

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
Y DE MATERIALES



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A DESGASTE EROSIVO DE RECUBRIMIENTOS WC-Co MICRO Y NANO ESTRUCTURADOS

PROYECTO FIN DE MÁSTER

AUTOR:

Ronald M. Gómez Angarita

DIRECTOR/A:

D^a M^a Dolores Salvador Moya

Valencia, Diciembre de 2009

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	7
1. OBJETIVOS.....	9
2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	10
3. PANORAMA CIENTÍFICO.....	12
3.1 LOS CARBUROS CEMENTADOS.....	12
3.1.1 Definición, historia y aplicaciones.....	12
3.1.2 Clasificación.....	19
3.1.3 Fases constituyentes.....	23
3.1.4 Parámetros microestructurales.....	26
3.1.5 Fracción en volumen de cobalto.....	27
3.1.6 Tamaño de grano de carburo.....	27

3.2 FABRICACIÓN.....	29
3.2.1 Obtención del polvo.....	29
3.2.1.1 Preparación del polvo de carburo de wolframio...31	
3.2.1.2 Compactación.....	33
3.2.1.3 Sinterizado.....	33
3.2.2 Fabricación del metal duro.....	34
3.2.3 Obtención de recubrimientos.....	37
3.2.4 Parámetros de proyeccion.....	42
3.3 PROPIEDADES.....	45
3.3.1 Propiedades mecánicas.....	45
3.3.1.1 Densidad.....	47
3.3.1.2 Resistencia.....	47
3.3.1.3 Resiliencia.....	48
3.3.1.4 Resistencia al desgaste abrasivo.....	48
3.3.2 Propiedades físicas.....	50
3.3.3 Propiedades químicas.....	50
3.3.4 Factores que influyen en las propiedades.....	51
3.3.4.1 Influencia del carbono y de la composición de la fase ligante (cobalto).....	51

3.3.4.2 Tamaños de grano de los carburos.....	51
3.3.4.3 Metales duros compuestos.....	51
3.3.4.4 Sinterización.....	52
3.4 RESISTENCIA AL DESGASTE.....	52
3.4.1 Mecanismos de desgaste.....	54
3.4.1.1 Desgaste abrasivo.....	54
3.4.1.2 Desgaste por fatiga.....	55
3.4.1.3 Desgaste por impacto.....	56
3.4.1.4 Desgaste químico.....	57
3.4.1.5 Desgaste por cavitación.....	58
3.4.2 Ensayos para la evaluación del desgaste.....	59
3.4.2.1 Ensayo de erosión mediante chorro de gas.....	60
3.4.2.2 Ensayo de erosión por cavitación.....	61
3.4.2.3 Ensayo de bloque contra anillo o block-on-ring....	62
3.4.2.4 Ensayo de bola sobre disco (pin-on-disk).....	63
3.4.2.5 Ensayo de adhesión (Galling).....	65
3.4.2.6 Ensayo de rodadura.....	66
3.4.2.7 Ensayo de erosión en seco.....	67

4. PLANIFICACION EXPERIMENTAL.....	71
4.1 Caracterización microestructural y mecánica del material a ensayar.....	71
4.2 Preparación de las muestras a ensayar.....	83
4.3 Definición de las variables del ensayo.....	87
4.4 Erosivo empleado en el ensayo.....	91
4.5 Procedimiento experimental.....	93
4.6 Tasa de erosión.....	96
5. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION.....	99
5.1 Caracterización del material proyectado.....	99
5.2 Caracterización de los recubrimientos depositados.....	100
5.2.1 Fases presentes.....	100
5.2.2 Caracterización microestructural.....	101
5.2.3 Caracterización de las propiedades mecánicas.....	109
5.2.4 Evaluación de las tasas de desgaste.....	110
5.2.5 Estudio de los mecanismos de erosión.....	112
6. CONCLUSIONES.....	116

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....118

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos WC-Co depositados por proyección térmica han sido usados ampliamente en algunas industrias para aplicaciones donde es requerida una alta resistencia al desgaste, porque combinan algunas ventajas tales como, resistencia a la abrasión, erosión y alta temperatura [14]. Las propiedades de los recubrimientos (porosidad, microdureza, tenacidad, rugosidad superficial etc.) dependen de las características de los polvos empleados (tamaño del grano, composición, y método de fabricación) [17,18]. Los procesos de proyección térmica consisten en introducir los polvos de partida en una llama de alta temperatura donde son fundidos y acelerados hacia un sustrato para formar los recubrimientos. Cuando los polvos de WC-C son expuestos a altas temperaturas se produce una descomposición y disolución de WC. Como resultado los recubrimientos muestran una microestructura con múltiples fases, siendo generalmente formadas por WC, W_2C , W y una matriz amorfa de Co [15, 16].

La erosión por partículas sólidas es un serio problema para algunos equipos industriales, por ejemplo paredes de tuberías empleadas para el transporte neumático de carbón pulverizado en estaciones generadoras de energía. El método de gas-blast es un método empleado para realizar el ensayo de erosión, es un método muy utilizado para estimar la resistencia a la erosión de algunos materiales. En este método, partículas abrasivas son aceleradas con una corriente de gas a través de un inyector o boquilla para luego golpear la muestra. La erosión puede ocurrir en dos regímenes diferentes dúctil o frágil.

La tasa de erosión depende del ángulo de impacto de las partículas erosivas, en un régimen dúctil la tasa máxima de erosión ocurre con un ángulo menor de 90° , mientras que en el régimen frágil la máxima tasa de erosión ocurre con un ángulo de 90° [1,5].

Este trabajo está enfocado principalmente en el estudio del comportamiento a desgaste erosivo de recubrimientos WC-12Co, proyectados por plasma atmosférico bajo cuatro diferentes intensidades. Se estudiará el efecto de la intensidad del plasma, el ángulo de impacto del material erosivo y el tamaño de los polvos de partida (micrométrico y nanométrico) sobre el comportamiento a erosión.

OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es el estudio del comportamiento a desgaste erosivo de recubrimientos WC-Co micro y nano estructurados proyectados por plasma atmosférico (APS). Este estudio se realiza debido a la necesidad de incorporar nuevos materiales que mejoren la vida de toberas de motores, turbinas de gas, tuberías para transporte de hidrocarburos y demás elementos que requieran una gran resistencia al desgaste

Para evaluar la resistencia a erosión, los recubrimientos serán sometidos a ensayos del tipo gas blasting empleando Al_2O_3 como material erosivo. Se calcularán las tasas de erosión y se estudiarán los mecanismos de desgaste que tendrán lugar en todos los recubrimientos ensayados.

Otro de los objetivos del trabajo es determinar la influencia que tienen la intensidad del plasma, el ángulo de impacto de las partículas de Al_2O_3 y el tamaño del polvo de partida (micrométrico y nanométrico) sobre la microestructura, composición de fases, comportamiento mecánico y resistencia a erosión.

El análisis microestructural y el estudio de los mecanismos de erosión se realizará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica (MO). El estudio de las fases presentes se llevará a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y las propiedades mecánicas se evaluarán a partir de medidas de microdureza Vickers (HV) y tenacidad (K_{Ic}).

2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

En la industria actual hay una necesidad creciente de materiales con buen comportamiento tribológico. En este término se engloban aquellas aplicaciones en las que se requiere elevada resistencia al desgaste como sucede en el mecanizado y conformado de metales (insertos de corte, matrices de trefilado y extrusión), materiales para rodamientos, engranajes, guías para válvulas en motores, sellos y rodamientos para transporte de gas, etc.

Dichas aplicaciones emplean en la actualidad aceros de herramienta (grados D, H, rápidos) y carburos cementados como materiales base, siendo entre estos últimos, el metal duro el más utilizado.

El metal duro es un material compuesto tipo cermet (cerámico-metal) que combina la elevada dureza, resistencia al desgaste y estabilidad química de la fase cerámica (carburo de wolframio WC), con la ductilidad y tenacidad de la fase metálica (cobalto Co).

Los cermets CW-Co están formados por una distribución homogénea de granos facetados de CW embebidos en una matriz de Co, cuyas propiedades dependen principalmente de su composición, microestructura y pureza química de los carburos.

Actualmente, el procesado a nivel industrial de herramientas de metal duro se realiza por sinterización de polvos micrométricos (1-4 μ m), pero la mejora de las propiedades mecánicas y la necesidad de herramientas de dimensiones micrométricas requieren el uso de polvos más finos, submicrométricos de tamaño <0.6 μ m y ultrafinos <0.3 μ m, donde los resultados publicados ponen de manifiesto su excelente potencial.

Los materiales nanoestructurados, sólidos constituidos por partículas de tamaño inferior a 100 nm, juegan un papel muy importante en la denominada nanotecnología, que explota nuevas propiedades físicas y químicas que aparecen en estos sistemas de tamaño intermedio entre los átomos y moléculas y los materiales masivos, y que es, sin duda alguna, una de las tecnologías emergentes del siglo XXI.

Aunque son muchas las preguntas por resolver, estos materiales presentan propiedades excepcionales de dureza, resistencia mecánica y resistencia al desgaste, junto con una mejora en las propiedades térmicas, ópticas y magnéticas, que los sitúa como materiales de máximo interés cuya incorporación en el mercado constituye una auténtica promesa.

Así, la reducción del tamaño de los polvos de WC y las mezclas WC-Co, hasta la escala nanométrica, y el desarrollo de cermets con microestructuras cada vez más finas, son actualmente, objeto de numerosos estudios y constituyen una promesa para la obtención de una nueva generación de carburos cementados con propiedades de dureza y tenacidad mejoradas y en consecuencia con un excelente comportamiento tribológico.

Desde hace algunos años diversos grupos de investigación dedican sus recursos a la mejora tribológica de estos materiales mediante el perfeccionamiento de ensayos que permitan conocer con exactitud estas propiedades. Una gran ayuda para su optimización y mejora del rendimiento en servicio de materiales que en su uso necesiten de estas propiedades antidesgaste.

Por todo ello, considerando las aplicaciones de este tipo de materiales es muy importante realizar un estudio y evaluación del desgaste erosivo de estos recubrimientos con el fin de mejorar sus características para optimizar su aplicación.

3. PANORAMA CIENTÍFICO

3.1 CARBUROS CEMENTADOS

3.1.1 DEFINICIÓN Y APLICACIONES.

Los carburos cementados, aleaciones conocidas también como metal duro, son materiales pulvimetalúrgicos obtenidos a partir de polvos finamente divididos de partículas duras de carburos refractarios, normalmente de wolframio aunque también pueden encontrarse de titanio, Tántalo, niobio, cromo, molibdeno y vanadio, sinterizados con uno o más metales del grupo del hierro (hierro, cobalto o níquel), que constituyen la fase ligante y forman una aleación de alta dureza, elevada resistencia a la compresión, al desgaste y Resiliencia. Las propiedades del metal duro se pueden modificar variando el porcentaje de fase ligante y de las partículas duras y el tamaño de éstas.

El diagrama de equilibrio carburo de wolframio-cobalto, representado en la figura 3.1 muestra, la existencia de un campo bifásico a temperatura ambiente. A nivel microestructural están formados por granos facetados rodeados por la fase ligante. A temperatura ambiente, el cobalto disuelve muy poco wolframio, pero a medida que aumenta la temperatura crece la solubilidad del carburo de wolframio en el cobalto. El carburo de wolframio precipitado a partir de la variación de solubilidad con la temperatura aparece en forma de polígonos facetados de tamaño mucho mayor que los del carburo de wolframio primitivo.[32]

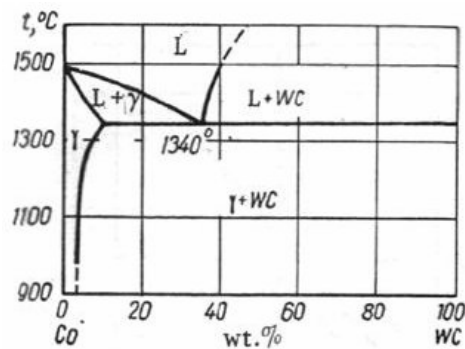


Figura 3.1 Diagrama de equilibrio del sistema carburo de wolframio cobalto.

Existen gran cantidad de composiciones cerámico-metal los cuales suelen clasificarse en:

- Carburos cementados o metal duro WC – Co.
- Metal duro base titanio, Tántalo ó niobio WC-(Ti, Ta, Nb)C-Co.
- Cermets (cerámico metal con una gran cantidad de TiC).
- Metales duros especiales.

A principios de siglo se descubrió que la capacidad de mecanizado de los aceros rápidos se debía a la presencia de partículas de carburo, sobretodo de carburo de wolframio. A partir de este momento se empezaron a crear herramientas de carburo de wolframio, aunque con poca aplicación industrial, ya que se requerían temperaturas de sinterización de más de 2000°C. En la década de los 20, Karl Schröter resolvió este problema añadiendo a las partículas de carburo de wolframio una fase metálica (acero o cobalto), de modo que el compuesto podía ser sinterizado a temperaturas entorno a los 1500°C. Este proceso alternativo de sinterización dio lugar a un material con menor porosidad, y considerable dureza.

La aparición de carburos cementados comenzó con la idea de sustituir los dados costosos del trefilado del diamante por filamentos de wolframio, este grupo de materiales sinterizados (WC-Co) tenía características excepcionales de niveles de dureza y resistencia al desgaste. La historia de los carburos cementados comenzó en Alemania durante la primera guerra mundial, cuando K. Schröter de Osram Studiengesellschaft tuvo éxito en producir la aleación, probablemente siguiendo una propuesta del Dr. Francisco Skaupy de los German Incandescent Gaslight Company. Kolaska ha dado los detalles completos de las perspectivas históricas. La Tabla 3.1 resume algunos de los progresos de los carburos cementados.

Tras esta aparición de carburos cementados, la atención fue fijada en mejorar las herramientas de corte y finalmente en una variedad de piezas de desgaste y de componentes de máquinas. Los carburos cementados fueron introducidos en el mercado por Fried Krupp de Alemania en 1927 bajo el nombre de widia (wie diamant-como el diamante) que sobrevive hoy. Esto consistió en una fase ligante del 6% de cobalto en WC. Aunque los descubrimientos importantes fueran hechos en Alemania, muchos de los

últimos desarrollos ocurrieron en los E.E.U.U., Austria, Suecia, Japón, y otros países. Actualmente, el buque insignia alemán Krupp Widia es la división Widia de la compañía estadounidense Cincinnati Milacron. La sede central sueca de la empresa Sandvich, es ahora la mayor productora del mundo de carburo de wolframio. En la antigua Unión Soviética (ahora CIS), la mejora en la producción de carburo cementado era también significativa. Se producían progresos innovadores en el ahorro del wolframio introduciendo otros carburos duros en el metal.

1923-25	WC-Co
1929-31	WC-TiC-Co
1930-31	WC-TaC (VC, NbC)-Co
1938	WC-Cr ₃ C ₂ -Co
1948-70	WC-Co submicrométricos
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C- Cr ₃ C ₂ -Co
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965-78	TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN, y Al ₂ O ₃ CVD recubrimientos en metal duro base WC
1968-69	WC-TiC-Ta(Nb)C- HfC-Co
1968-69	WC-TiC-Nb(Ta)C- HfC-Co
1969-71	Superficie termoquímica endurecida.
1974-77	Diamante poli cristalino en metal duro base WC
1973-78	Multicarburos, Carbonitruros/nitruro y recubrimientos de carburos/Carbonitruros/Nitruros/óxidos.
1983-92	Sinterización HIP 1992-95 Capa de diamante de CVD plasma
1994	Carburos cementados nanocristalino.

Tabla 3.1 Desarrollo de los carburos cementados.

Modificaciones en las composiciones de Schroter sustituyendo una porción de carburo de wolframio por otros carburos (particularmente de titanio, de Tántalo) llevaron a un descubrimiento importante: cuales eran las adiciones esenciales para el acero de corte a las velocidades que proporcionan ventajas económicas. El descubrimiento de Schwarzkopf de que las soluciones sólidas de más de un carburo son superiores a los carburos individuales marca el punto de partida del desarrollo de las herramientas de corte de Multicarburos para trabajar el acero en máquinas de alta velocidad.

Simultáneamente con el principio del carburo de tungsteno basado en carburos cementados, la atención de los científicos fue centrada hacia las aleaciones del wolframio libre (cermets basados en TiC), conducidas principalmente por la preocupación existente por las fuentes de materias primas. La culminación comercial industrial de tales productos vino alrededor 1960 después de la investigación de Humenik y Moskowitz en los laboratorios de investigación de Ford en Dearborn, donde fueron desarrollados los metales duros de carburo de titanio de fase ligante níquel-molibdeno. Tal material, sin ninguna duda, encontró interés técnico creciente debido mejoras en usos especiales, pero, debido a las buenas prestaciones del WC-Co, careció la universalidad de sus aplicaciones. Como tentativas fueron utilizados cada vez más para sustituir los carburos cementados basados en WC, lo que provocó una mejor valoración de este grupo de metales duros. Lo que claramente sugiere el predominio del carburo de wolframio entre todos los carburos en el desarrollo de metales duros.

La mayoría de las herramientas de corte eran históricamente de construcción soldada. Como los costes laborales se elevaron, llegó a ser más barato sustituir un parte móvil afianzada con una abrazadera de precisión que una herramienta soldada. Además, la vida del parte móvil podría ser ampliada agregando un triángulo u ocho en un cuadrado (partes móviles indexables). Hoy en día mecanizar por arranque de viruta está siendo cada vez más común.

En este tipo de procesado de materiales es muy importante la velocidad de corte de la herramienta, por lo que el desarrollo de materiales capaces de soportar velocidades cada vez mayores era y sigue siendo un reto. En la figura 3.2 puede verse la evolución cronológica de los materiales de corte frente a la velocidad de corte que pueden alcanzar.

Un hito en el desarrollo de partes móviles indexables fue la aparición, a principios de la década de los 60, de la deposición de vapor químico (CVD) de TiC sobre el WC-Co. Fue desarrollado en Suiza para el perfeccionamiento de un acabado final resistente al desgaste para las cajas de reloj de acero. Tales herramientas de corte revestidas ofrecieron mejoras en velocidades de corte y vida de la herramienta, También ampliaron el uso de partes móviles indexables en nuevas áreas. La deposición de vapor físico y los procesos modificados de CVD para recubrimientos, pronto entraron en juego. Las cualidades del CVD y de PVD fueron combinadas en un último proceso mejorado (plasma VCD). La última técnica, sin embargo, es CVD de metal duro con diamante puro o con una capa amorfa "como diamante". Más de una década ha pasado desde que Matsumoto demostró, por el método del filamento caliente, el primer acercamiento tecnológico a un proceso simple de la síntesis del diamante, los diamantes a presión baja. La fabricación industrial de tales carburos cementados recubiertos de diamante fue anunciada el otoño de 1994 por cinco compañías en la Automotive Tool Exhibition Fair de Chicago. Aunque la adherencia de la capa no pudiera todavía satisfacer los requisitos rigurosos, parece ser razonablemente buena para muchos usos.

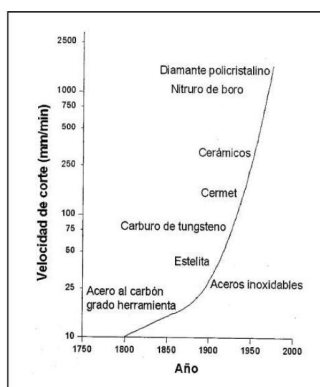


Figura 3.2 Evolución cronológica de la velocidad de corte para algunos materiales sobre muestras estándar desde 1850 a 2000.

Aunque los carburos cementados de grano fino WC-Co (tamaño de grano del WC por debajo de $1\mu\text{m}$) fueran introducidos desde en 1946, recientemente se han hecho estudios mas sistematicos. Las aleaciones tienden a sustituir parcialmente los aceros rapidos para usos que requieren altos niveles de dureza y de resistencia al desgaste. Hay una tendencia fuerte hacia usar incluso grados mas finos de carburos cementados incluyendo el grado nanocristalino.

Recientemente, se ha observado que ha habido nuevos desarrollos en los cuales aglomeraciones de grano fino con bajo contenido en cobalto han sido embebidas en una mezcla mucho mas resistente de carburos de tamapo medio con alto contenido en cobalto. El producto combina la resistencia al desgaste de las partvculas finas con la fuerza y resistencia al impacto de la matriz.

Desde el sector que los emplea, cerca del 67% del total de los carburos cementados se utiliza en la fabricación de herramientas para corte de metales. Explotación minera, perforación petrolífera, e industrias de tuneladoras que se llevan cerca del 13%. Los porcentajes de las industrias de la madera y la construcción son el 11% y el 9% respectivamente. De un tiempo a esta parte la demanda de carburos cementados para herramientas de corte casi se ha duplicado.

Globalmente, cerca de 2300 toneladas de metal duro fueron utilizadas para la fabricación de diversas herramientas que sumaban un valor del orden de 11 millones. Es interesante observar que hasta mediados de los 80, el porcentaje de aceros de alta velocidad era más alto que el de carburos cementados. Sin embargo, recientemente, la situación se invierte con los carburos cementados que tienen 50% del mercado local. Los aceros de alta velocidad tienen el 45%, la cerámica cerca del 4%, y el 1% es para el diamante poli cristalino (PCD) y el nitruro de boro cúbico (CBN).

Aunque la producción de carburos cementados tenga más de 70 años, el secreto de sus detalles todavía pertenece a las firmas multinacionales individuales que persisten en competir unas con otras, aunque algunos productores citaban características pseudocientíficas en sus campañas publicitarias. Es quizás debido a este secreto que la clasificación de carburos cementados ISO fue enmarcada de modo que ningún productor de carburos de ISO los califica de modo exactamente igual a otro. Simplemente da al usuario una idea del grado que debe plasmarse en escala de dureza y de tenacidad. En resumen, puede ser dicho indudablemente que el significado de carburos cementados sigue estando vigente. La aparición de otros materiales superduros no ha disuelto, sin embargo, el ímpetu de las básicas y aplicadas investigaciones de carburos de wolframio basados en carburos cementados. El énfasis ahora está más centrado en ganancias tecno-económicas y una vida más larga de la herramienta junto con métodos eficientes para la recuperación.

El carburo cementado WC-Co es el que más rango de uso tiene, debido a que demuestra los más altos valores de resistencia combinados con el menor desgaste a temperaturas de operación alrededor de los 600°C.

Algunas de las aplicaciones industriales más comunes de los carburos cementados son las siguientes:

- Martillos, cilindros, pistones. Estos elementos trabajan bajo condiciones en las que los metales duros tienen muy buena respuesta: suficiente estabilidad química frente al medio que los envuelve, buen acabado superficial de manera que se reduzca el desgaste, alta resistencia a compresión, poca deformación bajo esfuerzos mecánicos, y larga vida.
- Pistones de control y cilindros, los cuales trabajan bajo esfuerzos alrededor de los 100 MPa siguiendo un movimiento oscilatorio, de modo que están sujetos a un desgaste erosivo considerable.

- Válvulas, discos, partes por donde suelen desplazarse corrientes a gran velocidad que producen un desgaste erosivo, y también corrosivo en casos en que el fluido lo sea.
- Herramientas para la producción y el procesamiento de plásticos y sustancias cerámicas, donde durante el granulado, el efecto corrosivo y el desgaste abrasivo puede llegar a reducir considerablemente la vida de las herramientas.
- Herramientas para pulverización, donde el contacto directo entre las sustancias que hay que pulverizar y las herramientas de pulverización provoca el desgaste de las superficies en contacto.
- Discos de fricción, manómetros, cojinetes, los cuales se ven expuestos a diminutas partículas en suspensión en las aguas de los lagos y los ríos que en contacto con superficies blandas pueden crear depresiones. Además, los residuos creados pueden penetrar en los huecos del sello, provocando sobrecarga de los puntos en contacto.

3.1.2 CLASIFICACIÓN

Los carburos cementados se clasifican según su contenido en ligante metálico y el tipo de partículas de carburo presentes en el compuesto. El ligante suele ser cobalto, variando su contenido de un 3 a un 13% en peso para herramientas de corte, pudiendo llegar hasta un 30% en peso para componentes resistentes al desgaste. El tamaño medio de las partículas de carburo varía desde menos de 1 mm hasta 8 mm. Típicamente se habla de grano de carburo extra-fino (0.8 mm), fino (1.2 mm), medio (2.5 mm), medio grueso (4.0 mm), grueso (6 mm) y vasto (8.0 mm). Las densidades de estos materiales oscilan entre los 14 gr/cm³ y 15 gr/cm³, y sus durezas van desde los 770 Hv30 a los 1930 Hv30.

Las herramientas de metal duro se clasifican por sus aplicaciones, pero éstas dependen fuertemente del tamaño de grano en su microestructura. Cada fabricante y empresa tiene su propia denominación respecto al rango del tamaño de grano en su herramienta, pero las descripciones más comunes comercialmente son la alemana y la inglesa (tabla 3.2).

Tamaño de grano	Descripción alemana	Descripción inglesa
< 0.2 μm (predicción)	Nano	Nano
0.2 – 0.5 μm	Ultrafein	Ultrafine
0.5 – 0.8 μm	Feinest	Submicron
0.8 – 1.3 μm	Fein	Fine
1.3 – 2.5 μm	Mittel	Medium
2.5 – 6.0 μm	Grob Coarse	Coarse
> 6.0 μm	Extragrob	Extracoarse

Tabla 3.2. Clasificación del tamaño de grano en las herramientas de metal duro. (Cortesía Kennametal Ibérica S.L.).

A continuación se describen algunas de las características más esenciales de las herramientas de carburo cementado según sus aplicaciones como herramientas para conformado, herramientas para mecanizado, y herramientas para minería.

Herramientas de metal duro en operaciones de conformado Se emplean principalmente en operaciones de grandes deformaciones en frío, como el troquelado, estampado, extrusión, trefilado y en corte de precisión. Son extremadamente resistentes a la abrasión, adhesión y cualquier desgaste o alteración en su superficie, además de soportar altos esfuerzos mecánicos. En la tabla 3.3 se muestra una clasificación comercial de algunos grados de metal duro con algunas de sus propiedades y aplicaciones [20].

Tamaño grano	Tipo	Composición (% en peso)			Dureza HV30	TRS ¹ (MPa)	Aplicación
		WC	TiC/TaC/NbC	Co			
Fine	GT 10 F	94	---	6	1780	3000	Conformado de acero y de materiales no ferrosos
	GT 20 F	84	2	14	1750	3600	
Medium	GT 10	94	---	6	1600	2000	Trefilado de alambre de hierro y aplanado
	GT 20	86	2	12	1300	2450	
Coarse	BT 15	92	---	8	1250	2300	Conformado de grandes punzones de acero al alto carbono
	BT 40	85	---	15	1050	2800	
medium	GT 10 HIP ²	94	---	6	1550	2900	Operaciones de corte
	GT 20 HIP	86	2	12	1250	2600	

Tabla 3.3 Propiedades de algunos grados de metal duro para conformado en frío.

*1 TRS son las siglas en inglés para Tensile Rupture Strength (resistencia transversal a la fractura).

*2 HIP se refiere a que han sufrido un tratamiento de compresión isostática en caliente (HIP, en inglés).

Herramientas de metal duro en operaciones de mecanizado Son el grupo más importante de herramientas de mecanizado junto con el acero rápido. Se emplea principalmente en forma de insertos en donde el filo de corte es la parte herramental más importante. Suelen emplearse con recubrimientos y se clasifican de acuerdo con la norma ISO 513 en los grados P, M, y K [20].

Grupo de mecanizado P: Son ricos en TiC y TaC, poseen una alta resistencia en mecanizado a altas temperaturas, pero su resistencia a la abrasión es baja. Se utilizan para mecanizar aceros y hierros dúctiles y con viruta larga.

Grupo de mecanizado M: Combina buena resistencia a temperaturas altas con buena resistencia a la abrasión. Se emplean en casos donde el mecanizado provoca corrosión por ácidos, y para mecanizar aceros austeníticos y fundiciones grises duras.

Grupo de mecanizado K: Su resistencia con el aumento de la temperatura es baja. Se componen principalmente de WC-Co con algún pequeño porcentaje de inhibidores de crecimiento. Se utilizan para el mecanizado de materiales frágiles de viruta corta, fundiciones, materiales no ferrosos, roca, piedra y madera (figura 3.3).



Figura 3.3 Fresas para madera.

En la tabla 3.4 se pueden observar algunos ejemplos de la denominación junto con sus propiedades y su tendencia a disminuir o aumentar su resistencia al desgaste y su tenacidad [20].

Grupo	Incremento en propiedades	Composición (% en peso)			Dureza HV30	TRS (MPa)	Aplicación
		WC	TiC/TaC/NbC	Co			
P 02	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; margin-right: 10px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Resistencia a la abrasión y dureza (velocidad de corte)</div> <div style="border-left: 1px solid purple; border-right: 1px solid purple; height: 100px; margin-right: 10px;"></div> <div style="border-left: 1px solid blue; border-right: 1px solid blue; height: 100px; margin-right: 10px;"></div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Tenacidad (avance)</div> </div>	33	59	8	1650	800	Aceros
P 40		74	12	14	1350	1900	
M 10		84	10	6	1700	1350	Acero inox. y fundición
M 40		79	6	15	1350	2100	
K 03		92	4	4	1800	1200	Fundición
K 40		88	—	12	1300	2200	

Tabla 3.4 Propiedades de algunos ejemplos de grados de metal duro para herramientas de mecanizado.

Herramientas de metal duro en minería Son herramientas compuestas únicamente por WC-Co prácticamente sin aditivos, y en las que lo más importante es encontrar la relación dureza-tenacidad a partir del contenido en cobalto, que varía entre el 6 y el 15% [20].

Se emplean como insertos en las brocas y en partes de la herramienta que sirven de protección contra el desgaste. Las operaciones que más se realizan son las típicas de la minería: taladrado rotacional, de percusión y mixto, así como corte, desbaste y rectificado. Podemos ver una de éstas herramientas para perforación en la figura 3.4.



Figura 3.4 Broca de WC-Co para perforado de cemento y roca.

En la tabla 3.5 se presentan algunas de sus propiedades que dependen directamente del grado o contenido de cobalto [20].

% Co en peso	% WC en peso	Incremento en propiedades	Dureza HV30	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	TRS (MPa)	Aplicación
6	94	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">Dureza</div> <div style="margin-right: 5px;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 5px;">Tenacidad</div> <div style="margin-right: 5px;">↓</div> </div>	1400	12.8	2500	Inserto en broca
9	91		1130	13.2	2800	Cortadora, broca para dolomita
12	88		1100	13.4	2900	Rectificado, punzones
15	85		1050	14.1	3000	Punzones redondos, desbaste en roca

Tabla 3.5 Propiedades de herramientas de metal duro de diferentes grados para minería.

3.1.3 FASES CONSTITUYENTES

Los carburos cementados están constituidos por varias fases:

- Fase α (cerámica): carburo de wolframio (WC)
- Fase β (metálica): ligante metálico (Co, Fe, Ni...)
- Fase γ : otras fases de carburos combinados (TiC, TaC, NbC...)
- Otras fases (η , χ , κ , γ): compuestos o fases nocivas

Fase α (cerámica)

El carburo de wolframio constituye la fase mayoritaria con un tamaño de grano que puede variar entre 1 y 10 μm . Hoy en día se desarrollan un número importante de trabajos con carburos de tamaño ultra fino. Así se habla de rango submicrométricos (de 0,5 hasta 1 μm) y de rango nanométrico (menores a 0,5 μm).

En la literatura existen 3 tipos de carburos establecidos: W_2C , WC y $\alpha\text{-WC}_{1-x}$. El carburo WC, que es el más abundante, presenta una estructura hexagonal con un apilamiento simple de tipo ABA. Los valores de los parámetros a y c son, respectivamente, 0,2906 y 0,2837 nm.

En los metales duros con alto contenido de carburos WC, se considera que los carburos forman una estructura continua que soporta las cargas a las que se somete el material. Este hecho proporciona un material más rígido y duro que en el caso de tener un esqueleto formado por fase metálica.

Fase β (metálica)

El ligante es el que aporta tenacidad al compuesto. La composición de esta fase no es estequiométrica ya que contiene wolframio y carbono en solución sólida. Se trata en realidad de una aleación Co-W-C.

La cantidad de wolframio en solución sólida depende del contenido en carbono del metal duro: cuanto más carbono, menos wolframio habrá y viceversa. El elemento que se usa más como ligante es el cobalto.

El cobalto puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas, que podemos ver en la figura 3.5 [21]: hcp (hexagonal close packed), estable a temperaturas por debajo de los

400 °C, y FCC (face centered cubic), estable a temperaturas mayores. Los parámetros de red son, a temperatura ambiente, 0,2707 y 0,4069 nm para a y c, respectivamente, en la estructura hcp, y de 0,3545 nm en la FCC. La fase FCC se estabiliza por la presencia de carbono y wolframio en la solución sólida de cobalto, de manera que, en la mayoría de los carburos cementados, éste existe en la forma FCC. No obstante, cuando se somete a deformación, el cobalto puede cambiar a hcp, hecho no deseado ya que la fase hcp, más frágil, favorece la propagación de fisuras. [22]

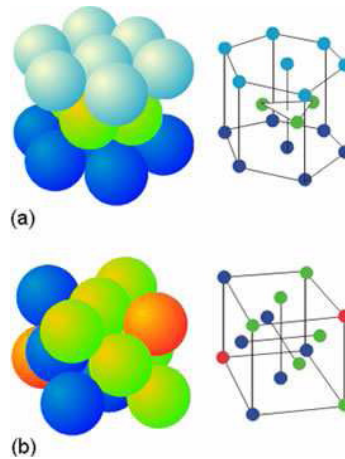


Figura 3.5 Celdas unidad del cobalto: empaquetamientos compactos hexagonal (a) y cúbico (b).

Fase γ

En aplicaciones en altas temperaturas se puede utilizar metales duros con contenidos en carburo distintos del wolframio. Se refieren generalmente a los Cermets (Cerámico-Metales) que constituyen la fase continua como los carburos de niobio (NbC), de titanio (TiC) o de vanadio (VC). Estos elementos inhiben el crecimiento del tamaño de grano, hecho que permite conseguir muy buena resistencia a la oxidación y estabilidad térmica.

Otras fases (η , χ , κ , γ)

En el sistema WC-Co existen, además de las fases cerámicas y metálicas ya comentadas, otras fases consideradas como nocivas. De todas, la fase η es la más importante. Se forma cuando existe una determinada descarburación (deficiencia de carbono). Por el caso contrario, un exceso de carbono ocasiona la formación de grafito.

La fase η es un compuesto terciario complejo de wolframio, cobalto y carbono que tiene una estructura fcc. Se forma en los bordes de grano cuando el W_2C , formado durante la descarburación en el proceso de sinterización o ya existente en el polvo de WC inicial, reacciona con el cobalto. La estructura formada por nódulos crece según las condiciones de sinterización, generando áreas ramificadas. La morfología de la fase η varía desde partículas finamente dispersas a bajos niveles de descarburación, hasta áreas mayores en metales duros con elevada deficiencia en carbono. La presencia de esta fase η induce una gran fragilidad y reduce las propiedades mecánicas de los metales duros. [22]. Podemos resumir el aporte de las diferentes fases en términos generales:

- Fase cerámica: Carburos de W, Ti, Nb y Ta
Dureza: resistencia al desgaste
Resistencia a altas temperaturas: corrosión y fluencia
- Fase metálica: generalmente de Ni o Co

3.1.4 PARÁMETROS MICROESTRUCTURALES

Los parámetros más utilizados para describir la microestructura de los carburos cementados son la fracción en volumen de cobalto V_{Co} y el tamaño de las partículas de carburo d_{WC} , aunque también existen otros parámetros, los cuales se exponen a continuación.

3.1.5 FRACCIÓN EN VOLUMEN DE COBALTO:

Al aumentar la fracción en volumen de cobalto, como se trata de un material mucho más dúctil que el carburo de wolframio, aumentará la tenacidad del material, disminuyendo a la vez su dureza.

3.1.6 TAMAÑO DE GRANO DE CARBURO:

Se trata de un parámetro relevante, ya que condiciona de forma muy importante las propiedades del carburo cementado, de manera contraria a los efectos producidos por el contenido en cobalto del material: un tamaño de grano pequeño dará más dureza al metal duro, pero también disminuirá su tenacidad.

Debido a la importancia del tamaño de grano en el comportamiento del material, es trascendental el control del crecimiento durante la sinterización o tratamientos posteriores. El control del carbono y de una buena distribución del cobalto es determinante para evitar anomalías en los granos de carburos. Muchas de las impurezas detectadas en los polvos de partida parecen no tener efecto en el crecimiento de grano. Sin embargo se intenta inhibir el crecimiento de grano añadiendo carburos de metales de transición. Es sabido que actúan como afinadores de grano los carburos de Li, Na, K, Ni, Sn, V, Mo, Cr, Si y Al mientras que los de Ni, P y C aumentan la tendencia del crecimiento de grano normal.

CONTIGÜIDAD (C):

Se define como la fracción de área específica superficial de WC compartida por partículas de la misma fase. Es una medida de la conectividad entre los granos de WC. La medición de este parámetro se hace linealmente a partir de micrografías del material:

$$C = \frac{2N_{WC/WC}}{2N_{WC/WC} + N_{WC/Co}}$$

Donde $N_{WC/WC}$ es el número de intercaras WC/WC interceptadas y $N_{WC/Co}$ el número de intercaras WC/Co interceptadas. Así, una fase completamente coherente posee un factor de contigüidad de 1, mientras que una fase con granos aislados entre ellos dará un factor de contigüidad igual a 0.

La contigüidad varía con el contenido de cobalto, con el tiempo de sinterización y también con la temperatura aunque no de una forma demasiado pronunciada. La contigüidad disminuye con el incremento de porcentaje de la fase ligante (figura 3.6), lo que se atribuye al hecho de que la probabilidad de coincidencia espacial entre carburos disminuye con el incremento de fase ligante. Por otra parte, tanto el aumento de temperatura como la prolongación del tiempo de sinterizado influyen en el equilibrio de la contigüidad del material haciéndola disminuir aunque de una forma poco acusada.[23]

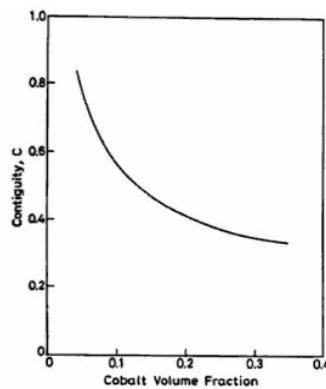


Figura 3.6 Contigüidad del CW frente al volumen de cobalto.

CAMINO LIBRE MEDIO:

Es un parámetro que relaciona la microestructura con las propiedades del material, y tal y como indica su nombre, es la media de todas las distancias entre carburos presentes en una micrografía. Depende del tamaño de grano y del contenido de cobalto. Debido a que se trata de un parámetro de dimensiones inferiores a una micra, a menudo se mide a partir del tamaño de los granos de carburo, en vez de medirlo directamente. En los materiales en los que las fases están distribuidas uniformemente, la ecuación que relaciona el tamaño de la fase de cobalto con el tamaño de grano de WC es:

$$\frac{d_{Co}}{V_{Co}} = \frac{d_{WC}}{V_{WC}}$$

Donde d_{Co} es el camino libre medio de la fase Co, d_{WC} el tamaño medio de los carburos, V_{Co} la fracción en volumen de cobalto, y V_{WC} la fracción en volumen de la fase WC.

Pero en los casos en que las partículas de una fase predominan sobre las de otra y poseen un valor de contigüidad C, el camino libre medio viene dado por: donde d_{Co} es el camino libre medio de la fase Co, d_{WC} el tamaño medio de los carburos, V_{Co} la fracción en volumen de cobalto, y V_{WC} la fracción en volumen de la fase WC.

3.2 FABRICACIÓN

3.2.1 OBTENCIÓN DEL POLVO

El polvo de wolframio procede de la wolframita (Fe, Mn)WO, o de la scheelita (Ca WO₄). La wolframita suele contener 0,3-0,5% de trióxido de wolframio y, en menas excepcionalmente ricas, llega al 1%. Se concentra la wolframita separando por gravedad o magnéticamente la mena molida, mientras que la scheelita se concentra por flotación.

El metal se extrae atacando el mineral a 900-1000°C en fusión alcalina oxidante (carbonato sódico en presencia de aire, nitrato o clorato). Tras un laborioso proceso se obtiene trióxido de wolframio, tanto a partir de la wolframita como de la scheelita. El tamaño de las partículas de trióxido de wolframio, que depende de la temperatura de operación, es muy importante ya que influye en el tamaño del polvo de wolframio que se quiera obtener.

En la industria, el wolframio se produce reduciendo el trióxido con hidrógeno en un horno tubular a una temperatura de unos 860°C. El polvo de óxido se deposita en navecillas que pasan a través del horno a contracorriente con el gas reductor. A partir del óxido se llegan a obtener polvos de 8 micrómetros de diámetro. El proceso de carburación se realiza mediante la difusión del carbono desde la superficie de las partículas de wolframio hacia el interior. Aumentando la temperatura y el contenido en carbono, aparece W_2C y WC , desapareciendo el wolframio y pasando a ser polvos de carburo de wolframio. Los polvos de carbono son grafito o negro de humo obtenido a partir de gas metano, butano... La velocidad del proceso es mayor en vacío que en atmósfera de hidrógeno. En cuanto a la temperatura, en atmósfera de hidrógeno deben alcanzarse temperaturas comprendidas entre 900-1400°C, mientras que calentando en horno de vacío se deben alcanzar temperaturas del orden de 800-1300°C.

Los distintos métodos de fabricación de carburos pueden resumirse en cinco:

- Carburación de polvos metálicos con carbón sólido.
- Carburación de polvos de óxido con carbón sólido.
- Carburación de polvos de metal con gases carbonosos.
- Carburación con gases carbonosos de óxidos metálicos pulverizados.
- Deposición electrolítica de sales fundidas.

Los carburos cementados se fabrican mediante un proceso pulvimetalúrgico. En la figura 3.7 se muestra un esquema de los diferentes pasos llevados a cabo para la preparación de estos materiales. Las etapas del proceso de fabricación de los carburos cementados son las siguientes:

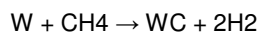
- Preparación del polvo de carburo de wolframio (WC).
- Mezclado y molienda de los polvos.
- Compactación.
- Sinterización.

3.2.1.1 PREPARACIÓN DEL POLVO DE CARBURO DE WOLFRAMIO

Para lograr un acabado superficial y un control dimensional adecuado de la pieza a fabricar se requiere un tratamiento posterior al sinterizado.

El carburo de wolframio (WC) se obtiene mediante la carburación del polvo de wolframio puro. El polvo de wolframio se mezcla con negro de humo o grafito sintético de elevada pureza para hacer barras que posteriormente se trituran. La carburación se efectúa en presencia de hidrógeno a temperaturas entre 1400 y 2650 °C.

El hidrógeno reacciona con el carbono para formar metano que a su vez reacciona con el wolframio para formar el carburo, según:



Es muy importante controlar la cantidad de carbono porque si hay en exceso, puede dar lugar a grafito mientras que si está en defecto, existe la posibilidad de que se forme la fase η . Ambos casos conducen a una disminución de las propiedades mecánicas del producto.

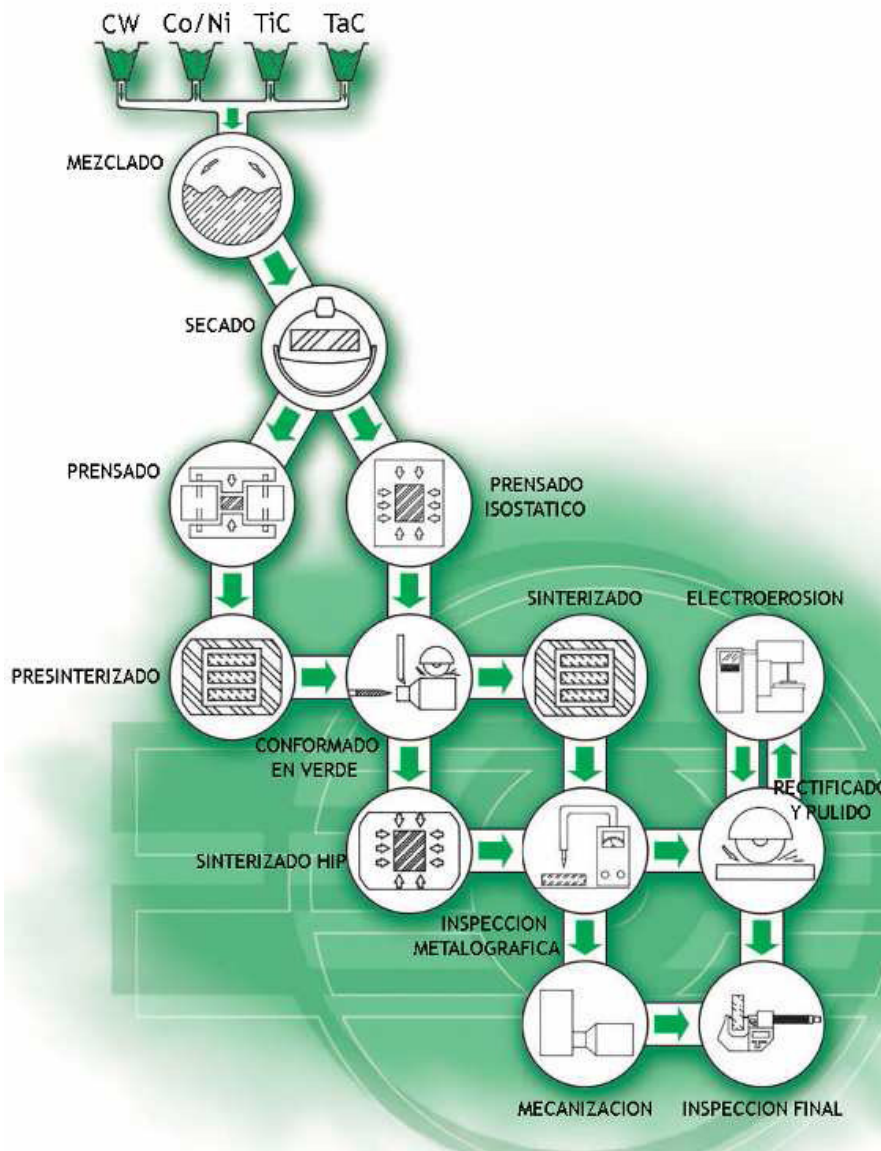


Figura 3.7 Proceso de fabricación de los carburos cementados, CW-Co. [23]

A continuación, se mezcla el polvo de carburo con el polvo del metal para conseguir una distribución homogénea. El paso siguiente consiste en tamizar y granular el polvo para obtener las características deseadas en cuanto a densidad aparente, tamaño y geometría del agregado.

3.2.1.2 COMPACTACIÓN

Mediante varios métodos, la mezcla de polvos se compacta. La técnica más corriente es el prensado en frío unidireccional pero, dependiendo del tamaño de la pieza final, se puede utilizar prensado en caliente y/o isostático. Las presiones habituales de prensado son 200 MPa aproximadamente. Ya que se produce una gran disminución de las dimensiones ($\geq 20\%$) del componente durante el sinterizado, la pieza inicial se tiene que hacer más grande para compensar.

3.2.1.3 SINTERIZADO

La sinterización de los carburos cementados se efectúa en fase líquida en atmósfera de hidrógeno o en vacío. El proceso puede dividirse en las siguientes etapas:

- eliminación del lubricante utilizado para el prensado
- densificación
- desarrollo de la microestructura.

A la temperatura de transformación eutéctica se forma un líquido rico en Co que se infiltra en el esqueleto formado por los granos de WC. Esto conlleva una contracción lineal de 25-30 %.

Los carburos cementados se sinterizan a temperaturas entre 1370-1425 °C. A estas temperaturas, existen cambios en el tamaño, forma y distribución de los granos de WC así como también en la distribución de la fase ligante.

Durante el enfriamiento, el WC disuelto en el líquido precipita y se generan tensiones residuales microscópicas debido a los diferentes valores de coeficientes de expansión térmica entre las fases presentes en el material. Así, tensiones residuales de tracción se inducen en la solución sólida rica en Co mientras que un estado tensional compresivo se genera en la fase WC₃.

Aplicando un correcto sinterizado a capas de WC nano estructurado la dureza, la tenacidad y la resistencia al desgaste pueden verse incrementadas. [70]

3.2.2 FABRICACIÓN DEL METAL DURO

El proceso de producción de los carburos cementados (figura 3.8) empieza por la mezcla de los polvos y su posterior molido en un molino de bolas. Para asegurar un material fuerte y libre de poros con suficiente resistencia, los polvos de carburo deben sinterizarse con un aglutinante metálico, un agente ligante que se añade a la mezcla (generalmente cobalto) en forma de polvo fino. La proporción de este aglutinante va de un 4 hasta un 20% en peso. Los dos materiales son molidos durante algunas horas o días en un líquido orgánico, como puede ser el hexano en un molino de bolas, para obtener una mezcla homogénea. La molienda sirve también para refinar el tamaño de las partículas. Seguidamente, la mezcla de wolframio y carbono es cargada en un horno de inducción al vacío y calentada aproximadamente hasta 1550°C para carburizar el wolframio y el carbono en forma de mono carburo de wolframio, así como para secarla.

La mezcla molida se consolida mediante un prensado en frío, en unas matrices que ya tienen la forma del producto final deseado. Durante este paso hay que tener en cuenta el efecto de disminución del volumen que ocurre durante el último estadio de la sinterización, que puede llegar a ser del 40% en volumen.

Un método alternativo para la compactación del polvo es el prensado en caliente, en matrices de grafito, método utilizado cuando el componente que se debe fabricar es demasiado grande para utilizar el prensado en frío. Otro método es el prensado isostático, en el cual la mezcla de polvos se carga en un molde cerrado y flexible que está suspendido en un líquido dentro de un recipiente a presión. Un último método de compactación puede ser la extrusión, en la cual los carburos cementados son mezclados con un plastificante.

El pre sinterizado es un tratamiento térmico a baja temperatura llevado a cabo en hidrógeno o en vacío, para extraer el lubricante de la matriz y para dar la suficiente resistencia al compactado para permitir un preformado si fuera requerido.

El sinterizado de los compactos de carburo de wolframio-cobalto se lleva a cabo con el cobalto ligante en fase líquida. El compacto se calienta en atmósfera de hidrógeno o en vacío de 1350 hasta 1600°C, dependiendo de su composición. A pesar de las altas presiones utilizadas durante la compactación de los polvos, el porcentaje en volumen de porosidad es elevado. Sólo durante la temperatura de sinterización se da una densificación hasta casi el máximo teórico, eliminando así prácticamente toda la porosidad.

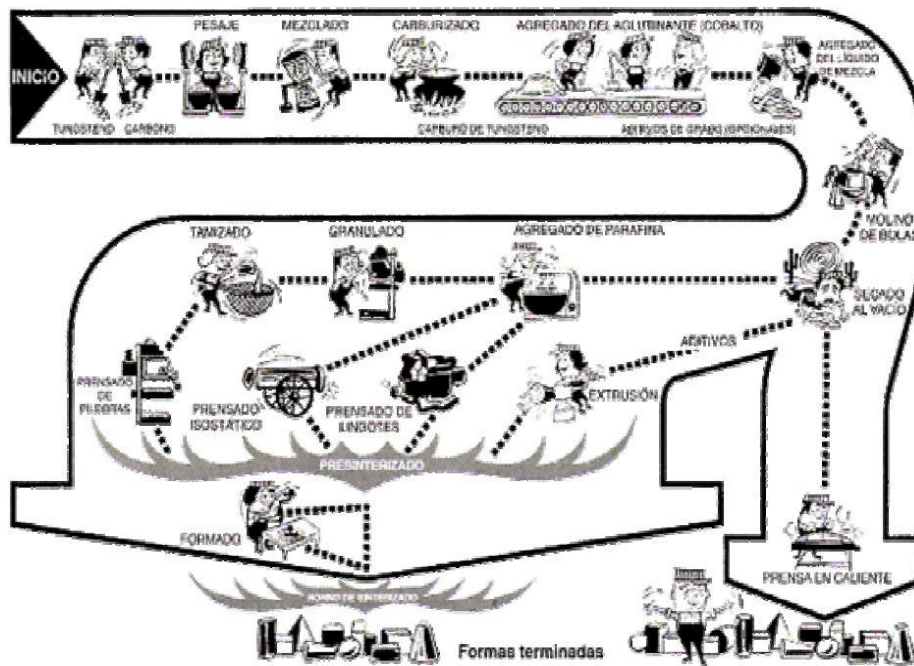


Figura 3.8 Proceso de fabricación de productos de carburos cementados.

Durante el tratamiento por calor, el WC se disuelve gradualmente dentro de la fase gamma del cobalto, y su punto de fusión se reduce, de tal forma que finalmente el metal funde.

La manufactura de carburos cementados implica costes relativamente bajos. Por su resistencia al desgaste, que supera entre 12 y 20 veces la del acero rápido, se emplean en herramientas de metal-duro para mecanizado y corte (taladros, fresas, terrajas, discos de corte, etc.). Otras ventajas se refieren a su punto de fusión, más bajo que el de los carburos de wolframio sin base de cobalto, lo que rentabiliza el coste de la adición de este metal. [25]

3.2.3 OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Se entiende por recubrimientos duros aquellas películas delgadas con las que se recubren las superficies de muchas piezas de uso técnico con la finalidad de proporcionarles mayor dureza y mayor resistencia al desgaste. También los recubrimientos pueden aportar otras propiedades de gran importancia para aplicaciones específicas como pueden ser: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas especiales en la superficie o también producir colores y texturas con finalidad decorativa. En nuestros días, los recubrimientos más modernos son los llamados recubrimientos en capa fina: capas delgadas de uno o varios materiales con espesores pequeños, desde algunos nanómetros hasta unas pocas micras, y de alta calidad tanto en su composición como en su estructura. Su desarrollo fue retardado debido a las tecnologías avanzadas involucradas, tales como: tecnología de alta corriente y voltaje, tecnologías de control de proceso y electrónicas relacionadas, física y química de plasma y tecnología de vacío.

Reemplazando una placa sin recubrir por una placa con recubrimiento se logra un aumento de la resistencia a la fricción, un coeficiente de rozamiento reducido y una barrera térmica efectiva. Además, la velocidad de corte y/o la vida de la herramienta aumentan exponencialmente. Este efecto continúa durante bastante tiempo aún habiendo desaparecido parcialmente el recubrimiento, lo que hace que se reduzca el desgaste en cráter cuando se mecaniza acero. Toleran altas temperaturas lo que significa mayores velocidades y avances. Los principales materiales utilizados para la obtención de recubrimientos son:

- Carburos: de titanio, de wolframio, de cromo, de silicio, de niobio...
- Nitruros: de titanio, de cromo, de cromo-aluminio, de titanio-aluminio...
- Carbonitruros: de titanio...
- Óxidos: alúmina...
- MoS₂, DLC (Diamond Like Carbon) y diamante.

Existen diferentes técnicas para la preparación de recubrimientos, utilizadas según el tipo de recubrimiento que se quiera depositar, ya que cada una de ellas implica unas condiciones diferentes que pueden afectar de alguna manera a la microestructura del recubrimiento final. Estas técnicas pueden verse en la figura 3.9.

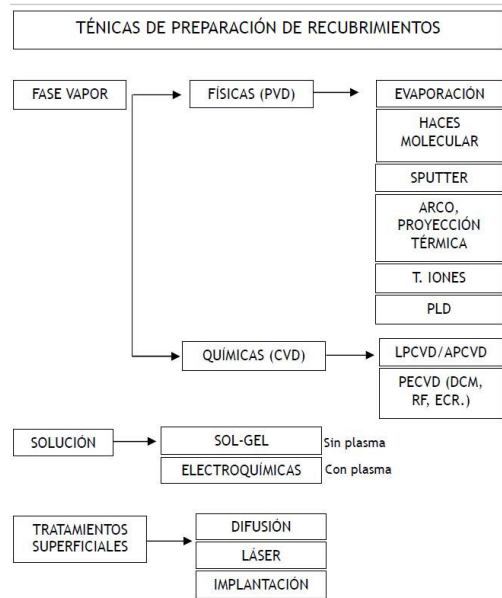


Figura 3.9 Técnicas de preparación de recubrimientos.

Dependiendo de la técnica de preparación de recubrimientos que se utilice se obtienen unas características del recubrimiento diferentes como puede ser un espesor de capa diferente, como puede verse en la figura 3.10. La técnica que consigue mayores espesores es la de proyección térmica y la que deposita un menor espesor de capa es la MBE. [26]

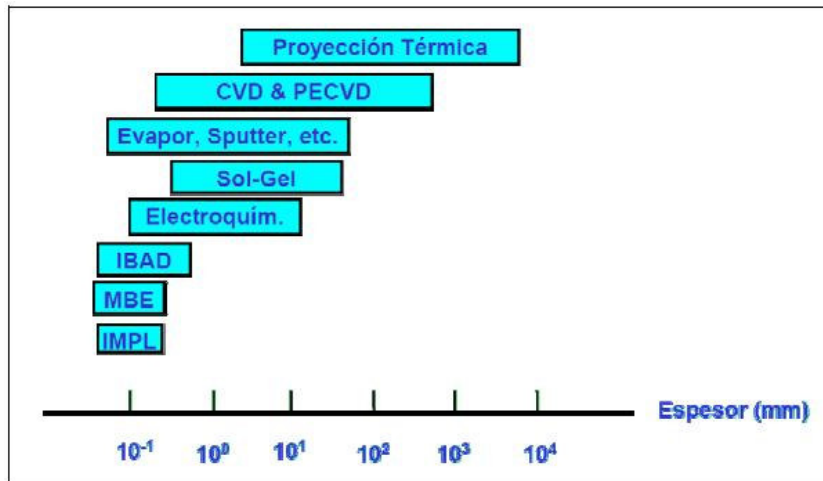


Figura 3.10 Rango de espesores de capa dependiendo de la técnica de preparación de recubrimientos.

Cada una de las técnicas utilizadas necesita una temperatura de preparación para que la deposición de polvo sea llevada a cabo de forma correcta, con el fin de conseguir las mejores propiedades, esta temperatura se representa en la figura 3.11. [26]

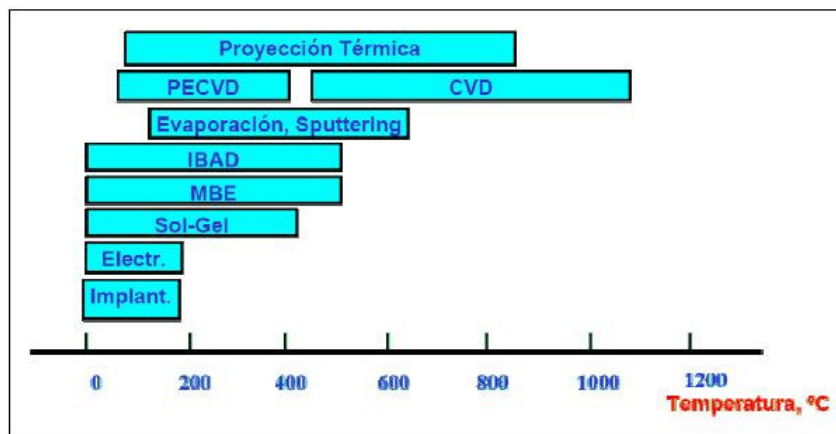


Figura 3.11 Rango de temperaturas de preparación dependiendo de la técnica utilizada.

De cara a la elección de una de estas técnicas para la obtención de recubrimientos deben de tenerse en cuenta una serie de criterios para una correcta selección. Éstos suelen ser: [26]

- Material que ha de ser depositado (composición, estructura, etc)
- Espesor, velocidad de deposición.
- Limitaciones impuestas por la temperatura de deposición.
- Adhesión del depósito al sustrato.
- Homogeneidad de las capas (espesor, composición, etc.)
- Pureza de los materiales de partida.
- Complejidad y coste del equipo.
- Disponibilidad y Problemas de seguridad en el manejo de las materias primas (técnicas de CVD).
- Eliminación de subproductos para evitar la contaminación.

Las técnicas más utilizadas son las de fase vapor. Clasificadas en: [26]

- Técnicas físicas (PVD): Se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos.

Técnicas químicas (CVD): Se parte de directamente de los gases (a veces en forma líquida que pasan a estado vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

Y dentro de éstas, los más empleados industrialmente son los métodos de Proyección térmica: la proyección por plasma atmosférico y la proyección por combustión de alta-velocidad (HVOF). La técnica de 'Proyección térmica' es un término genérico para designar diferentes técnicas en las cuales se realiza un depósito en forma de recubrimiento a partir de un material fundido mediante un proceso de activación en un plasma térmico. Para ello, se introduce polvo del material en la región del plasma, de forma que el material fundido se proyecta después en forma de pequeñas gotas sobre la superficie a recubrir, puede verse el proceso en la figura 3.12 [27]

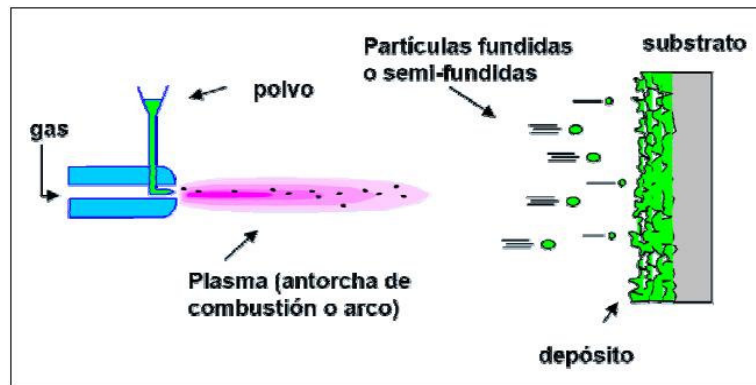


Figura 3.12 Esquema del proceso de proyección térmica.

En general, los recubrimientos obtenidos por proyección térmica (figura 3.13) son de capa gruesa (50-500 μm), porosos (2-15% según la técnica), y presentan una alta rugosidad superficial ($R_a \approx 3-15 \mu\text{m}$). Algunas de las aplicaciones principales de estos recubrimientos son: protección contra el desgaste, corrosión, estabilidad dimensional, choque térmico y/o altas temperaturas, así como la obtención de recubrimientos aislantes.

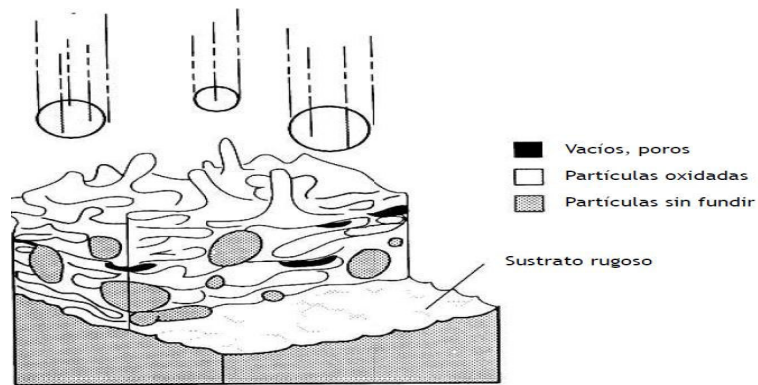


Figura 3.13 Esquema de la deposición de recubrimientos mediante proyección térmica.

Las partículas fundidas salpican y deforman, al principio se fijan sobre irregularidades en el sustrato, luego se ensartan con otras. Los vacíos pueden ocurrir si el depósito atrapa al aire. Las partículas recalentadas en la llama se oxidan. Las partículas sin fundir se pueden encajar simplemente en las que ya están acumuladas. [28]

4.1.1 PARÁMETROS DE PROYECCIÓN.

Para la proyección de los recubrimientos fueron utilizados dos clases de polvos, polvos micrométricos y polvos nanométricos. Las características de los polvos son mostradas en la tabla 3.7, el tamaño granulométrico se refiere al tamaño de los aglomerados, que los constituyen partículas de tamaño entre 50nm a 500nm.

He (slpm)	Intensidad (A)	Distancia de proyección (mm)	velocidad de proyección (mm/s)	flujo Masico (g/min)
120	475	110	1000	30
120	625	110	1000	30
120	675	110	1000	30
120	725	110	1000	30

Tabla 3.6. Parámetros empleados durante proyección por Plasma

polvo	proveedor	referencia	composición	Tamaño de los aglomerados	Tamaño de las partículas
micrométrico	Sulzer- Metco	72F - NS	WC-12Co	15- 45 μm	500 nm - 2 μm
nanométrico	Inframat AM	Infralloy S7412	WC-12Co	5-45 μm	50 – 500 nm

Tabla 3.7 Características de los polvos empleados.

Los polvos han sido proyectados sobre sustratos de acero al carbón. Antes de proyectarse, los sustratos fueron sometidos a un proceso de grit-blasted sobre un lado del sustrato, con el fin de mejorar la adherencia de las capas del recubrimiento.

Teniendo en cuenta la intensidad del plasma y el tamaño de los polvos empleados, se depositaron 6 tipos diferentes de recubrimientos como se puede ver en la tabla 3.8.

Intensidad del Plasma empleada (A)	Tamaño del polvo	Recubrimiento obtenido
475	Micrométrico	m-475
475	Nanométrico	n-475
625	Micrométrico	m-625
625	Nanométrico	n-625
725	Micrométrico	m-725
725	Nanométrico	n-725

Tabla 3.8. Recubrimientos obtenidos mediante proyección por plasma atmosférico a diferentes intensidades.

3.3 PROPIEDADES

3.3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Dureza - La gran aplicación de los carburos cementados como herramienta se debe a su elevada dureza, como se observa en la figura 3.14 y resistencia a la compresión. La dureza más baja del metal duro es superior a la más alta conseguida con los aceros de utilaje (HRC=67). La secuencia de los materiales más duros empleados en la tecnología es:

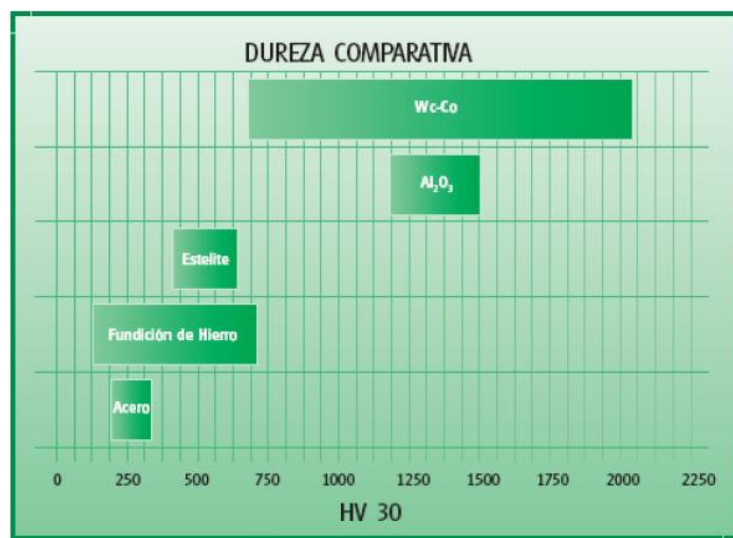
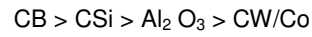


Figura 3.14 Comparativa de dureza con otros materiales utilizados para el mismo fin. [24]

Aumentando el contenido en cobalto de los carburos cementados, así como el tamaño de las partículas de carburo, se reduce la dureza, pero se mejora la resistencia al impacto mecánico.

Las propiedades del CW-Co están muy influenciadas por la proporción de ligante presente en la aleación y por el tamaño de partícula de carburo de wolframio, en la figura 3.15 se observan tres tamaños de carburos. Normalmente, la tenacidad se eleva con el incremento de cobalto, mientras que la resistencia al desgaste disminuye. En cuanto al tamaño de carburos, los granos finos elevan la dureza y la resistencia al desgaste. Los granos vastos incrementan la tenacidad y la resistencia al impacto. Las condiciones, determinadas por la aplicación, definirán la aleación más adecuada para ese uso. [24]

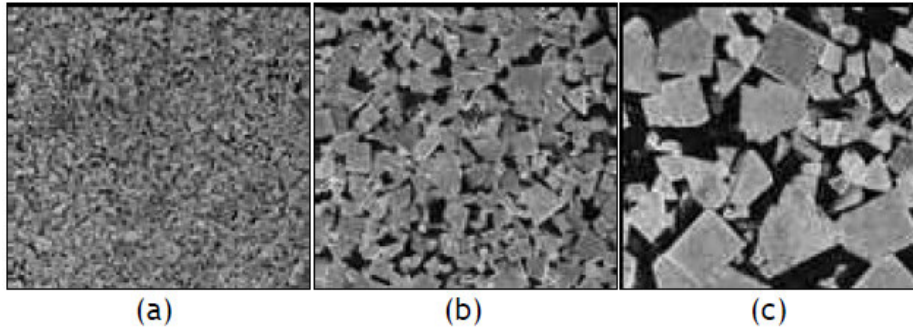


Figura 3.15 Diferentes tamaños de grano de carburos de wolframio: (a) grano fino, (b) grano medio y (c) grano basto.

Las variaciones de la dureza con la temperatura son función del porcentaje de fase ligante (figura 3.16) y, en menos extensión, del tamaño de grano (figura 3.17), porosidad e impurezas. El motivo de esta variación de propiedades se debe a la oxidación del wolframio, lo que se evita añadiendo a la aleación cierta proporción de titanio, que se oxida más lentamente que el wolframio. A pesar de la posibilidad de oxidación del wolframio a alta temperatura, la ventaja de los carburos cementados sobre los aceros en las aplicaciones a altas temperaturas es que no tiene lugar fenómenos de revenido.

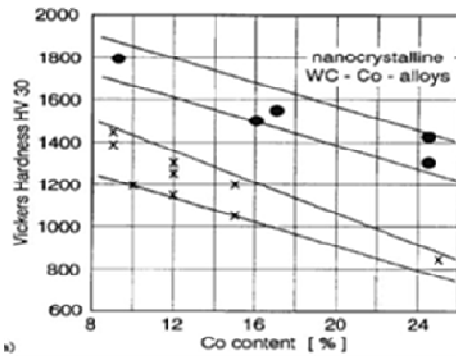


Figura 3.16 Variación de la dureza del carburo de wolframio en función del contenido en cobalto para diferentes aleaciones: comercial (cruces) y nano cristalina (puntos). [29]

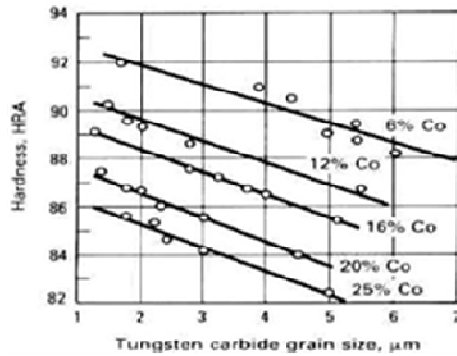


Figura 3.17 Variación de la dureza del carburo de wolframio en función del tamaño de grano para diferentes composiciones. Se obtiene mayor dureza con menor contenido en Co y menor tamaño de grano de los carburos. [30]

3.3.1.1 DENSIDAD - Se determina pesando la muestra al aire y en agua. Los componentes tienen valores muy distintos de la densidad, por ejemplo: $d_W= 17 \text{ g/cm}^3$, $d_{Co}=8,9 \text{ g/cm}^3$, $d_{WC}= 15,6 \text{ g/cm}^3$, $d_{TiC}= 4,7 \text{ g/cm}^3$, $d_{TaC}= 14,0 \text{ g/cm}^3$.

3.3.1.2 RESISTENCIA - En las aplicaciones prácticas del metal duro, el tipo de resistencia que más se valora es la resistencia a la rotura transversal, ya que debido a su extrema dureza, este tipo de materiales no responde bien frente a esfuerzos tensiles. Esta resistencia es proporcional al contenido en cobalto hasta llegar al 10-15% de fase ligante. Para contenidos superiores en cobalto, las partículas de carburos están separadas y disminuye la resistencia. La resistencia a la compresión y al choque térmico también disminuye a medida que aumenta el porcentaje en cobalto.

Por otra parte, también es muy importante la resistencia a la propagación de grietas, que puede ser un importante mecanismo de eliminación de material. En la figura 3.18 puede verse la influencia del tamaño de grano en la resistencia a la propagación de grietas y en la dureza.

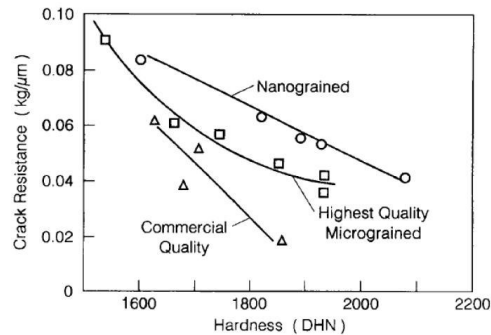


Figura 3.18 Comparación de la resistencia a la propagación de grieta de aleaciones de WC-Co: grado comercial (triángulos), grado comercial micrométrico (cuadrados) y grado nanométricos sinterizado (círculos). En términos físicos, la resistencia a la propagación de grieta mide la energía mecánica requerida para desplazar el extremo de la grieta un micrómetro (μm). Es decir, más resistente es el material cuanto más alta es su resistencia a la propagación de grieta. [29]

3.3.1.3 RESILIENCIA - La resistencia al choque o Resiliencia es función del tamaño de partículas de carburo y también del contenido en cobalto, además de la composición. Resisten menos las aleaciones con carburos de tamaño pequeño y bajo contenido en cobalto. Puede verse en la figura 3.19 como al aumentar el contenido en cobalto aumenta también la resistencia a la ruptura transversal, aunque disminuye la dureza y la resistencia al desgaste. [31]

3.3.1.4 RESISTENCIA AL DESGASTE ABRASIVO - Está directamente relacionada con la dureza del compuesto (aunque no sólo con la dureza), de modo que cuanto menor sea el contenido en cobalto y los granos de carburo sean más finos, más resistente al desgaste abrasivo será el compuesto, es decir menor será la pérdida de masa durante el ensayo, como se muestra en la figura 3.20.

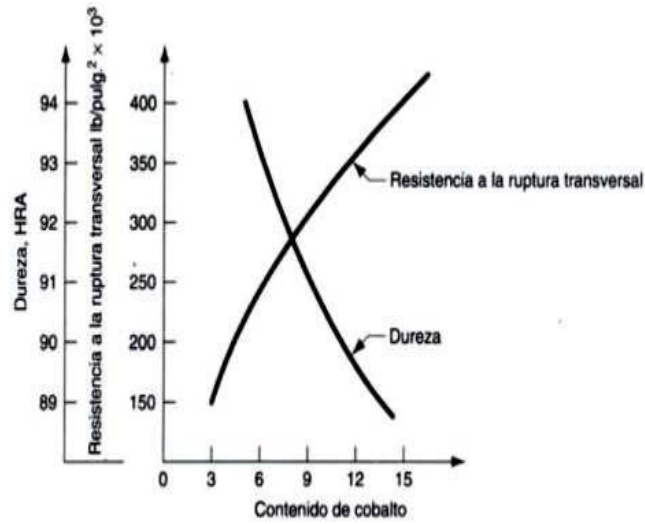


Figura 3.19 Resistencia a la ruptura transversal y dureza del CW-Co en función del contenido en cobalto.

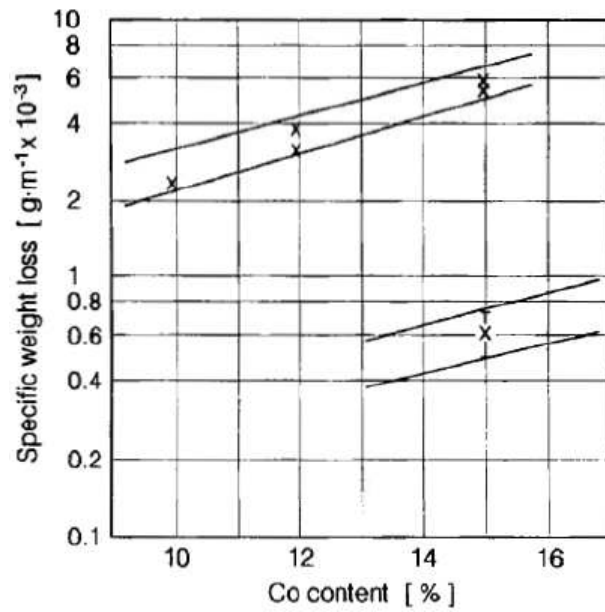


Figura 3.20 Comparación de la pérdida de masa (bajo idénticas condiciones de desgaste) de aleaciones de CW-Co convencional (líneas superiores) y nanocristalino (líneas inferiores) como función del contenido de cobalto. La tasa de desgaste fue medida por medio del índice de pérdida de peso de las muestras durante el experimento de desgaste. [29]

3.3.2 PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas de los carburos cementados interesan únicamente para utilizarlas como sistema de control en su propia fabricación, y las más empleadas son las magnéticas: la imantación de saturación y la fuerza coercitiva.

El ferromagnetismo del hierro, cobalto y níquel se explica por la existencia de dominios magnéticos. Estos dominios se orientan con la aplicación de un campo magnético exterior (H), creando un campo magnético (B). La energía de un material ferro magnético varía con la posición de los límites de los dominios a causa de las tensiones internas, impurezas, parámetros de red. En la red cristalina existen direcciones de fácil imantación como son las aristas del cubo, en el sistema cúbico, o el eje senario del sistema hexagonal, caso del CW.

3.3.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

La propiedad química más interesante es la resistencia a la corrosión. Tanto los carburos de wolframio como los de Titanio y Tántalo resisten el ataque de los ácidos no oxidantes (clorhídrico y sulfúrico), tanto en disoluciones diluidas como concentradas. Sin embargo son menos resistentes frente a ácidos oxidantes (ácido nítrico) y soluciones alcalinas (40% hidróxido de sodio).

El componente cerámico no suele ser afectado por un medio corrosivo, pero la fase ligante sí, dejando expuestos a la corrosión los granos angulares de carburo. Para aumentar esta resistencia a la corrosión se debería disminuir el contenido en cobalto, así como el tamaño del grano de carburo, de modo que menos fase ligante estaría expuesta al medio corrosivo.

Las aleaciones de metal duro que contienen fase eta (η) ofrecen mayor resistencia al ácido clorhídrico que las normales, mientras que las que contienen grafito libre presentan menor resistencia. También se ha observado que variando el contenido en cobalto y el tamaño de

los carburos, ello apenas repercute en la resistencia de estas aleaciones frente a este ácido. [32]

3.3.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES

Las propiedades de los carburos cementados varían modificando la proporción, repartición y composición del enlazante, así como el tamaño y la composición de los carburos.

3.3.4.1 INFLUENCIA DEL CARBONO Y DE LA COMPOSICIÓN DE LA FASE LIGANTE (COBALTO):

En los carburos cementados es de gran importancia la influencia que tiene en la fase ligante la disolución de carbono y wolframio. Para estudiar esta influencia se aísla la fase ligante por disolución electroquímica de los carburos, después de estudiar su composición y estructura. De estos estudios se deduce que la cantidad de wolframio disuelta en el cobalto decrece fuertemente cuando el contenido en carbono de la aleación y la cantidad de carbono disuelta en la fase ligante aumentan; y que al aumentar la cantidad de wolframio disuelta en la fase ligante, aumenta la resistencia, hasta llegar a un 9% en wolframio. [31]

3.3.4.2 TAMAÑO DE GRANO DE LOS CARBUROS:

La resistencia al desgaste de los carburos cementados es inversamente proporcional al tamaño de grano de los carburos. Al incrementarse el tamaño de grano disminuye la dureza y la dureza en caliente, pero aumenta la resistencia a la ruptura transversal.

3.3.4.3 METALES DUROS COMPUESTOS:

Dado que la resistencia al desgaste y la Resiliencia son dos propiedades inversas, se pretende fabricar materiales que, en lo posible reúnan ambas propiedades. Se trata de los carburos cementados compuestos, que se fabrican a base de partículas medias de carburo

de wolframio, a fin de conseguir un núcleo resistente al choque, y un revestimiento de carburo de titanio, con espesor de capa comprendido entre 4 y 20 micrómetros.

3.3.4.4 SINTERIZACIÓN:

Además del tiempo y temperatura de sinterización, influye en las propiedades de los carburos cementados la atmósfera. La resistencia a la fluencia del metal duro sinterizado en crisol de grafito es superior a la del sinterizado en hidrógeno; no obstante, con la elongación ocurre todo lo contrario. [32]

3.4 RESISTENCIA AL DESGASTE

El desgaste es definido como el proceso de eliminación de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuado de desgaste, el material puede ser eliminado de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste. En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la Interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. Además, hay varios tipos de desgaste: adhesivo, abrasivo, químico, corrosivo... El modo dominante de desgaste puede cambiar de uno a otro por razones que incluyen cambios en las características superficiales del material y las respuestas superficiales dinámicas causadas por el calentamiento por fricción, formación química de una película, y el desgaste.

Casi todas las máquinas pierden su durabilidad y confiabilidad debido al desgaste, y las posibilidades de las nuevas máquinas avanzadas se reducen debido a problemas de desgaste. Por lo tanto, el control del desgaste se ha convertido en una necesidad fuerte de la tecnología avanzada y confiable del futuro. La tasa de desgaste cambia drásticamente en la gama de 10^{-15} a 10^{-1} mm³/Nm, dependiendo de condiciones de funcionamiento y de selección de materiales. Estos resultados significan que el diseño de condiciones de funcionamiento y la selección de materiales son las claves que controlan el desgaste. [33]

El desgaste puede ser bueno o malo. Ejemplos de desgaste deseado pueden ser escribiendo con un lápiz, puliendo piezas con abrasivos mediante un desgaste controlado. El desgaste es indeseado en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial como ocurre en los ejes, cojinetes, retenes o engranajes.

El desgaste no sólo provoca la pérdida de eficiencia de los equipos, sino también grandes pérdidas económicas. Los daños ocasionados en el desgaste de piezas llevan al continuo recambio de partes de la maquinaria que provocan grandes tiempos de parada y por tanto de la producción. Es por esto que el estudio del desgaste, adoptando un adecuado método de trabajo, permite prever fallos en equipos, conservando la productividad, la seguridad industrial y la disminución de costos relacionados con este tema. Incluso reduciendo la contaminación ambiental en algunos casos. Por ello las industrias, centros de investigación y universidades deberían emprender iniciativas con el fin de enfrentar este importante problema. [34]

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante eliminación gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tiene en común la eliminación de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son el adhesivo y el abrasivo.

El desgaste no ocurre generalmente a través de un solo mecanismo del desgaste, así que la comprensión de cada mecanismo del desgaste en cada modo de desgaste llega a ser importante. Nuestra actual comprensión de los mecanismos de los cuatro tipos representativos del desgaste se describe en las secciones siguientes. [33]

3.4.1 MECANISMOS DE DESGASTE

Desgaste Adhesivo: En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave. Puede verse este mecanismo de desgaste en la figura 3.21. [35, 36, 37, 38].

Este tipo de desgaste se produce debido a las importantes fuerzas de adhesión que aparecen cuando dos superficies entran en contacto. Durante el deslizamiento, se puede formar un contacto entre las dos superficies, y existe una pequeña probabilidad de que cuando la unión se rompa, lo haga en una interfaz diferente a la original, de modo que un elemento transferido se habrá formado. El aspecto de la superficie desgastada será de ciertas ralladuras irregulares y superficiales. [35, 36, 37, 38]

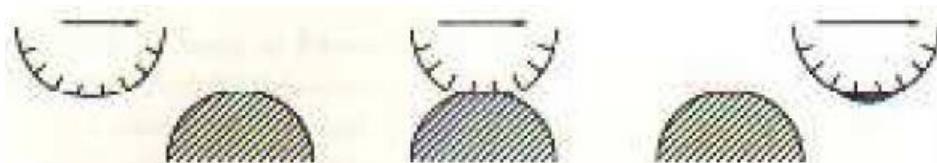


Figura 3.21 Modelo para el desgaste adhesivo.

3.4.1.1 DESGASTE ABRASIVO: Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones de desgaste abrasivo son presentadas en la figura 3.22. En el primer caso, la superficie más dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie más blanda y en el segundo caso, la parte más dura es el tercer cuerpo,

generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto (abrasión por tercer cuerpo). En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo. [35, 36, 37, 38]

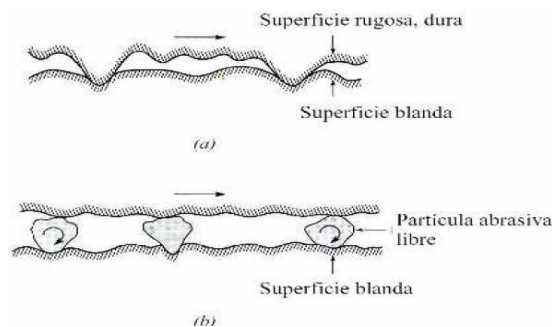


Figura 3.22 Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies.

3.4.1.2 DESGASTE POR FATIGA: La fatiga en la superficie y sub superficie se observa durante deslizamiento y apisonamiento repetido. Los repetidos ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie (figura 3.23). Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste casado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material eliminado debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga. [35, 36, 37, 38,39].



Figura 3.23 Desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento.

3.4.1.3 DESGASTE POR IMPACTO: El desgaste por impacto comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el erosivo (partículas al azar) y el percusivo (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor. La figura 3.24 muestra el mecanismo de erosión causado por el choque de partículas sólidas. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan. Normalmente el ratio de erosión se mide como la masa perdida por unidad de masa de erosivo empleado. [35, 36, 37, 38, 40,41]

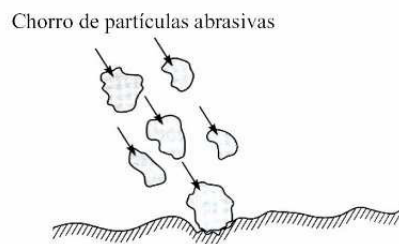


Figura 3.24 Esquema del desgaste por erosión.

Como en el caso del desgaste abrasivo, el desgaste erosivo ocurre por deformación plástica y fractura frágil, dependiendo del material que está siendo erosionado y de los parámetros de operación. En los materiales frágiles, en cambio, el material es eliminado por la formación e intersección de grietas que se difunden desde el punto de impacto de la partícula erosionada.

El desgaste por percusión se da por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria, el impacto está asociado con deslizamiento ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto. El desgaste percusivo ocurre por mecanismos de desgaste híbridos los cuales combinan varios de los siguientes mecanismos: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, fractura y desgaste triboquímico. [35, 36, 37, 38]

3.4.1.4 DESGASTE QUÍMICO: El desgaste químico o corrosivo ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, la figura 3.25 ilustra este tipo de desgaste. En aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por tanto el desgaste químico en aire generalmente es llamado desgaste oxidativo. En la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión (es decir, óxidos) podrían formar una película que podría detener la corrosión, pero la acción por deslizamiento desgasta la película, así que el ataque químico puede continuar. De esta forma, el desgaste químico requiere ambas, la reacción química (corrosión) y el frotamiento.

En el desgaste triboquímico, la fricción modifica la cinética de las reacciones químicas de cuerpos en deslizamiento, y con el medio gaseoso o líquido, hasta tal punto que ciertas reacciones químicas que solamente ocurren a alta temperatura, pueden ocurrir a temperatura ambiente durante el deslizamiento. [35, 36, 37, 38]

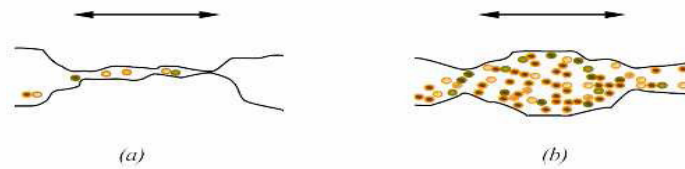


Figura 3.25 Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, (a) inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies.

3.4.1.5 DESGASTE POR CAVITACIÓN: Es el fenómeno de cavitación, donde pequeñas cavidades de vacío (burbujas) se forman en un fluido sometido a grandes velocidades u ondas sónicas de gran energía. Este fenómeno erosiona el material debido a las grandes presiones transitorias durante el colapso de burbujas, la figura 3.26 muestra un esquema de este mecanismo. Este desgaste es más suave que la erosión y parece ser controlado por la resistencia a la fatiga de los materiales. La ocurrencia de este tipo de desgaste es común en la mayoría de maquinaria que está sujeta a vibración durante su operación. Básicamente el desgaste por vibración es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su rotura. [,35, 36, 37, 38,42]

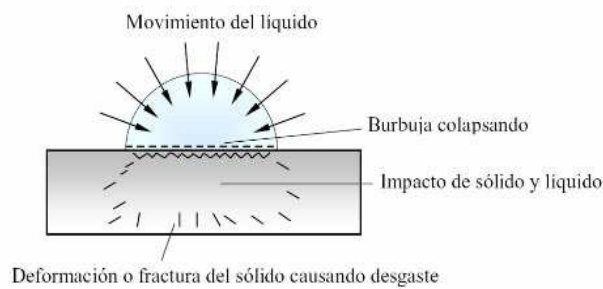


Figura 3.26 Esquema del mecanismo de desgaste por cavitación.

3.4.2 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DEL DESGASTE

A continuación se comentan brevemente los principales tipos de ensayos con los cuales se puede medir la resistencia al desgaste de un material en concreto. Son pruebas de tipo fenomenológico, es decir, ensayos que intentan reproducir situaciones en general de desgaste abrasivo, deslizamiento, erosión, etc.

Ensayo de abrasión de rueda con arena en seco Este ensayo se desarrolló básicamente para simular situaciones de desgaste en las cuales el principal mecanismo de desgaste es el de abrasión con bajos esfuerzos, de modo que no se destruyen las partículas abrasivas. Principalmente se intenta caracterizar la influencia del material abrasivo y del tamaño y forma de las partículas.

La abrasión en sí es simulada mediante la liberación de partículas abrasivas entre la muestra en estudio y una rueda giratoria recubierta de goma (ver Figura 3.27). La muestra de la prueba se presiona contra la rueda giratoria con una fuerza especificada por medio de un brazo de palanca mientras que un flujo de control de la arena desgasta la superficie de la prueba. La rotación de la rueda es tal que fluyen los movimientos de la cara del contacto en la dirección de la arena. El desgaste se suele cuantificar mediante la pérdida de masa. Este tipo de ensayo se denomina ensayo de Coriolis.

Existen algunas variaciones de este tipo de ensayo: con la arena en suspensión, con la muestra moviéndose en movimiento unidireccional cíclico, etc. [38, 43].

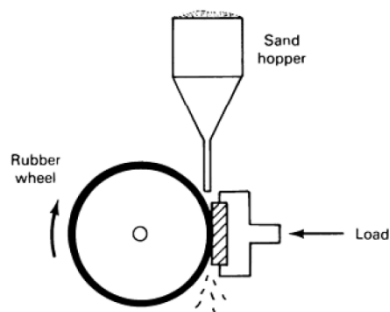


Figura 3.27 Esquema del ensayo de rueda con arena en seco para evaluar el desgaste por abrasión.

3.4.2.1 ENSAYO DE EROSIÓN MEDIANTE CHORRO DE GAS.

La resistencia a la erosión de los carburos es importante en usos tales como inyectores pulverizadores de arena, sellos en bombas de mezcla, y piezas en la industria del petróleo. El éxito de los carburos como material resistente a la erosión es debido a su estructura única compuesta de partículas resistentes al desgaste del WC en una matriz dúctil de cobalto.

La prueba de resistencia a la erosión implica afectar a la superficie de la muestra con partículas de erosivo portadas en un gas inerte durante un periodo de tiempo. El volumen del cráter resultante es resuelto y suele presentarse como pérdida de volumen. Los volúmenes de cráter más pequeños significan una resistencia a la erosión mejorada. Da una buena correlación respecto a la situación real. La figura 3.28 muestra dos tipos de aparatos para llevar a cabo este tipo de ensayo. [38, 40, 41]

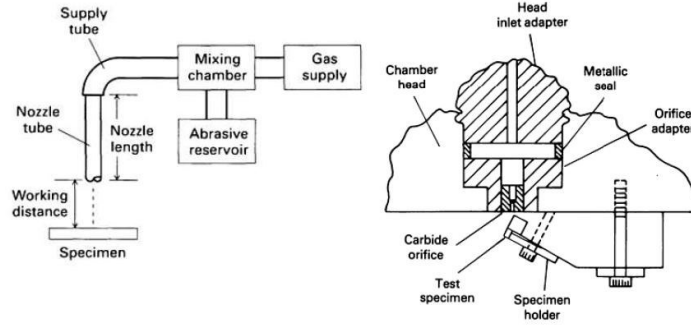


Figura 3.28 Esquema de diferentes aparatos para el ensayo de desgaste por chorro de gas.

3.4.2.2 ENSAYO DE EROSIÓN POR CAVITACIÓN

Se destina a simular la formación y colisión de las burbujas de cavitación asociadas a sistemas hidrodinámicos de alta velocidad, situaciones que se pueden encontrar en turbinas hidráulicas, bombas, etc. En la figura 3.29 puede verse como el campo de cavitación creado en la superficie de un espécimen que vibra inmerso en un líquido se usa para desgastar la muestra de material que se quiere estudiar. [38]

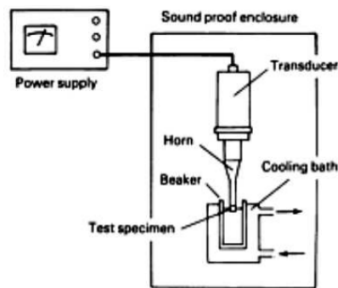


Figura 3.29 Esquema de un ensayo de cavitación.

3.4.2.3 ENSAYO DE BLOQUE CONTRA ANILLO O BLOCK-ON-RING

Con este ensayo se estudia el desgaste por deslizamiento mediante la colocación de un bloque que se presiona contra un anillo en rotación, de manera que se va desgastando el material más blando, o ambos materiales a la vez (ver Figura 3.30).

En este tipo de ensayos es posible medir continuamente la fuerza de fricción en cada momento mediante, por ejemplo, galgas extenso métricas. Algunos de los parámetros que se pueden hacer variar son carga aplicada, distancia recorrida, temperatura, par bloque-anillo, velocidad de rotación, lubricación, etc., para corresponder a los requisitos del servicio.

La prueba utiliza una máquina de prueba de fricción y de desgaste del block - on ring para listar pares de materiales según sus características de desplazamiento del desgaste bajo varias condiciones. Además, las pruebas pueden realizarse con varios lubricantes, líquidos, o atmósferas gaseosas. [38]

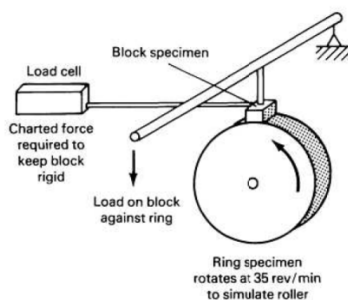


Figura 3.30 Esquema de un ensayo bloque contra anillo (block-on-ring).

Ensayo de los cilindros cruzados Usado principalmente para el estudio de la resistencia al desgaste de los aceros para herramientas y aleaciones endurecidas superficialmente. Consiste en un cilindro mantenido en reposo contra el cual se presiona otro cilindro en rotación, tal y como puede verse en la figura 3.31. El desgaste se mide directamente con la

cantidad de material eliminado después de un determinado número de revoluciones, y los parámetros que se pueden variar son similares a los del ensayo block-on-ring. [38]

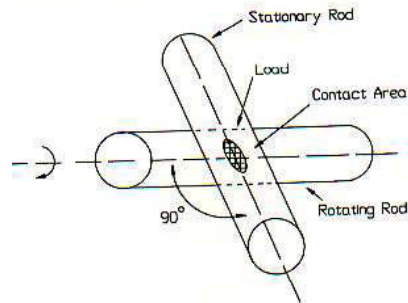


Figura 3.31 Esquema del ensayo cilindros cruzados.

3.4.2.4 ENSAYO DE BOLA SOBRE DISCO (PIN-ON-DISK)

Un tercer tipo de ensayo para caracterizar el desgaste en caso de deslizamiento, consiste en un cilindro con la punta redondeada (pin) presionado contra la superficie plana de un disco en rotación. Se suele medir el desgaste tanto en él la bola como en el disco, pudiendo variar, además de los parámetros ya comentados en los ensayos anteriores, dimensiones del pin y del disco, radio de curvatura del cilindro, etc. Se muestran distintos aparatos para llevar a cabo el ensayo en la figura 3.32 y 3.33. Este ensayo puede realizarse a diferentes temperaturas y en vacío. [38]

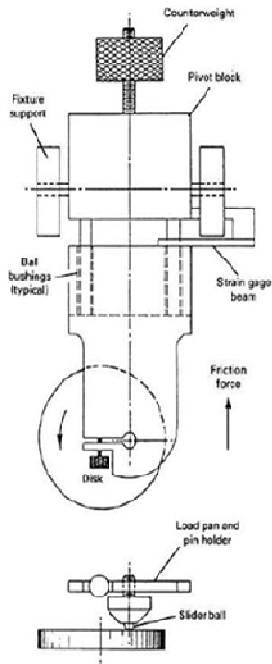


Figura 3.32 Maquina para la prueba de Pin on disk utilizado para producir fricción con desplazamiento unidireccional y para obtener datos a temperatura ambiente.

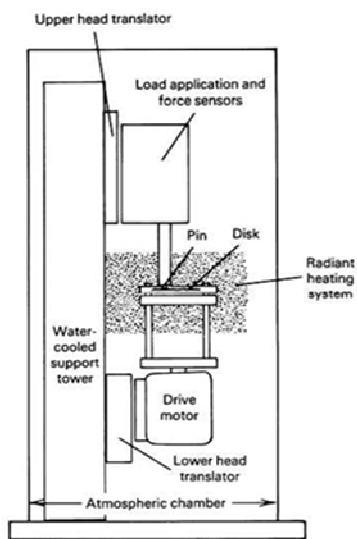


Figura 3.33 Dispositivo de la prueba de Pin-on disk usado para producir fricción con desplazamiento unidireccional y para usar en vacío a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas

3.4.2.5 ENSAYO DE ADHESIÓN (GALLING).

Galling es una forma extrema de desgaste caracterizada por una transferencia macroscópica de material, formación de protuberancias, o remoción de material base. Ocurre generalmente en sistemas de deslizamiento que se mueven a bajas velocidades o intermitentemente, poco o nada lubricados, como por ejemplo una válvula. Como puede verse en la figura 3.34, el ensayo consiste en un cilindro de base plana presionado contra una superficie plana. Seguidamente se hace girar el cilindro 360° y después de separar los dos componentes se observan las superficies. Si hay evidencia de Galling se repite el experimento con menor carga, hasta que se encuentra el valor de P para el cual empieza el Galling, y que será el valor umbral.

La prueba de Galling es una prueba que clasifica la resistencia de pares de materiales. Esta prueba, designada comúnmente como button-on-block, fue convertida durante los años 50 y es el procedimiento de uso general para probar la resistencia a Galling de aceros inoxidable. Aunque se realice generalmente en los metales, los no metales, los recubrimientos, los lubricantes sólidos, y las aleaciones modificadas superficialmente se pueden ensayar también. [38, 44]

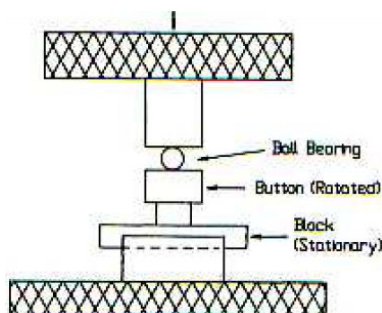


Figura 3.34 Esquema del ensayo de resistencia al Galling.

3.4.2.6 ENSAYO DE RODADURA

Consiste en un par de discos giratorios presionados el uno contra el otro hasta que hay evidencia de daño superficial, puede verse un esquema en la figura 3.35. Es importante controlar el alineamiento de los cilindros, sus velocidades superficiales, y su tolerancia geométrica (sobre todo en los límites para evitar concentradores de tensiones). Este ensayo sirve para evaluar pares de materiales en aplicaciones tales como engranajes, excéntricas, rodamientos, etc., aunque también puede aparecer otro tipo de desgaste, como puede ser un deslizamiento en el perfil de los dientes de engranaje. [38]

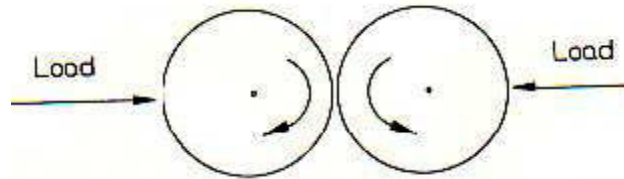


Figura 3.35 Esquema del ensayo de rodadura.

Ensayo de resistencia a la corrosión La prueba de desgaste corrosivo implica comúnmente pruebas de molino de eje y de bola. Los aparatos usados para la prueba de molino de eje son pruebas abrasivas de tensión baja. El contenedor de la mezcla tiene tres ejes, que contiene ocho especímenes, que se conducen a través de la mezcla, según la figura 3.36. Las mezclas pueden diferenciarse, dependiendo del uso que necesita ser simulado. A menudo, se evalúan las aleaciones mojadas (mezcla corrosiva) y secas para demostrar el efecto de la corrosión sobre el desgaste corrosivo. Las muestras se pesan antes y después de la prueba, y la pérdida del volumen es determinada dividiendo la pérdida de peso por la densidad de la aleación. [38]

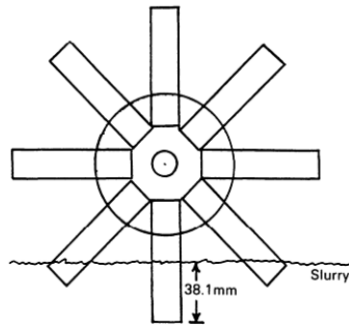


Figura 3.36 Esquema del ensayo de erosión por corrosión.

3.4.2.7 ENSAYO DE EROSIÓN EN SECO

El ensayo de erosión, como se ha expuesto en el apartado anterior, es uno de los ensayos que se llevan a cabo para evaluar el desgaste de materiales. Este tipo de ensayo de erosión también puede ser llevado a cabo en húmedo.

Alrededor de esta tipología de ensayo se han realizado investigaciones y experimentaciones con diversos tipos de materiales. En el presente apartado se pretende dar una visión general de cómo está el estado del arte respecto este tipo de ensayo de erosión.

Anand y Conrad ya en 1987 realizaron experimentos sobre carburos cementados en los que observaron que el mecanismo de erosión, frágil o dúctil, depende de la relación del tamaño del cráter realizado con el tamaño de grano. También observaron que puede ocurrir deformación plástica en ambos mecanismos de erosión. Respecto al erosivo empleado vieron que al aumentar el tamaño de grano y la velocidad de impacto la rotura de los granos aumenta. [45].

Se ha corroborado que dureza y tenacidad son dos propiedades muy importantes que deben ser correctamente combinadas para obtener una buena resistencia al desgaste erosivo. [D'Errico_1] Se ensayan materiales con diferente dureza con dos ángulos de impacto, 20° y 90°, comparando se observa mayor desgaste a 90° en todas las muestras. La morfología del cráter en cermets muestra superficies desigualmente fragmentadas. [D'Errico_2] Al ensayar de esta misma forma recubrimientos de carburos cementados también se observa mayor desgaste a 90°. [46]

Otros experimentos llevados a cabo en 1998 muestran que partículas erosivas angulosas causan mayor erosión y pérdida de masa que partículas erosivas redondeadas.

En el caso de materiales recubiertos tanto su microestructura como sus defectos: mala cohesión entre splats y grietas son los que controlan la pérdida de masa y el desgaste. [47]

Un reciente estudio de Gee comprueba que el ensayo de erosión es válido para evaluar el desgaste de materiales. Con sus resultados se prueba que es una herramienta efectiva para ello y además muestra los mecanismos de erosión: eliminación superficial instantánea de la fase ligante, deformación plástica considerable, fractura de carburos grandes, crecimiento de grietas entre granos y rotura final de carburos. [48, 50]

También se han observado diferencias importantes en el comportamiento a desgaste de materiales dependiendo del método de fabricación del material así como de los polvos iniciales con los que se ha fabricado. [55] Aunque los mecanismos de desgaste observados son similares, los materiales fabricados con técnicas no convencionales presentan mejoras debido a sus características microestructurales. [52, 51]

En algunos casos aparece una correlación entre la dureza inicial del material y el daño producido, al igual que entre la deformación plástica producida y la fragilidad del material. [54] Sin embargo para materiales como los carburos cementados, existen estudios en los que la dureza no tiene una correlación directa con la resistencia a la erosión. [53]

Existen estudios que comparan diferentes grados de carburos cementados, fijando en el ensayo el ángulo de impacto, el tiempo, la distancia... se observan diferencias obteniéndose al fina que un grado micrométrico ofrece mejor resistencia al desgaste que uno nanométrico. [56]

Algunos de los artículos consultados publican estudios de dos ensayos de desgaste diferentes (abrasión y erosión, dos ensayos de erosión diferentes...) comprobando así que los resultados obtenidos son lógicos y válidos. [57, 52] En otros se comparan diferentes materiales [58, 59,60] y se concluye cual es el que mejor resiste a desgaste. Aparecen otras publicaciones en las que se realiza una combinación de ambas cosas, comparación entre diferentes materiales y diferentes métodos de evaluar el desgaste. [50, 61] Existen estudios en los que se realiza un cálculo teórico que se confirma mediante la realización de experimentos de este tipo. [62]

Los ensayos de erosión para distintos materiales son similares, se adaptan las distintas variables del ensayo, ángulo de impacto, tipo de erosivo, distancia de erosión, tiempo de erosión... Obteniéndose diferentes resultados, pero todos en una misma línea que refuerza la teoría. [63, 64, 65]

En otros casos se han realizado estudios para la mejora del ensayo a fin de conseguir eliminar los posibles errores derivados del funcionamiento y optimizar el aparato utilizado, optimizar el flujo de partículas [66], predecir la influencia que la velocidad y la interacción entre partículas erosivas tienen en el ensayo [67]

En otras publicaciones se hace uso de este tipo de ensayo para seleccionar y mejorar materiales para herramientas [68] o hidroturbinas [69], ya que su resistencia al desgaste es una de las características más importantes.

Con todo este panorama científico puede justificarse la importancia que tiene el desgaste en el uso de ciertos materiales. Por ello hay una larga lista de investigadores que han experimentado y siguen experimentando con el fin de mejorar el comportamiento de los materiales frente al desgaste.

4. PLANIFICACION EXPERIMENTAL

4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DEL MATERIAL A ENSAYAR

Generalmente en la caracterización de cualquier material debe seguirse un protocolo de manejo de las muestras a fin de no alterar las características que se pretenden estudiar, aunque en este caso no se requiere un método especial de trabajo.

Para estos ensayos requiere una caracterización tanto microestructural como mecánica, que serán los dos primeros pasos ineludibles a ejecutar. Tras la recepción del material recubierto se procederá a la correcta identificación de éste rotulándolo debidamente con un marcador de tinta indeleble.

Un primer paso de obligatorio cumplimiento para llevar a cabo la evaluación de la resistencia al desgaste del recubrimiento es la preparación de las muestras para su caracterización tanto microestructural como mecánica previa al ensayo de erosión.

Como primera medida se determinará el estado superficial haciendo uso de un microscopio estereoscópico (figura 4.2 a) o mediante un microscopio óptico (figura 4.2 b). Habiendo observado el estado superficial, se hará un estudio de la rugosidad de la pieza mediante el uso de un Rugosímetro mostrado en la figura 4.1.



Figura 4.1 Rugosímetro PCE RT1200

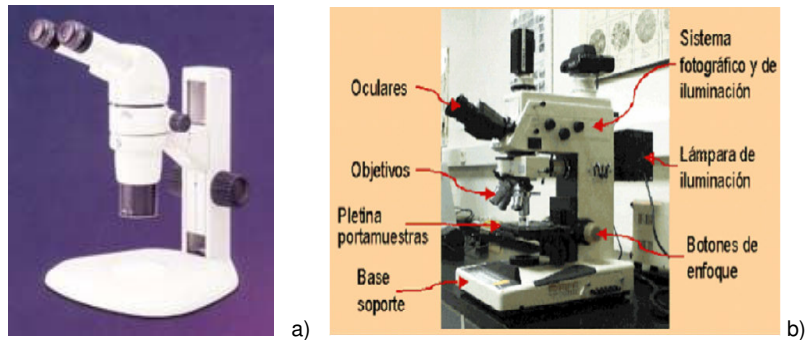


Figura 4.2 (a) Microscopio estereoscópico Nikon SMZ800 (b) Microscopio óptico Nikon Microphot FX

Ahora ya se está preparado para realizar una buena elección de una muestra representativa del material para que sea ensayado.

Dependiendo de las dimensiones de nuestra plancha se elegirán varias zonas que serán preparadas para el ensayo y las zonas inmediatamente contiguas serán inspeccionadas y caracterizadas.

Tras la elección de las zonas se realizarán cortes de dimensiones 30x50 mm, en los cuales se realizarán una media de entre 3 y 4 ensayos. Los cortes del material para obtener muestras del tamaño deseado se realizarán haciendo uso de una tronzadora de corte mostrada en la figura 4.3 sin que sea necesaria una precisión extrema.

Las muestras deben estar debidamente identificadas en todo momento con ayuda de un marcador de tinta indeleble o afín.



Figura 4.3 Tronzadora Struers Labotom.

A partir de las zonas adyacentes a las muestras cortadas para el ensayo se realizarán cortes transversales, pero esta vez mediante una cortadora de precisión mostrada en la figura 4.4 para obtener un corte perfecto y limpio, ya que es la superficie que se pretende estudiar. Esta cortadora permite el posicionamiento de la muestra, la velocidad de giro del disco, la presión de corte y la velocidad de avance que se controlan a través de un microprocesador, lo que permite cortes de gran precisión dimensional y de elevada repetitividad.



Figura 4.4 Cortadora automática de precisión marca Struers, modelo Accutom 5.

El corte realizado requiere de una embutición para su mejor manipulación y evaluación en el microscopio. La embutición es definida como un montaje de las muestras con resinas sintéticas, que al polimerizar forman un cuerpo duro y compacto que puede ser desbastado, pulido y atacado con reactivos, sin colapso ni ruptura, y que se mantiene en contacto íntimo con la muestra en todos los puntos.

Los métodos de montaje mediante resinas sintéticas se dividen en dos grupos en función del proceso de polimerización. El primer grupo lo forman las resinas que necesitan la aplicación de calor y presión para polimerizar, utilizado para montajes en caliente; el segundo grupo, lo constituyen las resinas que se moldean a temperatura ambiente, utilizadas para montajes en frío. La elección del método depende del número de muestras a embutir y de la posibilidad de trabajar con una embutidora automática en caliente.

Para realizar una correcta embutición deben seguirse una serie de pasos que pueden variar en función del equipo disponible, en nuestro caso se utilizó la mostrada en la figura 4.5



Figura 4.5 Embutidora Struers, modelo Labopress 3

En primer lugar se debe introducir la muestra en el cilindro de la prensa en posición adecuada, en este caso debe ser de tal forma que el corte transversal del recubrimiento quede apoyado en el cilindro. A continuación se baja el cilindro lo suficiente para adicionar la resina en polvo, se añade la cantidad apropiada para que el espesor final de la probeta sea adecuado (5-6 mm), se coloca una etiqueta identificativa y se añade resina hasta cubrirla por completo. Después se coloca el cierre, se aprieta roscando y se pone en marcha.

Una vez terminado el proceso se activa una alarma auditiva, posteriormente se procede a su desmoldeo tras desenroscar convenientemente la tapa. Por último, se limpia el cilindro de posibles restos de resina y se deja preparado para nuevos usos.

Tras la embutición, la muestra debe prepararse superficialmente para una correcta observación microscópica. Primero debe hacerse el desbaste de la superficie. El proceso consiste en la eliminación de material de la superficie de la muestra por abrasión superficial, con el fin de reducir las deformaciones y defectos producidos durante el proceso de corte. El material se desprende debido a la fricción con el abrasivo, siendo el más utilizado el papel de esmeril de carburo de silicio. Generalmente el desbaste se debe comenzar con un papel de lija número 220. Posteriormente se va desbastando el material con lijas más finas, siendo la secuencia habitual pasar de número 220 a número 500 y de ésta a número 1000.

El modelo del equipo de desbaste utilizado se presenta en la figura 4.6, posee lijas de carburo de silicio que están sujetas a unos platos giratorios refrigerados con agua, de forma que al apoyar la probeta sobre ellos ejerciendo una ligera presión, la pieza se desbasta fácil y cómodamente. Cada vez que se cambia de lija se gira la probeta 90° y el desbaste está acabado cuando han desaparecido las líneas de dirección perpendicular a las que se estén produciendo en ese momento.



Figura 4.6 Equipo de desbaste Struers Labopol-21.

El paso que sigue al desbaste en la preparación superficial del material es el pulido, ya que permite la eliminación de las irregularidades que el desbaste ha dejado sobre la superficie del material. Para ello se utiliza un equipo de pulido mostrado en la figura 4.7, que consiste en un plato giratorio cubierto por un paño sobre el cual se vierte un abrasivo. Se utiliza una serie escalonada de abrasivos de tamaño cada vez más fino, de forma que la huella producida se va reduciendo, hasta obtener una superficie sin rayas y altamente reflectiva, lo que se conoce como acabado superficial tipo espejo. En las etapas de pulido, el modo de actuación es el mismo que en las etapas previas de desbaste, se debe colocar la probeta sobre el paño ejerciendo una presión uniforme (menor que en el desbaste). Es recomendable para obtener un buen acabado mover la muestra con un movimiento de rotación contrario al sentido de giro del disco.



Figura 4.7 Equipos de pulido Struers Labopol-21.

Una vez se ha terminado la preparación del corte embutido, se está en disposición de realizar la caracterización microestructural: determinar defectos, porosidad, espesor, adherencia, incluso de realizar una identificación de las fases presentes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

Con ayuda del microscopio se realizarán micrografías del corte transversal en las que pueda verse bien el recubrimiento. Con ayuda de estas micrografías se podrá medir el espesor de la capa de recubrimiento, haciendo uso del software necesario.

La determinación de la porosidad se realizó mediante la utilización de un software de análisis de imagen, utilizando las micrografías del microscopio óptico. Una vez se haya obtenido la imagen de la zona a examinar, se incluye en el software disponible y se analiza con las opciones que aparezcan en él. La utilización de este software debe ser consultada en cada caso en el manual correspondiente ya que dependiendo del tipo de programa se producirán variaciones en el manejo del mismo. La figura 4.8 muestra el microscopio óptico

utilizado. Y en la figura 4.9 pueden verse diferentes capturas de pantalla del software utilizado.



Figura 4.8 Microscopio óptico Nikon Microphot FX conectado a un ordenador.

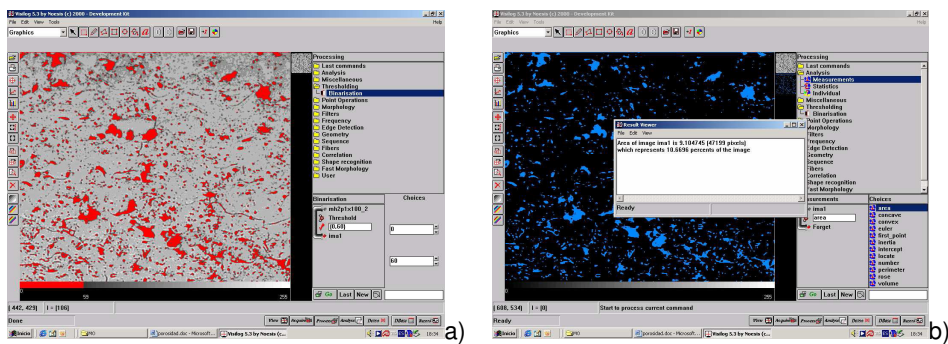


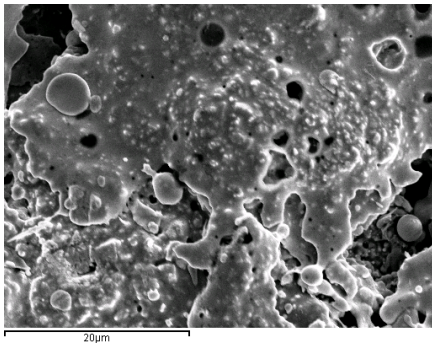
Figura 4.9 análisis de porosidad con el software de análisis de imagen, a) situación del nivel de porosidad y b) cálculo del nivel de porosidad del material.

Para obtener las imágenes de los mecanismos de erosión y zonas específicas de los recubrimientos fue necesaria la utilización de un equipo de microscopia electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*), el Microscopio electrónico de barrido, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, significa que las características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. El microscopio electrónico que se utilizó para el análisis de nuestras

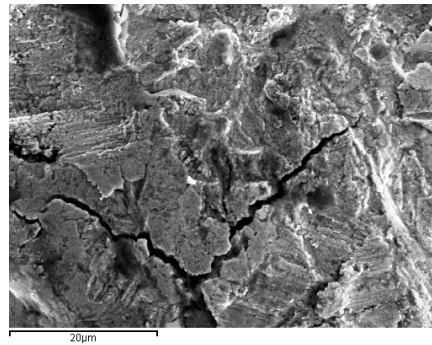
muestras es el **JEOL JSM 6300** mostrado en la figura 4.10, con la ayuda de este microscopio se observaron los diferentes mecanismos de erosión y microestructura del material. En la figura 4.11a y 4.11b se muestran algunas imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido SEM.



Figura 4.10 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300, que incorpora un detector de elementos ligeros ISIS Link de la casa Oxford.



a)



b)

Figura 4.11. imagen obtenida mediante microscopia electrónica de barrido SEM: a) Recubrimiento (m -He675) , b) Recubrimiento (m – He 675).

Para la identificación de las fases presentes en el material se debe realizar la difracción de rayos X (DRX) del material o un análisis mediante microscopía óptica de barrido (SEM). La figura 4.12 muestra el equipo de difracción de rayos X.



Figura 4.12 Equipo de rayos X del tipo PW 3830 de Philips.

El segundo paso obligatorio para la caracterización completa del material es la caracterización mecánica del mismo. En esta parte se realizarán medidas de microdureza del material así como la determinación de la tenacidad a fractura del material.

La microdureza de los recubrimientos se determinó mediante un ensayo de microdureza Vickers. Este ensayo se realizó sobre muestras pulidas, de acuerdo a la norma ASTM E-384-89, con el microdurómetro mostrado en la figura 4.11.

El objetivo de este ensayo es el de determinar la resistencia que opone un cuerpo a ser rayado o penetrado por otros con los que se compara. Para ello se apoya sobre la probeta a estudiar un determinado penetrador, que ejerce una fuerza P durante un tiempo t , dejando

una huella característica sobre el material ensayado. La superficie de la huella permite determinar la dureza del material, y por tanto la resistencia mecánica del mismo.

Se coloca la muestra en el lugar indicado y se realiza el 'pinchazo' con un determinado nivel de carga, en este ensayo se aplicó una carga de 0.5 Kg, Durante un tiempo de 15 segundos, una vez transcurrido este tiempo se miden las diagonales de la huella marcada en el material. El valor de la microdureza (HV) se determinó a partir de las diagonales (D), y la carga aplicada (P) mediante la siguiente ecuación.

$$HV = 1.854 \times 10^6 \times (carga \text{ Kg} / D_{media}^2)$$

Es necesario realizar una serie de 'pinchazos' en la sección transversal de la muestra del recubrimiento ya que el material puede presentar heterogeneidades que le hagan disminuir o aumentar su dureza en determinadas zonas. Por esta razón, para obtener una medida mucho más exacta de la dureza, se realizaron 10 ensayos en cada recubrimiento a lo largo de todo el material.



Figura 4.13 Microdurómetro Matsuzawa MHT2

En la figura 4.14 se muestra una huella tras el ensayo de microdureza.

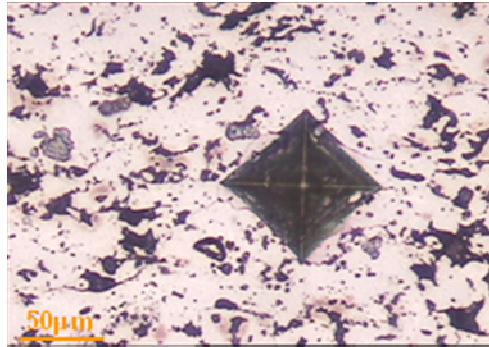


Figura 4.14 Huella de microdureza sobre recubrimientos. (n675He,x 200).

La estimación de la tenacidad a fractura (K_{IC}) de los recubrimientos puede realizarse por varios métodos. Uno de los más utilizados es el de indentación, de metodología muy parecida al de la medición de la dureza. Para este caso se empleó una carga (P) de valor 1Kg durante un tiempo de 15 segundos, la cual se provocó unas grietas en el material. Estas grietas se midieron y por medio de una ecuación se determinó la tenacidad del material. El instrumento utilizado fue el mismo que para la medida de la microdureza, pero los parámetros de carga variaron. En la figura 4.15 puede verse la huella del ensayo sobre el material y las grietas producidas en el material a causa de la carga aplicada.

$$K_{IC} = 0.0515 \times (P / C^{3/2})$$

Donde:

$$C = (D_{media} / 2) + L_{media}$$

L = promedio de longitudes de grieta producidas por la huella

Ecuación utilizada para estimar la tenacidad a la fractura K_{IC}

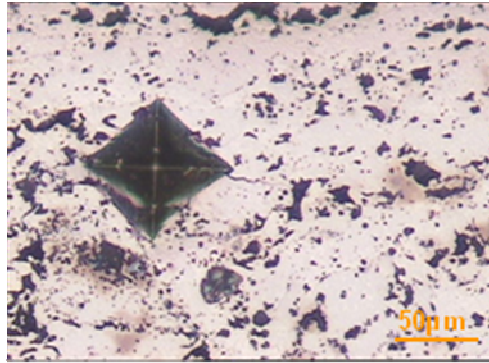


Figura 4.15 Imagen de la huella y grietas generadas tras el ensayo para el cálculo de la tenacidad. (n675He, x200).

4.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS A ENSAYAR

Para dar inicio a la realización de los ensayos, el material debe ser sometido a una correcta preparación, para garantizar que el ensayo sea realizado de la mejor forma y con la mayor precisión posible.

Como primera media, la placa de metal suministrada debe ser cortada, tal y como se explica en el apartado anterior, con la ayuda de una tronzadora, en este caso no es necesaria una alta precisión en el corte. Las rebabas que puedan quedar en los cantos de las muestras se eliminarán con la ayuda de una desbastadora, como la utilizada para preparación metalográfica, es necesario tener identificadas las muestras en cada etapa del proceso para evitar errores al momento de realizar los ensayos para tal fin se procederá a marcar cada una de las muestras con un marcador de tinta indeleble o similar.

Las zonas a ensayar serán debidamente seleccionadas a lo largo de toda la placa, adecuadamente distribuidas con el fin de obtener unas muestras lo más representativas posible de todo el material.

La superficie de cada una de las muestras cortadas y preparadas debe ser suficientemente amplia para la realización de, al menos, uno o más ensayos en cada una de ellas.

Tras haber realizado el corte de las muestras, éstas serán limpiadas con una solución de agua y jabón líquido, con ayuda de un cepillo y una esponja. Seguido al lavado, las muestras deben quedar perfectamente secas. Para ello se realizará un primer secado utilizando un secador de aire seco y caliente como lo muestra la figura 4.16. Además es necesario limpiarlas con una pistola de aire comprimido.



Figura 4.16 secado manual de las probetas.



Figura 4.17 pistola de aire para limpieza de superficies.

Para garantizar una superficie muy limpia y libre de impurezas que puedan afectar los resultados, se procede nuevamente repitiendo los pasos anteriores, luego las muestras deberán introducirse en un recipiente con alcohol para ser pasadas durante 10 minutos por la máquina de ultrasonido como la ilustrada en la siguiente figura.



Figura 4.18 Equipo de limpieza por ultrasonidos Metason 120.

Posterior a esto se deben secar las muestras con aire seco para evitar los excesos de alcohol que puedan tener, luego serán introducidas 1 hora en un horno a una temperatura de 120 °C para conseguir la evaporación completa del alcohol y el agua empleados en la limpieza. El horno puede ser como el representado en la figura 4.19 Transcurrido este tiempo se sacan las muestras del horno y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos aproximadamente.



Figura 4.19 Horno

Después de la limpieza, secado y enfriamiento de las muestras, éstas deberán ser correctamente pesadas en una balanza de precisión. Antes de pesar es necesario que cada una de las muestras esté perfectamente identificada mediante un marcador de tinta indeleble, realizando una marca o similar en la parte posterior, parte que no sufrirá la erosión, a fin de mantener limpia la superficie a ensayar.

Procedemos al encendido de la balanza y esperamos que este lista para efectuar el pesaje de las muestras, luego colocamos cuidadosamente la muestra a pesar y esperamos el tiempo necesario para que se estabilice, tomamos nota de los datos identificándolos con la muestra correspondiente.

Una vez efectuados estos pasos, la muestra ya está preparada para la realización del ensayo.

4.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES DEL ENSAYO

Las variables que determinarán el ensayo de erosión son diversas, el control de algunas de ellas dependerá de los instrumentos con los que se disponga para la realización del ensayo. Algunas de estas variables pueden ser fijadas a fin de simplificar el ensayo, habiendo comprobado que no se observan repercusiones importantes en el comportamiento erosivo del material y que los resultados no se ven sustancialmente modificados.

Las variables comúnmente empleadas en este tipo de ensayos son las que se comentan a continuación:

Estado superficial de la muestra a ensayar:

Generalmente, este tipo de ensayos puede realizarse con la superficie de la muestra preparada o sin preparación superficial previa. La muestra podrá ser ensayada con la superficie desbastada y pulida, el nivel de desbaste y pulido al que se llegue será el que se considere necesario (esta preparación superficial se realizará siguiendo las indicaciones del apartado anterior). Por otra parte el ensayo puede realizarse directamente sobre las muestras tal y como viene suministrada la superficie.

Las diferencias que aparecen en el resultado de los ensayos son de pérdida de masa, en las muestras sin preparación superficial se aprecian mejor las variaciones de masa que en las muestras que han sido preparadas superficialmente debido a esto opto por realizar nuestro análisis sin preparación superficial. El efecto de la preparación superficial sobre la resistencia a la erosión también ha sido estudiado en la bibliografía [19].

Distancia de la boquilla a la superficie de la muestra:

La distancia que separará la superficie de la muestra a ensayar de la boquilla que proyectará el erosivo es un parámetro importante a considerar.

La distancia empleada puede variar de 1cm hasta 25cm, en nuestro ensayo se utilizó una distancia de 1.5 cm. Las principales diferencias que se observan al variar la distancia son la rapidez con la que pierde masa la muestra, cuanto menor sea la distancia mayor es el daño producido, ya que el impacto tiene mayor energía. También se observan diferencias en el tamaño de la huella dejada por el impacto, cuanto menor sea la distancia, menor será el tamaño que tendrá la huella y viceversa, a mayor distancia de la pistola a la muestra, menor será el daño producido y mayor el tamaño de la huella dejada por el ensayo.

El tamaño de la huella dejado por el impacto de una partícula erosiva comparada con el tamaño de grano del material a ensayar describe el mecanismo de desgaste que puede tener el material frente al ensayo realizado.

Material erosivo a emplear:

En cuanto al material erosivo que se emplee en los ensayos, como ya se ha dicho en el apartado anterior, es recomendable elegir dos tipos de erosivo con dos durezas diferentes. También se debe elegir dos tipos de erosivos, cada uno con una morfología distinta, ya que ésta influye en los mecanismos de erosión que tengan lugar en el desgaste del material. El tamaño de la partícula de erosivo puede ser un parámetro fijado aunque en algunos materiales se observan diferencias, en nuestro caso para los ensayos realizados se analizó y se determinó el uso de Alúmina (Al_2O_3) con un tamaño de partícula de 250 μm .

Ángulo de incidencia de las partículas erosivas:

El ángulo de impacto de las partículas erosivas sobre la superficie de la muestra con el que se realizarán los ensayos serán elegidos dependiendo del material a ensayar.

Tal y como se puede ver en la figura 4.20, en un material dúctil se observan mayores variaciones de la tasa o ratio de erosión que en un material frágil. En los materiales de naturaleza dúctil suele aparecer un máximo en el ratio de erosión a ángulos bajos, pero sin embargo, si el material es frágil el máximo es menor y aparece a ángulos en torno a los 90°.

Si el material tiene una naturaleza mixta, se obtendrá una fusión de éstos dos comportamientos.

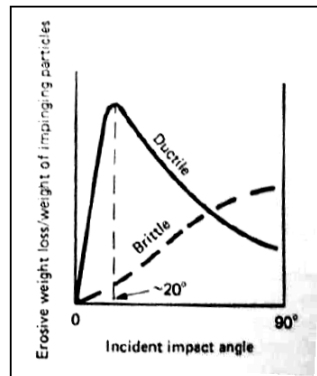


Figura 4.20 Efecto del ángulo de impacto en el desgaste erosivo de materiales dúctiles y frágiles.

Flujo de partículas:

El control del flujo de partículas es muy importante. Debe ser constante a lo largo de toda la serie de ensayos que se realice, para poder comparar resultados con total seguridad, por lo que el instrumento de ensayos debe ser lo más fiable posible en cuanto a cantidad de erosivo por minuto que proyecta.

$$F_p = m_{\text{promedio}} / t_{\text{proy}}$$

A mayor flujo de partículas mayor pérdida de masa se produce en tiempos iguales. Pero hay que tener en cuenta si el flujo es demasiado alto pueden producirse interacciones entre las partículas del haz, que causarían desviaciones en las partículas y el ángulo de impacto se vería modificado. Por ello, debe conseguirse que el flujo de partículas sea lo más bajo posible pero a la vez constante, es decir, que el material erosivo fluya bien para que no se produzcan paradas.

Es muy importante lograr un buen equilibrio entre estos dos parámetros del flujo para conseguir una erosión uniforme en la superficie ensayada.

Dependiendo del tipo de instrumento que se emplee para la realización del ensayo el parámetro del flujo será más o menos difícil de controlar. Pero si no se puede controlar directamente se deberá controlar de manera indirecta.

Presión:

La presión es uno de los parámetros que ayudan a controlar el flujo de partículas en el caso en que no se pueda controlar éste directamente, y de esta manera puede ser medido de manera indirecta. Al variar la presión con la que se proyecta también varía el flujo de partículas proyectadas. A bajas presiones el flujo de partículas que se proyectan es bajo, y por tanto las interacciones entre las partículas se consideran nulas, el flujo es entonces uniforme. Si la presión es alta, el flujo de partículas aumenta considerablemente, aumentando cada vez más las interacciones entre partículas y modificando la uniformidad del flujo de partículas, la presión utilizada en nuestros ensayos fue de 1,2 bares.

Velocidad de las partículas:

La velocidad a la que impactan las partículas es difícil de calcular y sólo puede ser controlada si el aparato utilizado lo permite. Es un parámetro relacionado con el flujo y la presión. La erosión aumenta al aumentar la velocidad, ya que a velocidades altas la energía de la partícula es mayor y por tanto el impacto produce más daño en el material.

A altas velocidades el tiempo de erosión para conseguir un tamaño de huella es menor que para velocidades bajas, manteniendo las demás de variables fijas.

Tiempo:

El tiempo de ensayo vendrá influenciado por los demás de parámetros.

Teóricamente a mayor tiempo de exposición el daño será mayor y también la pérdida de masa del material, sin embargo para determinados materiales y erosivos esto no se cumple. Por esta razón es necesario realizar ensayos previos para analizar el comportamiento del material respecto a cada erosivo y fijar entonces las variables.

En este tipo de ensayo de erosión, la pérdida de masa es relativamente rápida y con unos pocos minutos ya puede observarse el daño en la zona ensayada y la pérdida de masa sufrida por el material, en nuestro ensayo se trabajó con un tiempo de 3 minutos.

4.4 DESCRIPCIÓN DEL EROSIVO EMPLEADO EN EL ENSAYO

Para la realización de los ensayos de erosión se empleó alúmina (Al_2O_3) como material erosivo debido a sus características mecánicas y morfológicas adecuadas para producir el mayor daño posible a las muestras de los recubrimientos.

La alúmina es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido emplearla en la industria del abrasivo, que es de las más antiguas.

A continuación se presenta algunas de sus propiedades.

- Dureza – Vickers (Hv 500g) = 1800-2000
- Tenacidad a la Fractura KIC (MPa. \sqrt{m}) = 4-5
- Modulo de Young (N/mm²) = 3.8×10^5
- Resistencia a la Comprensión (MPa) = 2200–2600
- Densidad (g/cm³) = 3.95

Las partículas de material erosivo serán observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con un equipo similar al mostrado en la figura 4.21, a fin de poder determinar la morfología de los granos y caracterizar el polvo erosivo, en la figura se 4.22 puede observar una imagen SEM de la morfología de la alúmina.



Figura 4.21 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300, que incorpora un detector de elementos ligeros ISIS Link de la casa Oxford.

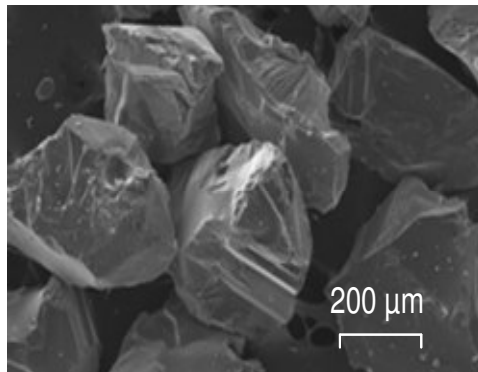


Figura 4.22. Imagen SEM del material erosivo Alúmina (Al₂O₃)

La fluidez es una característica muy importante para que el ensayo de erosión pueda ser llevado a cabo correctamente. Si el erosivo no fluye bien, el flujo del erosivo durante el ensayo no será homogéneo y el éste no será un ensayo correcto.

4.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método a seguir para llevar a cabo el procedimiento completo se combina con los apartados explicados anteriormente.

Con el material caracterizado, las muestras preparadas y todos los parámetros de ensayo de erosión ya determinados puede comenzarse la realización del ensayo.

La máquina de ensayos deberá disponer de un recipiente que recoja el erosivo con el que se realiza cada ensayo a fin de poder cuantificarlo, o de cualquier otro método de cuantificación de la cantidad de erosivo empleada. Dependiendo del tipo de máquina de ensayos del que se disponga se podrán hacer uno o más ensayos simultáneamente. La figura 4.23 muestra el esquema básico de una máquina para ensayos de erosión.

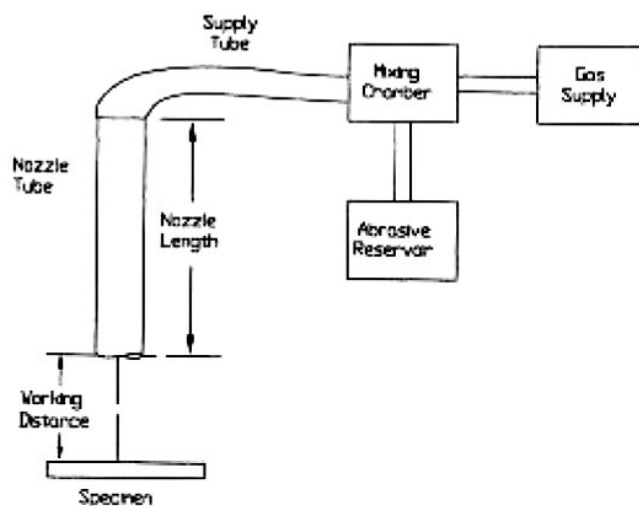


Figura 4.23 Esquema de un aparato de ensayo de erosión, por chorro de gas.

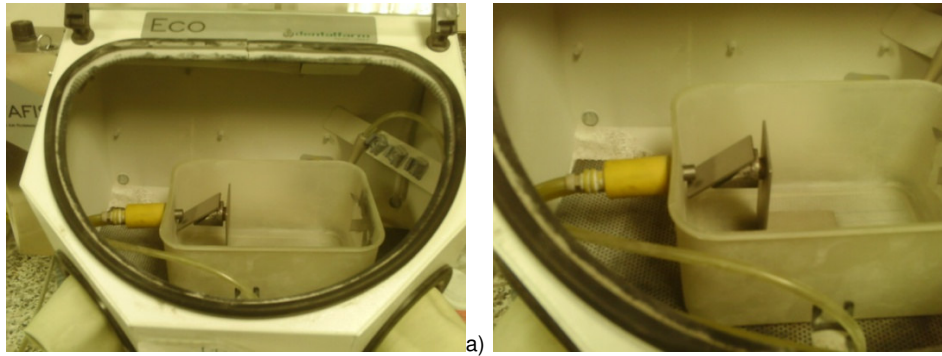


Figura 4.24 a) maquina de gas – blasting donde se desarrollaron los ensayos, b) recipiente donde se recoge el erosivo empleado.

El procedimiento a seguir para el correcto desarrollo del ensayo es el siguiente:

- Las muestras deberán estar limpias, secas, pesadas y bien identificadas.

Antes de comenzar el ensayo de erosión se comprobará que la máquina de ensayos funciona correctamente, para esto se deberá conectar a la corriente eléctrica y a la conexión de aire comprimido, si éstas no estuvieran ya conectadas con anterioridad.

Como Primera medida se deben tener claras el conjunto de variables a utilizar durante los ensayos, ángulo, material erosivo, tiempo, distancia, etc. En definitiva todos los parámetros que se han debido de definir tal y como se ha explicado en los apartados anteriores. Para nuestros ensayos los parámetros de presión, distancia de proyección y tiempo son constantes.

Para comenzar debe prepararse el porta muestras con el ángulo correspondiente al ensayo a realizar. Después se prepara la cantidad de erosivo suficiente para realizar el ensayo,

introduciéndolo en el recipiente de la máquina destinado para tal fin. Se debe disponer de una cronometro con el que se calculará el tiempo de ensayo, en nuestro caso 3 minutos.

Con todo esto a punto se tiene ya todo lo necesario para comenzar con el ensayo. Entonces se toma la primera muestra y se sitúa cuidadosamente sobre el porta muestras, este debe colocarse en su lugar correspondiente, frente a la pistola de aire comprimido que proyecta el erosivo y a la distancia precisa de la pistola que lanzará el haz de partículas en nuestro caso 1.5 cm. Debe tenerse especial cuidado al colocar la muestra para que la distancia sea la deseada, para esto es necesario emplear una regla o utensilio previsto para ello. La presión de aire también es necesario controlarla para ello se dispone de una ajustable a la presión deseada, 1,2 bar para nuestro ensayo.

Habiendo asegurado todos estos parámetros, se cierra la máquina de ensayos y se conecta. Simultáneamente iniciamos el cronómetro que nos determinará el tiempo que dura nuestro ensayo, en este caso 3 minutos. Esperamos el tiempo necesario controlando visualmente el ensayo para cerciorarnos que todo está sucediendo como estaba programado. Una vez transcurrido el tiempo se para la máquina de ensayo. Se destapa y con cuidado se saca el porta muestras con la muestra ensayada. Luego recogemos en un recipiente el material erosivo que se empleo durante el ensayo, luego será pesado en la balanza.

Después de ser retirada la probeta es preparada para su posterior limpieza, esto se realiza repitiendo los pasos citados en apartados anteriores. Una vez limpias las probetas es necesario someterlas a un proceso de secado para retirar los excesos de humedad, para esto es necesario introducirlas en un horno de secado a una temperatura de 120 °C durante 1 hora (figura 4.19), se deja enfriar y se pesa en una balanza de precisión con tal de tener un valor de su peso lo más fiable posible.

Éste procedimiento se repite tantas veces como sea necesario a fin de realizar ensayos con los distintos ángulos de incidencia, fueron realizados un ensayo y dos replicas a fin de asegurar los mejores resultados, el valor empleado para realizar el cálculo de la tasa de erosión fue un promedio de estos tres valores.

4.6 DETERMINACIÓN DE LA TASA DE EROSIÓN

Una vez realizado el ensayo sobre la superficie de la muestra es necesario seguir una serie de pasos para completar la obtención de datos.

En primer lugar se debe pesar la cantidad de material erosivo empleado durante el ensayo y tomar nota del dato. Para realizar el procedimiento de pesaje se procede a encender la balanza de precisión, esperamos el tiempo necesario para que se estabilice. Luego colocamos un recipiente sobre la balanza y taramos, en este recipiente se realizara el procedimiento de pesaje. Tomamos nota del dato del peso del erosivo. El dato debe de estar perfectamente identificado con la muestra y el ensayo al que corresponde. La figura 4.25 muestra una balanza de precisión que podría ser utilizada en un caso como este. Las muestras deben de estar completamente identificadas en todo momento.



Figura 4.25. Balanza de precisión

Los datos de peso del erosivo y de la probeta deben estar relacionados en todo momento es decir; La probeta pesada tras el ensayo, junto con el dato de masa anterior a la ejecución del ensayo y el dato correspondiente de masa de erosivo empleado en el ensayo. Se recomienda la realización de una tabla de resultados a fin de tener todos los datos perfectamente ordenados y clasificados. Un ejemplo de toma y ordenación de datos podría ser:

Muestra	Ángulo	m_0	m_f	m_e	Δm	E_R
Recubr. WC-Co, nanoHe	90	18,53209	18,50401	43,210	0,02808	$6,483 \cdot 10^{-4}$

Tabla.4.1. Ejemplo de organización de datos

Con los datos obtenidos en el ensayo de erosión se procede al cálculo de los resultados numéricos. Primero se obtendrá la diferencia de masa de la muestra (Δ_m), restando el dato de masa posterior al ensayo (m_f) al dato de masa anterior al ensayo (m_0), de la forma:

$$\Delta_m = m_0 - m_f$$

Por otro lado debe de calcularse la tasa o ratio de erosión (ER) que es un indicador de la erosión que sufre el material. Teóricamente, se define como la cantidad de masa perdida de material a ensayar por unidad de masa de erosivo utilizado en el ensayo. Este cálculo se realiza mediante un cociente que consta de la variación de masa de la muestra ensayada (Δ_m) entre la masa de erosivo utilizado en la realización del ensayo (m_e), de manera que: $ER = \Delta_m / m_e$.

A pesar de la realización previa de ensayos de prueba para la buena determinación de las variables del ensayo de erosión, es necesaria la repetición de un mismo ensayo un número suficiente de veces con el fin de aumentar la exactitud de los datos resultados calculados. Tras la obtención de los resultados numéricos, a partir de los datos obtenidos en los

ensayos, se realizarán un análisis de los mismos, gráficas y tablas, para obtener las correlaciones oportunas de la influencia que tienen en la erosión del material ensayado las variables del ensayo de erosión. El análisis de los resultados obtenidos se realiza para cada material, ángulo de erosión, tipo de erosivo, etc. A fin de evaluar la influencia de cada variable.

Por otra parte, las muestras ensayadas deberán ser observadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM). Para ello tendrán que ser preparadas tal y como ha sido explicado en el apartado 4.1 de caracterización del material: corte, embutición, desbaste y pulido. Es recomendable la preparación de un corte de alguno de los ensayos para observar los mecanismos de erosión internos que puedan producirse en el material ensayado. Para ello se hará uso de una cortadora de precisión, como la citada anteriormente, y el procedimiento será el mismo que para el corte descrito también en el apartado 4.1. Durante cada una de las sesiones de microscopía necesarias se realizarán registros fotográficos para llevar a cabo el análisis correspondiente y determinar perfectamente que mecanismos de erosión están teniendo lugar. Se realizarán micrografías a diferentes aumentos para poder ver detalles de zonas características tanto en la huella dejada en el material como en el material base.

Para una buena observación será necesario conocer en todo momento el ángulo con el que se proyectó el erosivo sobre la muestra, el sentido hacia donde se dirige la erosión, el tipo de material y el tipo de erosivo empleado. Para, de esta manera, poder comprender mejor lo que se está observando.

A partir de las imágenes SEM obtenidas y las gráficas de datos realizadas, se podrán plasmar unas buenas conclusiones.

5. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 CARACTERIZACION DEL MATERIAL PROYECTADO.

Para la proyección de los recubrimientos se emplearon dos clases de polvos, micrométricos y nanométricos. Para realizar la proyección de los recubrimientos se debe aglomerar los polvos, el tamaño de los aglomerados nanométricos oscila entre 5 - 45 μm , mientras que los aglomerados micrométricos tienen un tamaño entre 15 - 45 μm . Las partículas que constituyen los aglomerados del polvo nanométrico presentan un tamaño comprendido entre 50 - 500 nm. Por otra parte, los aglomerados del polvo micrométrico están constituidos por partículas de tamaño 500nm - 2 μm . En la figura 5.1 se muestra la morfología de los aglomerados empleados en la proyección de los recubrimientos. Se puede observar en los aglomerados micrométricos una forma angular, mientras que los aglomerados nanométricos presentan una forma circular y un tamaño más homogéneo que les permite una mejor fluidez en el momento de realizar las proyecciones.

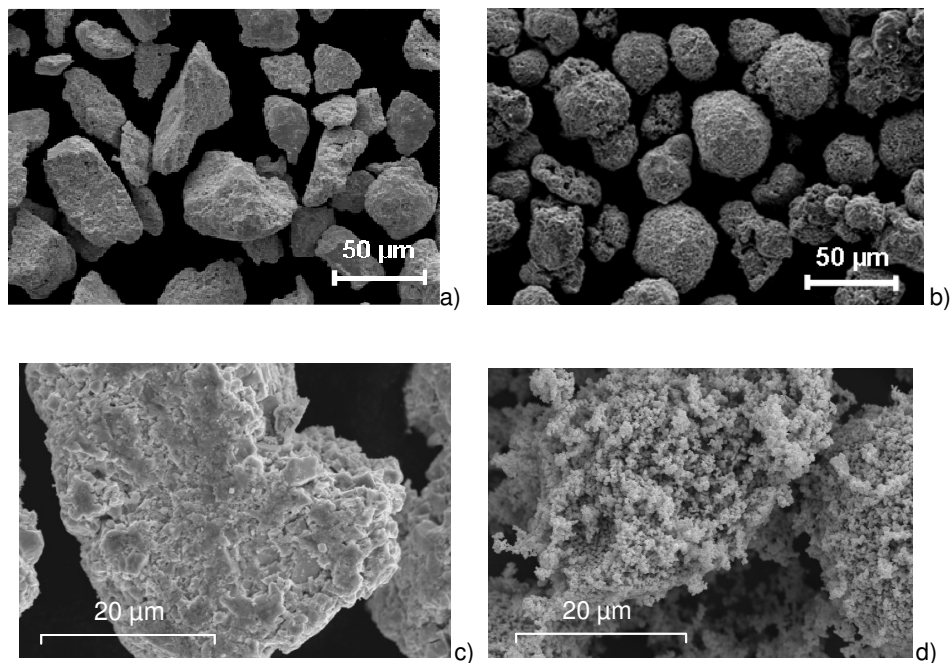
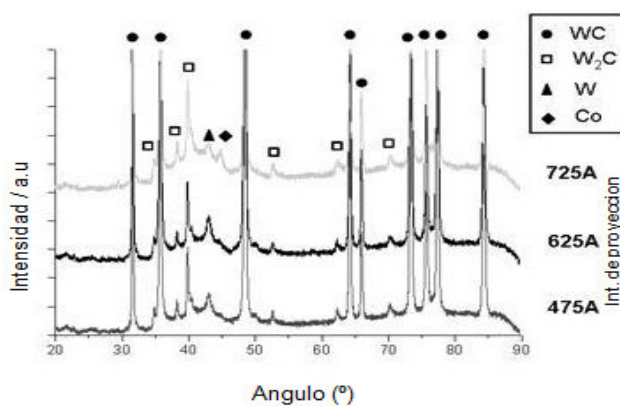


Fig. 5.1. Imágenes SEM de los aglomerados obtenidos para proyección de los recubrimientos: a) micrométricos, b) nanométricos, c) micrométrico (mayor aumento) d) nanométrico (mayor aumento).

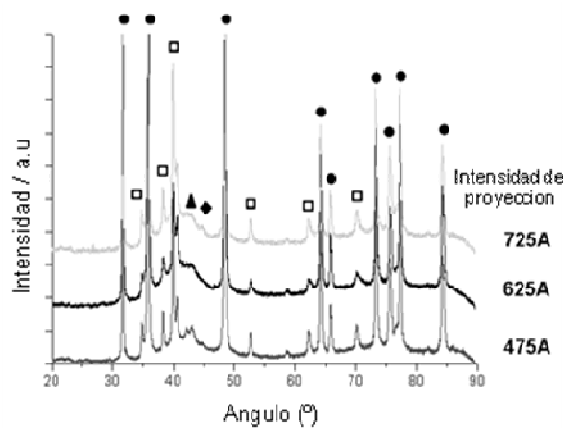
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS.

5.2.1 ESTUDIO DE LAS FASES PRESENTES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (D.R.X)

Como se puede observar en la figura 5.3. Los recubrimientos están constituidos por tres fases cristalinas WC, W_2C y W. El WC está presente en los polvos iniciales, pero las otras dos fases han sido formadas durante el proceso de proyección por la descarburización de las partículas de WC [11,12]. El análisis mediante DRX también revela la proporción de las fases secundarias (W_2C y W), que se incrementan cuando la intensidad del plasma aumenta.



a)



b)

Figura 5.3. DRX difracción de: a) polvos micrométricos y b) polvos nanométricos

5.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El objetivo de este apartado es realizar un análisis microestructural de los recubrimientos con la ayuda de imágenes obtenidas mediante microscopia óptica de las diferentes intensidades de proyección de los recubrimientos.

En la imagen 5.4 muestra el corte en sección transversal de un recubrimiento obtenido con una intensidad de proyección de 475 Å considerada dentro de las intensidades estudiadas como la más baja, se observa que el recubrimiento es muy poroso, heterogéneo y posee grandes grietas, contiene zonas de material infundido, presenta además una mala adherencia al sustrato.

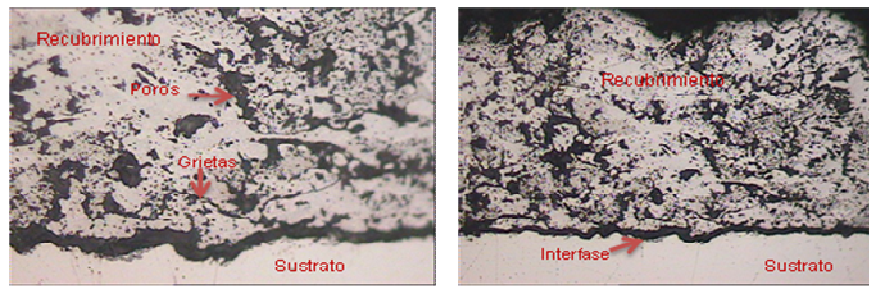


Fig. 5.4. Imagen microscopía óptica de sección transversal de un recubrimiento micrométrico proyectado usando una intensidad de 475 A.

En los recubrimientos obtenidos con una intensidad de 625 A se reducen considerablemente la porosidad y el tamaño del poro con respecto a los recubrimientos proyectados con una intensidad de 475 A, como se muestra en la figura 5.5. Además tenemos una menor presencia de grietas e infundidos, la adherencia entre splats y la adherencia al sustrato se mejora notablemente.

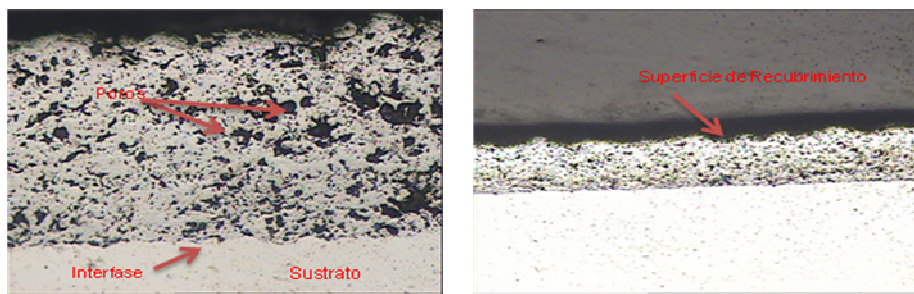


Fig. 5.5. Micrografía óptica de recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 625 A.

Los recubrimientos realizados con una intensidad de 675 A y 725 A, que son mostrados en las figuras 5.6 y 5.7, las características se mantienen similares y no presentan cambios muy notables con respecto a la intensidad de 625 A.

En la figura 5.6. Se puede observar una microestructura muy similar a la de 625 A, con presencia de poros y zonas de material infundido pero con una menor presencia de grietas, este recubrimiento además presenta una forma más homogénea que los recubrimientos proyectados con una intensidad de 475 A.

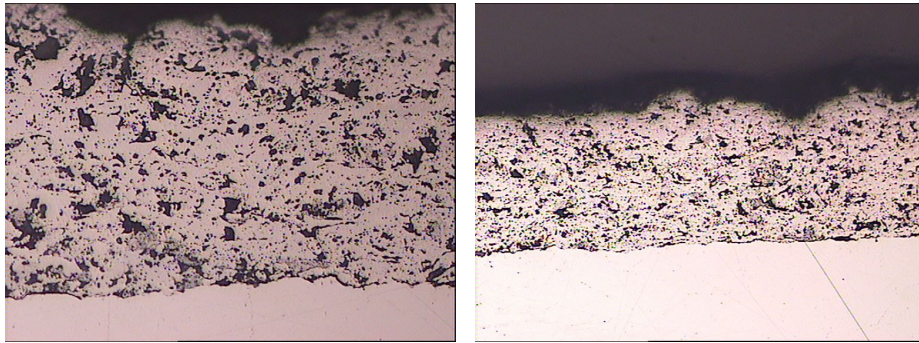


Fig. 5.6. Micrografía óptica obtenida de un recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 675 A.

En la figura 5.7. Se muestra un recubrimiento micrométrico proyectado con la intensidad de 725 A, el material alcanza una temperatura mucho más alta, lo cual genera una mayor fundición de los granos, mejorando así la adherencia al sustrato y disminuyendo las zonas de material infundido. No se produce una variación apreciable de la porosidad (respecto a las intensidades 625 A y 675 A) pero si se observa que los poros son más grandes y se encuentran aislados y también se aprecia menor presencia de grietas.

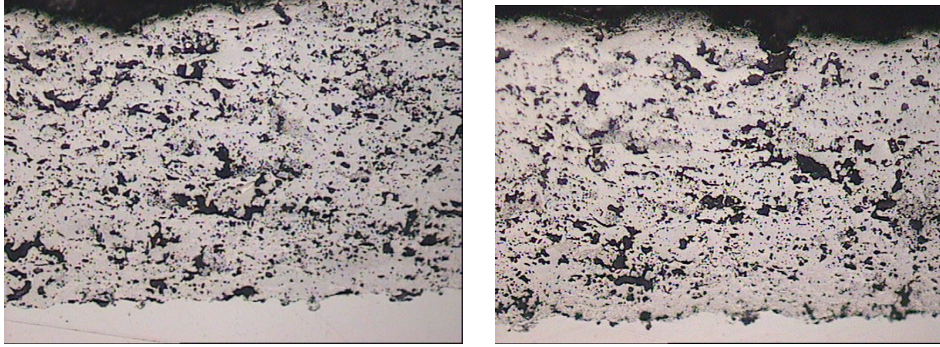


Fig. 5.7. Imagen obtenida mediante microscopía óptica de la sección transversal de un recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 725 A.

Los recubrimientos nanométricos mejoran algunas características en comparación con los recubrimientos obtenidos con polvos micrométricos esto debido al tamaño del grano que por ser más pequeño funde mejor. En la figura 5.8. Se muestra el corte en sección transversal de un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 475 A, se observa en la imagen presencia de grandes poros, una adhesión regular entre splats y presencia de grietas.

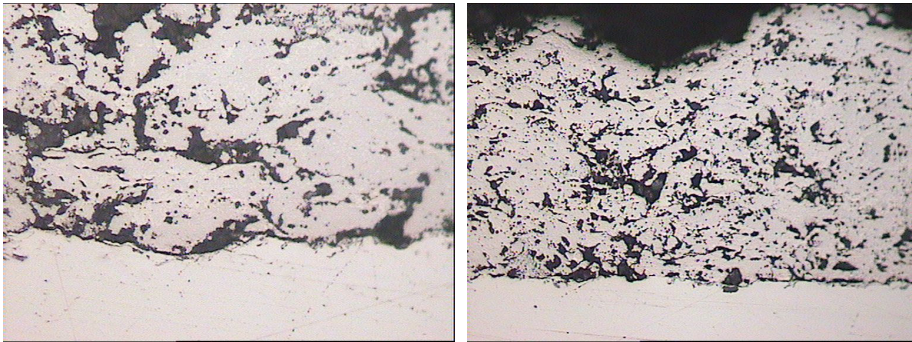


Fig. 5.8. Imagen microscopía óptica de sección transversal de un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 475 A.

Los recubrimientos nanométricos proyectados con una intensidad de 625 A presentan una microestructura muy similar a los recubrimientos proyectados con una intensidad de 475 A, no presentan un cambio tan considerable como en el caso anterior con los recubrimientos micrométricos, sin embargo si presenta una mejor adhesión entre splats y disminuye la presencia de grietas, en la figura 5.9. Se puede observar un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 625 A.

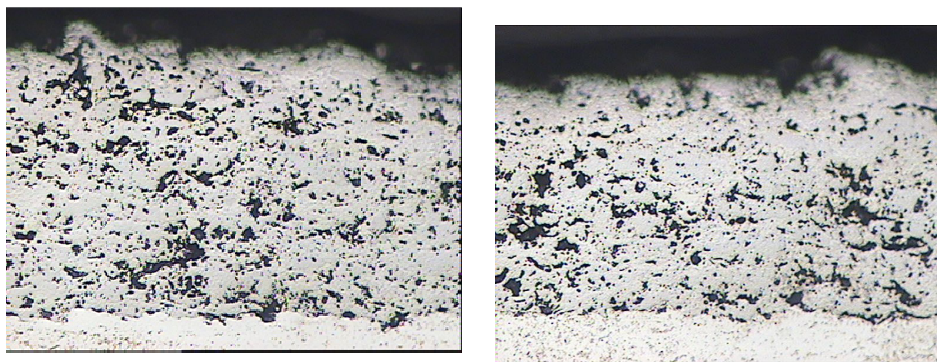


Fig. 5.9. Imagen mediante microscopia optica se seccion transversal de un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 625 A.

En la imagen 5.10. Muestra un recubrimiento proyectado con una intensidad de 675 A, se observa que se disminuye ligeramente la porosidad con respecto a la intensidad de 625 A pero siguen apareciendo zonas de grandes poros se aprecia una buena adherencia al sustrato y poca presencia de grietas.

Para recubrimientos micrométricos se observa un cambio drástico en la porosidad entre las intensidades de 475 A y 625 A, siendo el valor mínimo alcanzado para una intensidad de plasma de 625 A. En los recubrimientos nanométricos la porosidad no es afectada tan severamente por la intensidad del plasma, esto debido al tamaño de los polvos.

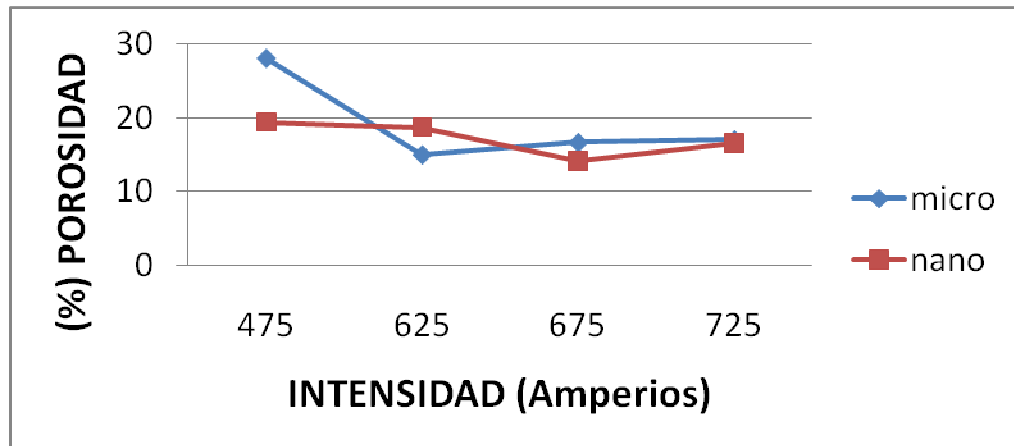


Figura 5.16. Porosidad obtenida a diferentes intensidades de proyeccion

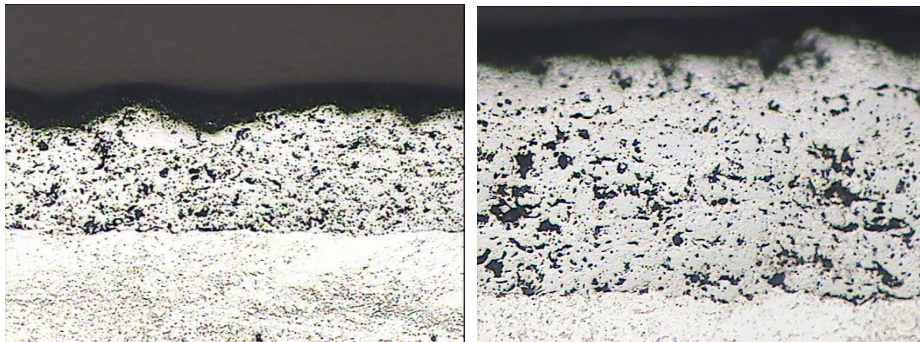


Fig.5.10. Imagen obtenida mediante microscopia óptica de sección transversal de un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 675 A.

La figura 5.11 muestra un recubrimiento nanométrico obtenido con una intensidad de 725 A considerada alta intensidad dentro de las intensidades utilizadas en este caso para la proyeccion de los recubrimientos, este recubrimiento se puede ver una mejor adherencia entre splats y notablemente al sustrato, además de una porosidad menor que los recubrimientos de 475 A, los poros son más grandes y aislados, por lo tanto reduce también la presencia de grietas en el recubrimiento.

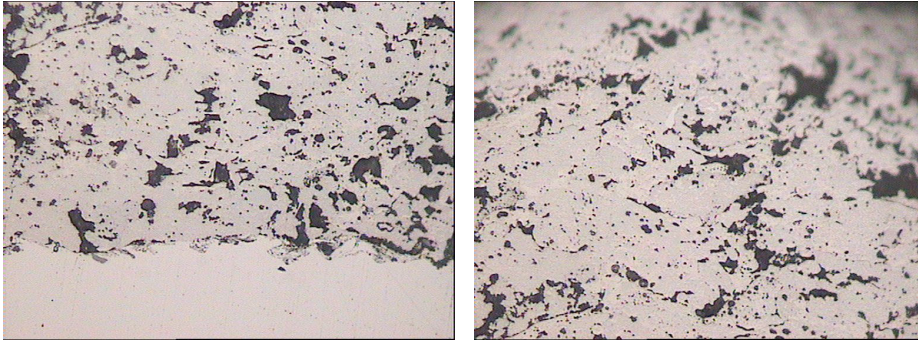


Fig.5.11. Imagen microscopia optica de seccion transversal de un recubrimiento nanometrico proyectado con una intensidad de 725 A.

En la imagen 5.12a se puede observar que el espesor aproximado de los recubrimientos es 150 - 200 μ m. Mediante SEM También se ha podido observar que en los recubrimientos nanométricos los granos de WC son más pequeños. En la figura 5.12b, se muestra la imagen SEM de un recubrimiento donde se indican las fases detectadas por DRX (granos de WC, W₂C y W) y áreas de una matriz rica en cobalto con distintos grados de disolución de W. Los granos de cobalto son fundidos durante el proceso de proyección, seguido de la disolución de algunos granos de WC dentro del metal líquido [13]. Los granos de WC son localizados dentro de los splats donde la temperatura de proyección no fue lo suficientemente alta para disolver los granos. Las fases W y W₂C fueron identificadas alrededor de los granos de WC.

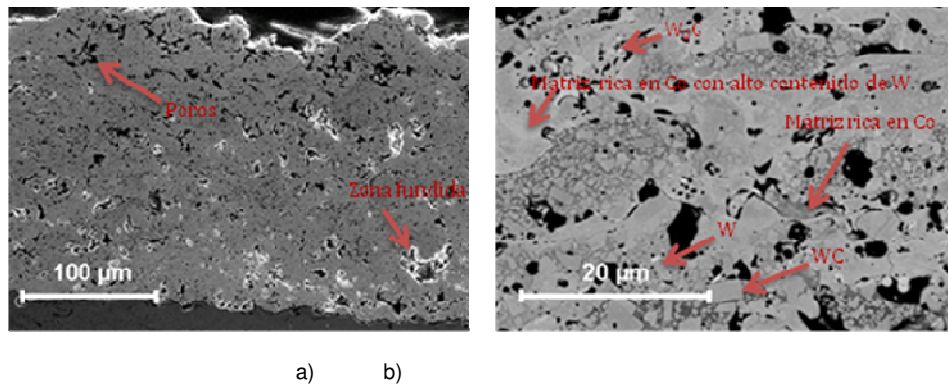


Fig. 5.12. Imagen SEM de Sección transversal de un recubrimiento manométrico proyectado usando una Intensidad de 625A.

En la figura 5.13a se observa que hay una mayor zona de material fundido con alguna presencia de pequeños poros aislados entre sí. En la figura 5.13 b observamos un material menos fundido, con una porosidad y tamaño de poro mayor, esto debido a la diferencia entre las intensidades. Este factor es de gran influencia en el desgaste y el comportamiento a erosión de los recubrimientos.

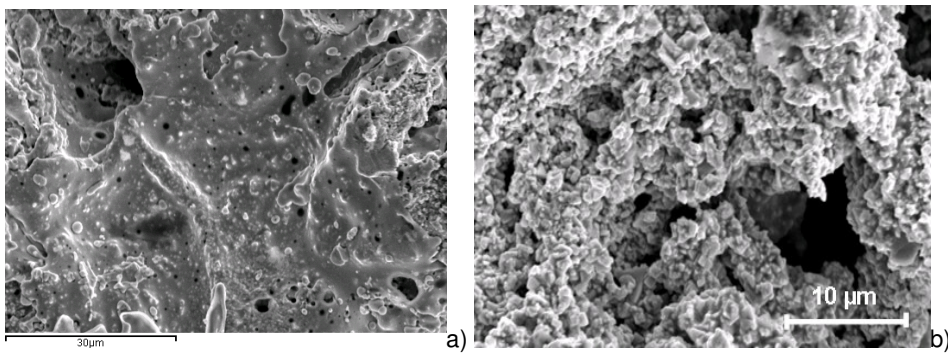


Fig. 5.13. Imágenes SEM de recubrimientos proyectados con dos intensidades diferentes: (a) n-725 y (b) m-475.

5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

Los valores de microdureza y tenacidad obtenida por cada recubrimiento se muestran en las figuras 5.14 y 5.15. Se observa que los valores más altos de microdureza y tenacidad se alcanzan con recubrimientos proyectados a una intensidad de 625 A, para los dos tamaños de polvos, micrométricos y nanométricos. La razón de esto podría ser la existencia de una alta proporción de W_2C , un valor más alto de endurecimiento de la matriz de Co por disolución de W y pequeños granos de WC, [10].

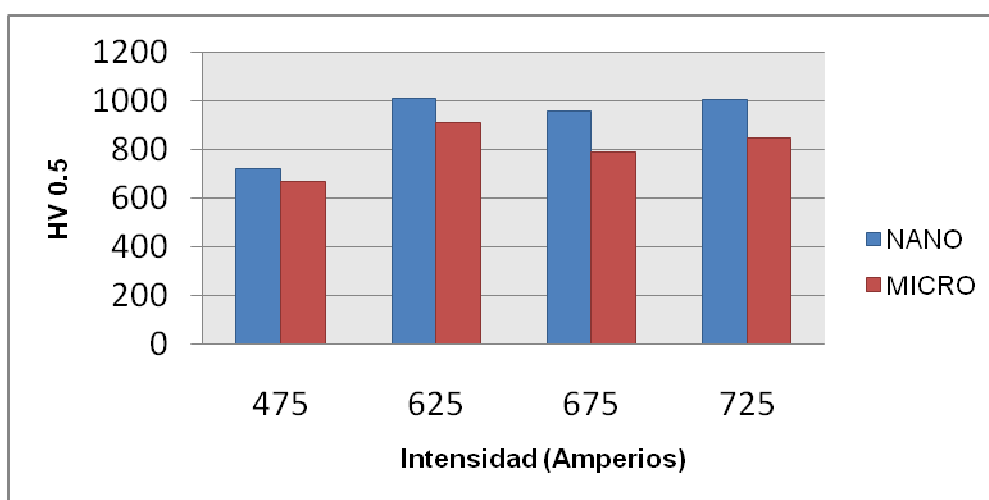


Figura 5.14. Microdureza obtenida de todos los recubrimientos proyectados a diferentes intensidades.

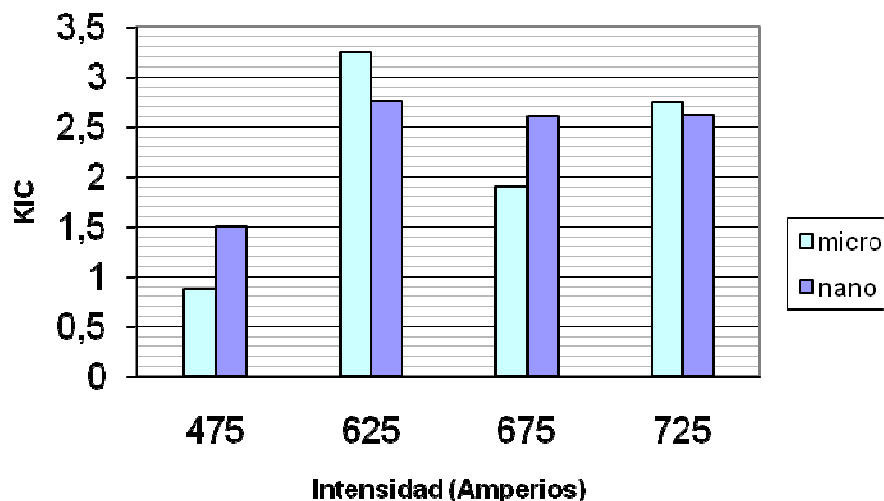
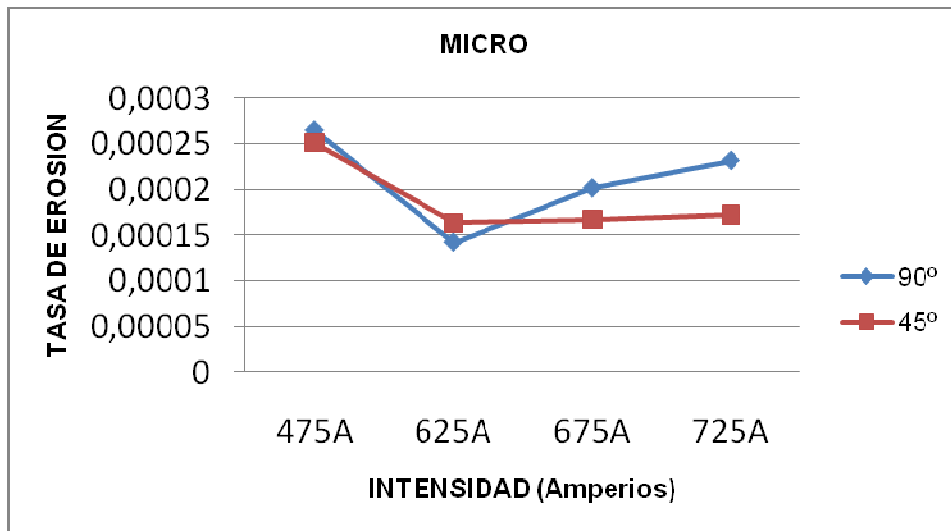


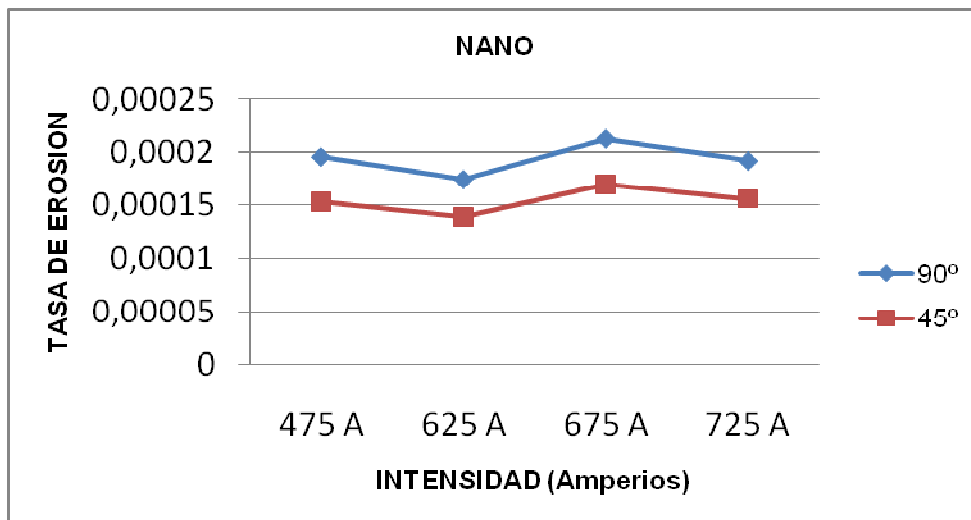
Figura 5.15 Tenacidad (K_{IC}) obtenida de cada una de las intensidades proyectadas

5.2.4 EVALUACIÓN DE LAS TASAS DE DESGASTE

La figura 5.17. Ilustra la relación entre la tasa de erosión y el ángulo de impacto para cada uno de los recubrimientos usando alúmina (Al_2O_3) como partícula erosiva. La alúmina genera una tasa de erosión alta debido a la elevada dureza y a la morfología angular de este material. En este caso los diferentes valores en la tasa de desgaste están asociados con la porosidad de de los recubrimientos obtenidas en las diferentes intensidades de proyección.



a)



b)

Fig. 5.17. Tasa de Erosión en función de la intensidad para: (a) recubrimientos micrométricos, (b) recubrimientos nanométricos.

Se tomaron dos ángulos de impacto debido a que en estudios anteriores se determinó que los dos ángulos que generan más daño a estos recubrimientos son el ángulo de 45° y el ángulo de 90°. Se observa en el gráfico de la figura 5.17a que la mayor tasa de desgaste se presenta en los recubrimientos proyectados con una intensidad de 475 A, empleando polvo micrométrico.

La literatura [1,2, 3], indica que en un material frágil la máxima tasa de erosión ocurre a 90° y decrece con un ángulo de impacto más pequeño. Partiendo de esto podemos decir que el recubrimiento (m – 625) presenta el comportamiento más dúctil a la erosión, mientras el recubrimiento (m- 725) presenta el comportamiento frágil a la erosión.

Como puede ser visto en la figura 5.17a, la intensidad del plasma produce un mayor efecto de desgaste en los recubrimientos micrométricos. A un ángulo de impacto de 90° se alcanza una mejor resistencia a la erosión para una intensidad de plasma de 625 A para ambos casos (recubrimientos micrométricos y nanométricos). Sin embargo, a 45° la tendencia de la tasa de erosión decrece a medida que la intensidad del plasma se incrementa, para recubrimientos micrométricos. Esto debido a que la intensidad genera una mayor zona de fundidos además de una mejor adherencia entre splats,

5.2.5 ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE EROSIÓN

A continuación serán analizados los mecanismos de desgaste involucradas con las imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los mecanismos de erosión presentes en los recubrimientos ensayados no presentan mucha diferencia entre sí debido a que principalmente ocurren por fracturas del material, aunque en algunos casos sobre todo con ángulos muy bajos y en materiales más dúctiles se presenta pérdida de material por abrasión [4,6]. En la figura 5.18 se observa un mecanismo abrasivo de erosión ya que las partículas de alumina impactan la superficie del recubrimiento con un ángulo medio arrastrando el material de la superficie y generando así la pérdida de masa en el recubrimiento, la flecha nos muestra la dirección de impacto de las partículas de alumina.



Figura 5.18. Imagen SEM, Mecanismo de erosión sobre un recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 625 A y erosionado con un ángulo de 45°

Quizas el mecanismo más común presente en el desgaste erosivo es el mecanismo por fractura del recubrimiento. En la figura 5.19 se pueden observar las grietas dejadas tras los múltiples impactos de las partículas de alumina, esto genera una posterior pérdida de material, en este caso hay una mayor pérdida de recubrimiento debido a que las zona fracturada es muy grande. este mecanismo de desgaste ya ha sido observado por otros autores [7].

En la figura 5.20. Se muestra la sección transversal de un recubrimiento erosionado donde se pueden observar fracturas radiales y laterales. La propagación de grietas da lugar a desprendimientos importantes de material, esta propagación se da con mayor facilidad en las zonas entre splats y en las zonas donde la matriz de Co presenta una alta disolución de W (zonas más frágiles) [8,9].



Fig. 5.19. Imagen SEM, Mecanismo de erosión en recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 625 A, erosionado a un ángulo de 90°.

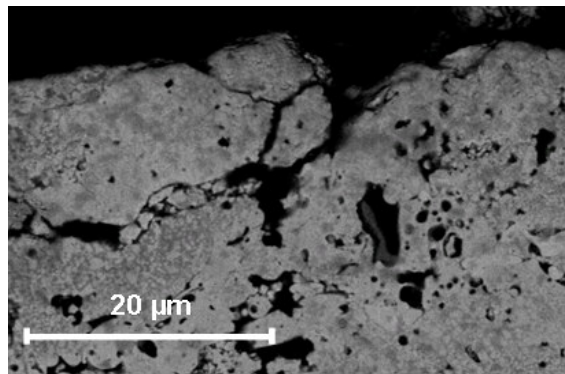


Fig. 5.20. Mecanismo de desgaste erosivo en sección transversal de un recubrimiento nanométrico proyectado con una intensidad de 725 A, erosionado con un ángulo de 90°.

En la figura 5.21 podemos observar otro caso donde el mecanismo de desgaste predominante es la generación de grietas. En esta zona las grietas son mas pequeñas pero se presentan en mayor numero.



Fig. 5.21. Imagen SEM, mecanismo de erosión en recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 625 A, erosionado a 90°.

En la figura 5.22 se puede observar un mecanismo de erosión por deformación plástica [6], en la imagen se aprecia la zona de impacto de la partícula del erosivo y el material deformado tras los impactos.



Fig. 5.22. Imagen SEM, mecanismo de erosión, recubrimiento micrométrico proyectado con una intensidad de 625 A, erosionado a un ángulo de 90°.

CONCLUSIONES

Esta investigación estuvo dirigida al estudio del comportamiento a desgaste erosivo de recubrimientos WC-12Co, teniendo como variables la intensidad de proyección del recubrimiento, el ángulo de impacto de las partículas erosivas y el tamaño de los polvos empleados en la proyección (micrométricos y nanométricos). Los resultados obtenidos de los ensayos experimentales de erosión en dichos recubrimientos nos permitieron determinar que la intensidad del plasma ejerce un efecto significativo sobre: La microestructura, composición de fases, porosidad, propiedades mecánicas y comportamiento erosivo.

- Con la ayuda de SEM y DRX se pudo determinar que los recubrimientos están compuestos por tres fases cristalinas WC, W₂C, W y por una matriz amorfa rica en Co.
- Mediante DRX se observó que el porcentaje de fases secundarias (W₂C y W) aumenta a medida que se incrementa la intensidad del plasma.
- La intensidad empleada en la proyección tiene un efecto importante en la adherencia del recubrimiento al sustrato y entre splats.
- La presencia de zonas infundidas disminuye conforme aumenta la intensidad de proyección.
- El empleo de polvos nanométricos da lugar, generalmente, a recubrimientos con menor porosidad.
- La tenacidad y micro dureza de los recubrimientos juega un papel importante en el comportamiento a desgaste erosivo, altos valores de tenacidad y micro dureza proporcionan altos valores de resistencia al desgaste de los recubrimientos.
- El empleo de polvos nanométricos para la proyección de los recubrimientos mejora la micro dureza, pero sobre la tenacidad no genera un efecto significativo.

- En general el mejor comportamiento a desgaste erosivo lo presentan los recubrimientos proyectados con una intensidad de 625 A, en ambos casos, recubrimientos micrométricos y recubrimientos nanométricos.
- El mecanismo de desgaste erosivo predominante fue la generación y propagación de grietas superficiales, que ocasionan el desprendimiento de grandes zonas de material.
- Fue observado un segundo mecanismo de desgaste en ensayos realizados con ángulos bajos, que consiste en la pérdida de material por abrasión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.G. Wellman, and C. Allen, *Wear* 186-187, 117-122 (1995).
- [2] J. Guo, X. Bin-shi, W. Hai-dou, Y. Liang, L. Qing-fen, W. Shi-cheng and C. Xiufang. *Applied Surface Science* 254, 5470-5474 (2008).
- [3] Z. Feng and A. Ball. *Wear* 233-235, 674-684 (1999).
- [4] C. J. Li, A. Ohmori, and Y. Harada, *J. Mater. Sci* 1996, 31, 785.
- [5] R.G Wellman, C. Allen, The effects of angle of impact and material properties on the erosion rates of ceramics, *Wear* 186-187 (1995) 117-122.
- [6] Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, *Engineering Tribology*, chapter 11.
- [7] Bu Qian Wang., Zheng Rong Shui. *Journal of Materials Processing Technology* 143–144 (2003) 87–92
- [8] R.Kingswell, D.S. Rickerby, K.T. Scott, and S.J. Bull, Comparison of the erosive wear Behavior of Vacuum plasma Sprayed and Bulk Alumina, *Thermal Spray Research and Applications*, TF. Bernecki, Ed., ASM International, 1991,p 179-185.
- [9] H. J. Kim, Y. G. Kweon and R. W. Chang, *Wear and Erosion Behavior of Plasma-Sprayed WC-Co*, 1994 168-178
- [10] S.F. Wayne, J.G. Baldoni, and S.T. Buljan, *Abrasion and Erosion of WC-Co Cermets with Controlled Microstructures*, *Tribol. Trans.*, 1990, 33, p. 611-617.
- [11] J. M. Guilemany, J. M. de Paco, J. R. Miguel, and J. Nutting, Characterization of the W₂C Phase Formed During the High Velocity Oxygen Fuel Spraying Of A WC + 12 Pct Co Powder, *Metal. Mater. Trans. A* 1999, 30, 1913-1921.

- [12] C. Verdon, A. Karimi, and J.L. Martin, A Study of High Velocity Oxy-Fuel Thermally Sprayed Tungsten Carbide Based Coatings. Part 1: Microstructures. Mater. sci. eng., A 1998, 246, p. 11-24.
- [13] D.A. Stewart, "Studies on the Abrasive Wear Behaviour Of HVOF WC-Co Coatings" PhD Thesis, University of Nottingham, 1998.
- [14] C. Chuanxian, H. Bingtain, L. Huiling, Thin Solid Films 118 (1984) 485-493.
- [15] C. J. Li, A. Ohmori, and Y. Harada, J. Mater. Sci., 1996, 31, 785.
- [16] C. Verdon, A. Karimi, and J.L. Martin, Mater. Sci Engng A, 1998, 246, 11.
- [17] T.C Nerz, J.E. Nerz, B.A. Kushner, A.J. Rotolico, and W.L Riggs, Evaluations of HEP Sprayed Tungsten Carbide/Cobalt Coatings Using Design of Experimental Method, Thermal Spray : International Advances in Coatings Technology, C.C. Bernt, Ed., ASM International, 1992. P 405-414.
- [18] Y.A. Kharlamov, Detonation Spraying of Protective Coatings, Mater. Sci. Eng., Vol 93, 1987, p 1 – 37.
- [19] J.K.N Murthy,D.S Rao,B.Venkataraman. wear 249 (2001) 592-600.
- [20] "Powder Metallurgy of Hardmetals. Lecture Series." EPMA. European Powder Metallurgy Asociation (1995)
- [21] www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico.
- [22] ASM International, Cemented Carbides, Tool Materials, ASM Specialty Handbook, 1998.
- [23] S.Upadhyaya G., Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing, Ed.Noyes Publications, 1998.
- [24] www.hartmetall.de/PDF_GB/RZ_Image_ES.pdf

[25] www.quiminet.com.mx/ar3/ar_%25A2%255C%25B1%250EIC%25DB%25A2.htm

[26] Albella, J.M., Tema 0: Introducción. Recubrimientos y capas delgadas: Propiedades y Aplicaciones, Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Madrid. (www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema00.pdf)

[27] Albella, J.M., Tema 3: Técnicas de deposición Física (PVD): I. evaporación térmica, arco, láser, proyección térmica, etc., Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Madrid. (www.icmm.csic.es/fis/documentos/Tema03.pdf)

[28] ASM Metals Handbook, Volume 5: Surface Engineering, ASM International, 1994.

[29] Cahn W.R., Haasen P., Physical Metallurgy Vol.1, Ed.Elsevier Science, 1996, Amsterdam.

[30] ASM Metals Handbook, Volume 7: Powder metallurgy, ASM International, 1992.

[31] Groover, M., Fundamentos de Manufactura Moderna: materiales, procesos y sistemas, Ed.Pearson, 1997.

[32] P.Molera, Introducción a la pulvimetalurgia, Ediciones Bellaterra, Barcelona, (1977), 182-197.

[33] Bhushan B., Modern tribology handbook Vol.1, Ed.CRC, Florida (USA),2001.

[34] Mesa,D.H., Sinatora,A., El desgaste de materiales enfrentarlo o dejarlo de lado y asumir riesgos, Scientia et Technica Año IX, No 22, 2003, Brasil.

[35] Ludema,K.C., Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology, Ed.CRC, Florida(USA),1996, 127-155

- [36] Szeri, A.Z., Tribology: friction, lubrication and wear, Ed.McGraw Hill, Pittsburg, 1980.
- [37] Gómez Botero M.A., Tesis Doctoral: Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Departamento de física aplicada y óptica, U. Barcelona, 2005.
- [38] ASM Metals Handbook, Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International, 1992.
- [39] Madge,S.B., Leen,S.B., Shipway,P.H., A combined wear and crack nucleation-propagation methodology for fretting fatigue prediction, Journal of fatigue, Ed. Elsevier, 2008, Reino Unido.
- [40] Pugsley,V.A., Allen,C., Microestructure/property relationships in the slurry erosion of tungsten carbide-cobalt, Wear, Ed. Elsevier, 1999, Sudáfrica.
- [41] Sugiyama,K., Harada,K., Hattori,S., Influence of impact angle of solid particles on erosion by slurry jet, Wear, Ed. Elsevier, 2007, Japan.
- [42] Pugsley,V.A., Allen,C., Microestructure/property relationships in the cavitation erosion of tungsten carbide-cobalt, Wear, Ed. Elsevier, 1999, Sudáfrica.
- [43] Clarck,H.Mcl., Hawthorne,H.M., Xie,Y., Wear rates and specific energies of some ceramic, cermet and metallic coatings determined in the Coriolis erosion tester, Wear, Ed. Elsevier, 1999, Canada.
- [44] Kim,H., Sung,J., Goodwin,F.E., Taylan,A., Investigation of galling in forming galvanized advanced high strength steels(AHSSs) using the twist compression test(TGT), Journal of Materials Processing Technology, Ed. Elsevier, 2007, EEUU.
- [45] Anand,K., Conrad,H., Local impact damage and erosion mechanisms in WC- 6wt.%Co alloys, Materials Science and Engineering, Ed. Elsevier, 1987, Raleigh EEUU.

[46] Hawthorne,H.M., Arsenault,B., Immarigeon,J.P., Legoux,J.G., Parameswaran,V.R., Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings, *Wear*, Ed. Elsevier, 1999, Canadá.

[47] Lathabai,S., Ottmüller,M., Fernandez,I., Solid particle erosion behavior of thermal sprayed ceramic, metallic and polymer coatings, *Wear*, Ed. Elsevier,1998, Australia.

[48] Gee,M.G., Phatak,C., Darling, R., Determination of wear mechanisms by stepwise erosion and stereological analysis, *Wear*, Ed. Elsevier, 2004, Reino Unido.

[49] Gee,M.G., Gant,A., Roebuck,B., Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC-Co and related hardmetals, *Wear*, Ed. Elsevier, 2006, Reino Unido.

[50] Gee,M.G., Gee,R.H., McNaught,I., Stepwise erosion as a method for determining the mechanisms of wear in gas borne particulate erosion, *Wear*, Ed. Elsevier, 2003, Reino Unido.

[51] Ying-chun,Z., Ken,Y., Chuan-xian,D., Ping-yu,Z., Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying, *Thin solid films*, Ed. Elsevier, 2001, China.

[52] Hussainova,I., Pirso,J., Antonov,M., Juhani,K., Letunovits,S., Erosion and abrasion of chromium carbide based cermets produced by different methods, *Wear*, Ed. Elsevier, 2006, Estonia.

[53] Beste,U., Hammerström,L., Engqvist,H., Rimlinger,S., Jacobson,S., Particle erosion of cemented carbides with low Co content, *Wear*, Ed. Elsevier, 2001, Francia.

[54] Oka,Y.I., Yoshida,T., Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact Part 2: Mechanical properties of materials directly associated with erosion damage, *Wear*, Ed. Elsevier, 2004, Japan.

[55] Stepwart,D.A., Shipway,P.H., McCartney,D.G., Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders, *Acta Materialia*, Ed. Elsevier, 1999, Reino Unido.

[56] Allen,C., Sheen,J., Williams,J., Pugsley,V.A., The wear of ultrafine WC-Co hard metals, Wear, Ed. Elsevier, 2001, Sudáfrica.

[57] Hawthorne,H.M., Arsenault,B., Immarigeon,J.P., Legoux,J.G., Parameswaran,V.R., Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings, Wear, Ed. Elsevier, 1999, Canadá.

[58] Gee,M.G., Gee,R.H., McNaught,I., Stepwise erosion as a method for determining the mechanisms of wear in gas borne particulate erosion, Wear, Ed. Elsevier, 2003, Reino Unido.

[59] Rateick,Jr., Karasek,K.R., Cunningham, A.J., Goretta, K.C., Routbort,J.L., Solid-particle erosion of tungsten carbide/cobalt cermet and hardened 440C stainless steel- A comparison, Wear, Ed. Elsevier, 2006, EEUU.

[60] Reshetnyak,H., Kübarsepp,J., Structure Sensitivity of wear resistance of hardmetals, Refractory Metals and Hard Materials, Ed. Elsevier, 1996, Estonia.

[61] Xiao-Qin,Z., Hui-Di,Z., Jian-Min,C., Comparative study of the friction and wear behaviour of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12%Co coatings on stainless steel, Materials Science and Engineering, Ed. Elsevier, 2006, China.

[62] Oka,Y.I., Okamura,K., Yoshida,T., Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact Part 1: Effects of impact parameters on a predictive equation, Wear, Ed. Elsevier, 2004, Japan.

[63] Kulu,P., Hussainova,I., Veinthal,R., Solid particle erosion of thermal sprayed coatings, Wear, Ed. Elsevier, 2004, Estonia.

[64] Guo,J., Bin-shi,X., Hai-dou,W., Liang,Y., Qing-fen,L., Shi-Cheng,W., Xiufang,C., Erosion behaviour of EEDS cermet coatings, Applied Surface Science, Ed. Elsevier, 2008, China.

- [65] Feng,Z., Ball,A., The erosion of four materials using seven erodents-towards an understanding, *Wear*, Ed. Elsevier, 1999, Sudáfrica.
- [66] Shipway,P.H., Hutchings,I.M., A method of optimizing the particle flux in erosion testing with a gas-blast apparatus, *Wear*, Ed. Elsevier, 1994, Cambridge.
- [67] Stevenson,A.N.J., Hutchings,I.M., Scaling laws for particle velocity in the gas blast erosion test, *Wear*, Ed. Elsevier, 1994, Reino Unido.
- [68] Klaasen,H., Kübarsepp,J., Wear of advanced cemented carbides for metalforming tool materials, *Wear*, Ed. Elsevier, 2003, Estonia.
- [69] Mann,B.S., High-energy particle impact wear resistance of hard coatings and their application in hydroturbines, *Wear*, Ed. Elsevier, 1999, India.
- [70] He,J., M. Schoenung,J., A review on nanostructured WC-Co coatings, *Surface and Coatings Technology*, Ed. Elsevier, 2002, California.