^2$ , a) K<sub>ca</sub> aumenta y b) K<sub>ca</sub> disminuye.

Extrapolando para un espesor infinito se determinó el valor de  $K_{ca_0}$  para A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> (Tabla 4.1). En la primera tendencia de la Figura 4.16a,  $K_{ca_0}$  (A<sub>2</sub>) supera en promedio en un 5% a  $K_{ca_0}$  (A<sub>1</sub>), mientras que, para la segunda tendencia  $K_{ca_0}$  (A<sub>1</sub>) es aproximadamente 72% mayor a  $K_{ca_0}$  (A<sub>2</sub>). Por lo tanto, en este estudio los espesores por encima de 300 µm con el aumento de la rugosidad tienden a reducir los valores de  $K_{ca_0}$ .

En el orden de aplicar el modelo representado en ecuación (27) se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones para hallar  $a_{co}$ :

 $\begin{cases} Kca_o = 0.015 \frac{Pc_o}{a_{co}^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2} & \text{valor extrapolado} \\ \\ Ln a_{co} = \alpha + 1/2Ln P_{co} & \text{ecuación de la dureza aparente} \end{cases}$ 

En la Tabla 4.1 se muestra los valores calculados de  $a_{co}$  y  $P_{co}$ , en ambos caso se nota un efecto de la rugosidad, pero el comportamiento es inverso en las dos tendencias.

De la ecuación 28 se obtiene los valores de  $\sigma_R$  para la primera tendencia (Tabla 4.2). Donde se aprecia que los esfuerzos son en tensión para A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, no obstante, su magnitud disminuye con el aumento del espesor. En la sección anterior se discutió el comportamiento de los esfuerzos residuales a través del recubrimiento, destacando que tendían a ser compresivos a medida que aumenta el espesor, pero los esfuerzos residuales calculados en la intercara son en tensión lo que concuerda con Santana et *al.* (2006), y disminuyen con el aumento del espesor, tal como lo reportan otros investigadores que utilizaron éste mismo modelo [LIU, 2005, MAROT *et al.*, 2008]. Esto explica el porque la tenacidad de fractura en la intercara aumenta con el espesor.

Tabla 4.1.	Valores de $a_{co,y}$ P <sub>co</sub> calculados para la condición A.					
			$K_{_{ca_o}}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	a <sub>co</sub> (μm)	P <sub>co</sub> (μm)	
	Ι	A <sub>1</sub>	6,85	24,35	5,29	
		$A_2$	7,23	27,13	6,56	
	II	A <sub>1</sub>	5,83	15,02	2,01	
		A <sub>2</sub>	1,51	1,18	0,01	

Tabla 4.2.Valores de d	o (MPa)	calculados	para la	a condición A
------------------------	---------	------------	---------	---------------

	σ (MPa)		σ (MPa)
A <sub>11</sub>	298,11	A <sub>21</sub>	151,43
A <sub>12</sub>	113,14	A <sub>22</sub>	28,93
A <sub>13</sub>	0,00	A <sub>23</sub>	23,82

Cuando se relaciona este comportamiento con la evolución de los esfuerzos residuales en la intercara en función del espesor, como plantea MAROT *et al.* (2008), en el esquema de la Figura 4.17, los esfuerzos promedio  $\sigma_{moy}$  corresponde al sistema recubierto mientras que los esfuerzos en el intercara por una parte corresponde a un volumen mucho más bajo, circunscrito en la zona del intercara. Los esfuerzos en la intercara es conocida como  $\Delta\sigma_{ind}$  y representa la diferencia entre los esfuerzos residuales en el recubrimiento y el substrato.



# Figura 4.17. Esquema de la evolución de los esfuerzos residuales en función del espesor. [MAROT et *al.*, 2008]

LIU (2005), estudio la influencia de los esfuerzos residuales en la intercara y propuso, que la presencia de esfuerzos residuales perpendiculares a la dirección de indentación no ejerce influencia sobre la tenacidad en la intercara, a diferencia de los esfuerzos residuales paralelos a la dirección de indentación siendo estos últimos añadidos a la carga del penetrador. De igual manera, observó que los esfuerzos residuales de compresión en la intercara disminuyen el valor de Kca.

### 4.3 Recubrimiento WC-10%Co-4%Cr (Condición B).

Utilizando la misma metodología de análisis del recubrimiento (A), se compararon los valores de **C** para  $B_1$  y  $B_2$ , como se muestra en la Figura 4.18a. Los datos son muy similares entre sí, observándose que para las cargas menores a 30N los valores de **C** son mayores para las condiciones  $B_2$ , mientras que, al incrementarse la carga este comportamiento se revierte. En la Figura 4.18b se muestran los valores de **I**, en este caso se puede ver una diferencia más significativa entre los datos, pero no siguen ninguna tendencia clara, que permita establecer la influencia del espesor y la rugosidad del substrato. En el caso de la condición  $B_{22}$  no se observó la generación de grietas en la intercara, este es un comportamiento diferente al presentado por las otras condiciones y que no esta relacionado al espesor.

En la fotomicrografía de la Figura 4.19a obtenida por MEB se muestra una huella de indentación, y un detalle se presenta en la Figura 4.19b apreciándose la deformación plástica en el recubrimiento, esto podría ser una de las razones del comportamiento anómalo de la evolución del crecimiento de grietas tanto en la intercara como en el recubrimiento.

Para este recubrimiento también se consideró la generación de grietas secundarias. En el capitulo anterior se tomó en cuenta el valor de **Cs**, para recalcular  $K_{ca}$  y obtener  $K'_{ca}$ , estos valores disminuyen para todas las condiciones estudiadas (Tabla 3.18).



**Figura 4.18.** Comparación de la longitud de las grietas en la intercara generadas con un penetrador Knoop a) C y b) I para las condiciones B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>.



**Figura 4.19.** Fotomicrografía por MEB de una huella Vickers en la intercara substrato recubrimiento WC-10%Co-4%Cr a carga de 30N.

Para analizar este comportamiento se estableció como varían las longitudes correspondientes a **Cs** en función de la rugosidad como se presenta en la Figura 4.20. En esta representación se puede notar que la relación  $B_{21}/B_{11}$  se generan mayores longitudes que en la condición  $B_2$ . Para las otras dos relaciones a cargas mayores a 20N, se mantiene la misma tendencia por debajo de esta carga el comportamiento es inverso. Por otra parte, los valores de Kca fueron modificados por el efecto de las grietas secundarias utilizando el valor C'. Adicionalmente, K'ca varia con respecto al espesor siendo menor en la condición  $B_{11}$  y mayor para  $B_{13}$ . Esta diferencia puede estar relacionada con la generación de una mayor cantidad de grietas secundarias en el recubrimiento de menor espesor en comparación al de mayor espesor. Como en el recubrimiento (condición B) también se le realizaron ensayos con el penetrador Knoop, y se obtuvieron de igual forma los puntos críticos que se presentaron en la Tabla 3.22, debido a que no fue posible definir el punto crítico para la condición  $B_{12}$ .



**Figura. 4.20.** Comparación de las longitudes de las grietas secundarias Cs para las condiciones B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>.

Evaluando todos los resultados obtenidos a través del modelo de CHICOT et al., (1996) para el recubrimiento de base Ni, se apreció una buena concordancia tanto en su condición como depositado y con el tratamiento de liberación de esfuerzos, lo que indica, que este modelo permite relacionar el efecto de variables como la rugosidad de substrato y el espesor del recubrimiento con la tenacidad en la intercara, y pudiéndose además establecer el intervalo en el cual estas variables afectan positivamente. Por otro lado, los datos obtenidos del recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr, no se ajustan a dicho modelo utilizado. El método resultó eficiente para trabajar con el recubrimiento base Ni, no obstante, las características microestructurales del recubrimiento (B) no permitieron la generación y crecimiento de grietas, de manera que puedan modelarse adecuadamente su comportamiento. Ahora bien, si se compara la longitud de las grietas generadas durante el ensayo Vickers de ambos recubrimientos, los valores de I correspondientes a la condición B son aproximadamente el 10% de los valores correspondientes a la condición A, este valor de I, se puede asociar con la adherencia y por lo tanto el recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr presenta una mejor adhesión en la intercara en comparación al otro recubrimiento.

# Conclusiones

En función de la investigación realizada y los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

- El recubrimiento base Ni exhibe una microestructura típica lamelar con un valor de dureza Vickers en la sección transversal de ~ 6 GPa. Además, se determinó un valor de porosidad aparente menor al 0,5 %.
- El recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr presenta una microestructura densa y uniforme con una dureza Vickers en la sección transversal de ~ 10 GPa y una porosidad aparente de menor al 0,5 %.
- Los valores de dureza aparente obtenidos en la intercara del recubrimiento base Ni fueron de HVap= 4,13 GPa y HKap= 3,22 GPa, mientras que para el recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr fueron de HVap= 4,70 GPa y HKap= 3,56 GPa.
- El método de indentación en la intercara resultó eficiente para estimar la tenacidad de fractura aparente en la intercara del sistema recubrimiento base Ni-substrato.
- Para el recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr no se pudo utilizar este método debido a que las características microestucturales y el estado de esfuerzos residuales presentes en la intercara no permitieron la generación y crecimiento de grietas sistemáticas, para poder así predecir su comportamiento con el modelo utilizado.
- Se encontró que la microestructura, la rugosidad y el espesor de los recubrimientos proyectados térmicamente juegan un papel fundamental en la nucleación y propagación de las grietas, que permiten determinar la tenacidad de fractura aparente en la intercara (K<sub>ca</sub>).

- Los valores de tenacidad de fractura aparente en la intercara (K<sub>ca</sub>) fueron modificados con el efecto de las grietas secundarias, obteniéndose un valor de la seudo tenacidad de fractura aparente (K'<sub>ca</sub>) en función de las grietas totales que permite obtener información sobre la decohesión del recubrimiento.
- Los ensayos de indentación Knoop permitieron estimar el punto crítico en los sistemas recubiertos base Ni para los espesores de 100, 200 y 300 mm, mientras que para el recubrimiento de WC-10%Co-4%Cr sólo se determinó para los espesores de 100 y 300 μm.

Tomando como punto de partida el trabajo realizado y las conclusiones expuestas en el apartado anterior se plantean las siguientes líneas de trabajo para futuras investigaciones:

- Utilizar diferentes variables en la preparación superficial de substrato se pueden entre las que desatacan la presión del chorro de arena y el ángulo de incidencia, sería interesante evaluar la modificación de la rugosidad del substrato cambiando estos parámetros y su influencia sobre la adherencia.
- Realizar post-tratamiento térmico a la llama al recubrimiento base níquel de acuerdo con lo reportado en la literatura, para evaluar con cambia K<sub>ca</sub> con la formación de nuevas fases y la liberación de tensiones en la intercara.
- Con el objetivo de mejorar el modelo, sería interesante estudiar la integración del comportamiento elastoplástico alrededor del penetrador, integrando a demás el daño de lo materiales y considerando la fricción entre el penetrador y los materiales involucrados.
- Evaluar los modelos propuestos para calcular tenacidad de fractura de materiales frágiles para penetradores tipo Knoop, con el objetivo de adaptarlos y poder determinar la tenacidad de fractura aparente en la intercara, utilizando los datos generados en esta investigación.
- Utilizando los resultados de esta investigación plantear la modelización de los ensayos de indentación aplicada a la caracterización de la adherencia para el sistema estudiado, que permitan establecer el modelo analítico y evaluar la influencia de parámetros obtenidos numéricamente y por el modelo analítico.

- AK, C. TEKMEN, I. OZDEMIR, H.S. SOYKAN AND E. CELIK, *NiCr coatings on stainless steel by HVOF technique*, Surface and Coating Technology. 173–174 (2003), PP. 1073–11073.
- AMADA, S., HIROSE T. (1998). Influence of grit blasting pre-treatment on the adhesion strength of plasma sprayed coatings: fractal analysis of roughness. Surface and Coatings Technology 102, 132–137.
- ANSTIS, G.R., CHANTIKLUL P., LAWN B.R., MARSHALL D.B. (1981). Journal American Ceramic. Society, 64, 533-538.
- ARAI, M., OKAJIMA Y., KISHIMOTO K. (2007). *Mixed-mode interfacial fracture toughness for thermal barrier coating*. Engineering Fracture Mechanics, 74, 13, 2055-2069.
- ARAUJO, P., CHICOT D., STAIA M.H., LESAGE J. (2005). *Residual stress and adhesion of thermal spray coatings.* Surface Engineering, 21, pp. 35-42
- ASTM E 92-82 (revisada en 2003), Standard Test Methods for Vickers hardness of Metallic Materials.
- ASTM C 1326-99, Standard Test Methods for Knoop Indentation hardness of Advanced Ceramics.
- ASTM E 399-06, Standard Test Methods Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{IC}$  of Metallic Materials.
- ASTM C 633-01 (revisada en 2008), Standard Test Methods Adhesion or cohesion Strength of Thermal Spray Coating.
- BERNDT, C.C., LIN K. (1993). *Measurement of adhesion for thermally sprayed materials*. Journal Adhesion Science Technology, 7, 12, pp. 1235-1264.
- BERNDT, C.C. (1990). *Tensile Adhesion testing methodology for thermally sprayed coatings*, Journal Material Engineer, 12- 2, pp.151-158.
- BERNDT, CC. (1989). Instrumented Tensile Adhesion Test on Plasma Sprayed Thermal sprayed Barrier Coatings. Journal Materials Engineer, 11- 4, pp. 275-282.
- BINNER, J., STEVENS R. (1984) *The Measurement of toughness by indentation.* Journal Materials Engineer, 12, pp. 168-172.
- CHALKER, P.R., BULL S.J., RICKERBY D.S. (1991). A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion, Materials Science and Engineering, A 140, 583-592.
- CHICOT, D., DEMARECAUX P. LESAGE J. (1996). Apparent interface toughness of substrate an coating couples from indentation. Thin Solid Films, 283, 1-2, pp. 151-156.
- CHICOT, D., MERCIER D., ROUDET F., SILVA K., STAIA M.H., LESAGE J. (2007). Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 1905–1911.
- CHOLIER, D. (1989). Contribution a l'étudie de l'adhérence de revêtements projetés à la torche à plasma. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, Francia.
- CIANFLONE, G., FURGIUELE F.M., SCIUMÉ G. (2004). Analysis of the adhesion toughness of a CVD diamond coating. Engineering Fracture Mechanics, 71, 4-6, 669-679.
- CLARE, J.D. (1994). Surface Engineering. ASM International Handbook, 5, 361-374.
- DALMAS, D., BENMEDAKHENE S., RICHARD C., LAKSIMI A., BERANGER G., GREGOIRE T. (2001). Caractérisation par émission acoustique de l'adhérence et de l'endommagement d'un revêtement : cas d'un revêtement WC-Co sur acier. C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry, 4, pp. 345–350.

- DÉMARÉCAUX, P., CHICOT D., LESAGE J. (1996). Interface indentation test for the determination of adhesive proprieties of thermal sprayed coatings. Journal Material Science Letters, 15, 1377.
- DESHPANDE, S., KULKARNI A., SAMPATH S., HERMAN H. (2004). Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small. Surface and Coatings Technology, 187(1), pp. 6-16.
- ERA, H., OTSUBO F., UCHIDA T., FUKUDA S., KISHITAKE K. (1998). A modified shear test for adhesion evaluation of thermal sprayed coating. Materials Science and Engineering A251, 166–172.
- EVANS, A.G., HUTCHINSON J.W., WEI Y. (1999). Interface Adhesion: Effects Of Plasticity And Segregation. Acta Metallurgical, 47, 15, 4093-4113.
- EVANS, A.G., CHARLES E. A. (1976). *Fracture toughness determination by indentation.* Journal American Ceramic Society, 59, 371-372.
- FETT, T., KOUNGA NJIWAB A.B. RÖDELB J. (2005). Crack opening displacements of Vickers indentation cracks. Engineering Fracture Mechanics, 72, 5, 647-659.
- GIL, L., STAIA M.H. (1999). *Microstructure and proprieties of HVOF thermal spray NiWCrBSi coatings*. Surface and Coating Technology, 120-121, 423-429.
- GODOY, C., SOUZA E.A., LIMA M.M., BATISTA J.C. (2002). A Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment, Thin Solid Films 420 –421, pp. 438–445.
- GONG, J., WANG J., GUAN Z. (2002). *Indentation toughness of ceramics: A modified approach*. Journal of Materials Science, 37, 865-860.
- GUILEMANY, J. M., DOSTA S., NIN J. MIGUEL J. R. (2005). Journal Thermal Spray Technology, 14, 405–413.
- HADAD, M., MAROT G., LESAGE J., MICHLER J., SIEGMANN S., LUGSCHEIDER E. (2005). Thermal Spray Connects: Explore its Surface Potential. Proceedings of the International Thermal Spray Conference ITSC, Basel, Switzerland, ASM International/DVS, Dusseldorf, Germany, 759.
- HIGUERA, V., BELZUNCE F.J., RIBA J. (2006). *Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a CoNiCrAIY coating*. Surface and Coatings Technology, 200, 18-19, 5550-5556.
- HIVART, P., CRAMPON J. (2007). Interfacial indentation test and adhesive fracture characteristics of plasma spray cermets Cr3C2/Ni-Cr coating. Mechanics of Materials, 36, 998-1005.
- ILAVSKY J, BERNDT C., *Thermal expansion properties of metallic and cermets coatings*. Surface and Coatings Technology. 102 (1998) 19.
- KAWAKITA, J., KURODA S., KODAMA T. (2003). *Evaluation of through-porosity of HVOF sprayed coating*. Surface and Coatings Technology, 166, 1, 17-23.
- KHAN, A. N., LU J., LIAO H. (2003). *Heat treatment of thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering A, 359, 1-2, 29-136.
- KIM, J., JEONG J., LEE K-R., KWON D. (2003). A new indentation cracking method for evaluating interfacial adhesion energy of hard films. Thin Solid Films, 441, pp. 172-179.
- KURODA S., FUKUSHIMA T., KITAHARA S. (1988). Simultaneous measurement of coating thickness and deposition stress during thermal spraying. Thin Solid Films 164-157.
- LA BARBERA-SOSA, J.G., SANTANA Y.Y., STAIA M.H, CHICOT D., LESAGE J., CARO J., MESMACQUE G., PUCHI-CABRERA E.S. (2008). *Microstructural and mechanical Characterization of ni-base thermal spray coatings deposited by* HVOF. Surface and Coatings Technology, 202, 18, 4552-4559.
- LARIBI, M., MESRATI M., VANNES A.B., TREHEUX D. (2003). Surface Coating Technology, 166, 206–212.
- LASCAR, G. (1998). Mesure du facteur d'intensité critique de contrainte des céramiques par indentation Vickers. Journal Physique, IV- 8, 267-275.
- LAWN, B.R., EVANS A.G. (1977). A model for crack initiation in elastic/plastic indentation fields. Journal Material Science, 12, 2195–2199.

- LAWN and HOWES, (1981). *Elastic recovery at hardness indentations.* Journal Materials Science, 16, p. 2745.
- LAWN, B.R., MARSHALL D.B. (1979). *Hardness, toughness, and brittleness: an indentation analysis.* Journal America Ceramic Society, 62, pp. 347–350.
- LESAGE, J., CHICOT D. (2002). Role of residual stresses on interface toughness of thermally sprayed coatings, Thin Solid Films, 415, 1-2, 143-150.
- LI, H., KHOR K.A., CHEANG P. (2007). Adhesive and bending failure of thermal sprayed hydroxyapatite coatings: Effect of nanostructures at interface and crack propagation phenomenon during bending. Engineering Fracture Mechanics, 74, 1894–1903.
- LIMA, C.R.C., GUILEMANY J.M. (2007). Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. Surface and Coatings Technology, 201, 8, 4694-4701.
- LIMA, M.M., GODOY C., MODENESI P.J., AVELAR-BATISTA J.C., DAVISON A., MATTHEWS A. (2004). Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings. Surface and Coatings Technology, 177-178, 30, 489-496.
- LIMA, R.S., KARTHIKEYAN J., KAYB C.M., LINDEMANN J., BERNDT C.C. (2002). *Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC–Co coatings.* Thin Solid Films, 416, 1-2, 129-135.
- LUBE, T. (2001). *Indentation crack profiles in silicon nitride*. Journal of the European Ceramic Society, 21, 211-218.
- MAROT, G., LESAGE J., DÉMARÉCAUX PH., HADAD M, SIEGMANNC ST., STAIA M.H. (2006). Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings, Surface and Coatings Technology 201, 5, 2080-2085.
- MATEJICEK, J., SAMPATH S. (2001). Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. Acta Materiala, 49, 1, 1993-1999.
- NICOLL, A.R., BACHMANN A., MOENS J.R., LOEWE G. (1992). *The Application of High Velocity Combustion Spraying*. Proceeding of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 149-152.
- NIIHARA, K. (1982). A fracture mechanics analysis of indentation induced Palmqvist cracks in ceramics. Journal Materials Science Letters, 2, 221-223.
- PINA, J., DIAS A., LEBRUN J.L. (2003). Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying. Materials Science and Engineering A347, 21-31.
- POCIUS, A. (1997). Adhesion and adhesives technology. An introduction, New York USA.
- RICE, R. W., POHANKA, PI. C., Y MCDONOUGH, W. J., "Effect of stresses from termal expansion anisotropy, phase transformations, and second phases on strength of ceramics". J. Am. Ceram. Soc., 63, 703-711, 1980.
- RICE, R. W., Test-microstructural dependence of fracture energy measurements in ceramics. Fracture Mechanics Methods for Ceramics, Rocks, and Concrete, ASTM SIP 745, p. 96-117. Ed. American Society for testing and Materials, 1981.
- RICE J.R. (1988). *Elastic fracture mechanics concepts for interfacial cracks*. Journal Application Mechanic, 55, 98–103.
- RICHARD, C.S., BÉRANGER G., LU J., FLAVENOT J.F. (1996). The influences of heat tretmennts and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAIY Coatings. Surface and Technology, 82, 99-109.
- SAHA R. and NIX W.D., (2001). Soft films on hard substrates—nanoindentation of tungsten films on sapphire substrates, Materials Science & Engineering, A 319–321, pp. 898–901.
- SAHA R. and. NIX W.D, (2002). Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. Acta Materiala. **50**, pp. 23–38

- SANTANA, Y.Y., LA BARBERA-SOSA J.G., CARO J., PUCHI-CABRERA E.S., STAIA M.H. (2008). Mechanical properties and microstructure of WC–10Co–4Cr and WC–12Co thermal spray coatings deposited by HVOF. Surface Engineering, 24, 5, 374-382.
- SANTANA, Y.Y., LA BARBERA-SOSA J.G., STAIA M. H., LESAGE J., PUCHI-CABRERA E. S., CHICOT D., BEMPORAD E. (2008). *Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method.* Surface And Coatings Technology, 201, 2092–2098.
- SIGMANN, ST., DVORAK M., GRÜTZNER H., NASSENSTEIN K., WALTER A. (2005). Shear testing for characterizing the adhesive and cohesive coating strength without the need of adhesives. Proceedings International Thermal Spray conference & Exposition, Basel.
- SOBOLEV, V.V., GUILEMANY J.M., NUTTING J., MIGUEL J.M. (1997). Development of substratecoating adhesion in thermal spraying. International Material Reviews, 42-3, 117-136.
- STAIA, M.H., RAMOS E., CARRASQUERO A., ROMAN A., LESAGE J., CHICOT D., MESMACQUE G. (2000). *Effect of substrate roughness induced by grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings.* Thin Solid Films, 377-378, pp. 657-664.
- STEWARD, D. A., SHIPWAY P. H, MACCARTNEY D.G. (2000). Acta Materialia, 48, 1593–1604.
- STOKES, J., LOONEY L. (2004). *Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits*, Surface and Coatings Technology, 177-178, 18-23.
- STRUERS. WWW.STRUERS.COM, © 2008 STRUERS A/S. ALL RIGHTS RESERVED
- TANG, S., ZEHNDER A.T. (2002). Nickel-Alumina interfacial fracture toughness using the thick foil technique. Engineering Fracture Mechanics, 69, 701-715.
- VASINONTA, A., BEUTH J.L. (2001). *Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating* systems by indentation. Engineering Fracture Mechanics, 68 (7), 843-860.
- VENKATARAMAN R., DAS G., SINGH S.R., PATHAK L.C., GHOSH R.N., VENKATARAMAN B., VENKATARAMAN K., (2007). 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, Volumes 445-446, 15 February 2007, Pages 269-274
- VOLINSKY, A.A., MOODY N.R., GERBERICH W.W. (2002). Interfacial toughness measurements for thin fils on substrates. Acta Materiala, 50, 441- 446.
- WAKUI T., MALZBENDER J., STEINBRECH R. W., (2006). Mechanical testing of thermally stressed materials with rough interfaces: Mechanically induced delamination cracking in thermal barrier composites Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 18-19, 8 May, pp. 5419-5426
- WANG, J.A.J., WRIGHT I.G., LANCE M.J., LIU K.C. (2006). A new approach for evaluating thin film interface fracture toughness. Materials Science & Engineering A, 426 (1), 332-345.
- WANG, Y.Y., LI C.J., OHMORI A. (2005). Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. Thin Solid Films, 485, 1-2, 141-147.
- WATANABE, M., OWADA A., KURODA S., GOTOH Y. (2006). *Effect of WC size on interface fracture toughness of WC–Co HVOF sprayed coatings.* Surface and Coatings Technology, 201, 3-4, 619-627.
- XIA, Z., CURTIN W.A., SHELDON B.W. (2004). A new method to evaluate the fracture toughness of thin films. Acta Materialia, 52, 12, 3507-3517.
- YAO, Q., QU J., WU J., WONG C.P. (1999). Quantitive Characterization of underfill/substrate interfacial toughness enhancement by silane additives. Proceeding of 49th electronic components and technology conference, San Diego, USA.