

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA EN RECUBRIMIENTOS
MICROESTRUCTURADOS MEJORADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS POR PROYECCION HVOF EN ACERO AISI 1020.

Presentado Ante La Ilustre
Universidad Central De Venezuela

Por Los Bachilleres:

Henríquez G. Alejandro J.

Soler P. Andrés E.

Para Optar Por El Título De
Ingeniero Mecánico.

Caracas 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA EN RECUBRIMIENTOS
MICROESTRUCTURADOS MEJORADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS POR PROYECCION HVOF EN ACERO AISI 1020

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Crisanto J. Villalobos G.

Presentado Ante La Ilustre
Universidad Central De Venezuela

Por Los Bachilleres:

Henríquez G. Alejandro J.

Soler P. Andrés E.

Para Optar Por El Titulo De
Ingeniero Mecánico.

Caracas 2013



ACTA

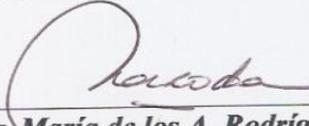
Los abajo firmantes, Miembros del Jurado Examinador designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Mecánica para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres:

Alejandro Henríquez y Andrés Soler
Titulado

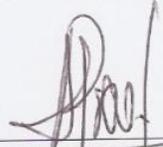
**“Estudio de la Tenacidad de Fractura en Recubrimientos
Microestructurados Mejorados con Nanotubos de Carbono
Obtenidos por Proyección HVOF en Acero AISI 1020 ”**

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

Acta se levanta en la ciudad de Caracas, a los tres días del mes de junio del año dos mil trece.


Prof. María de los A. Rodríguez
Jurado




Prof. Alberto Pertuz
Jurado

Prof. Crisanto Villalobos
Tutor

DEDICATORIA

A nuestra respetable y admirada universidad por abrirnos sus emblemáticas puertas y sembrar en nosotros principios y conocimientos invaluable para nuestra formación como ingenieros.

A nuestros padres y hermanos que nos han brindado un apoyo incondicional y por ser pilares fundamentales en nuestras vidas.

A nuestros compañeros universitarios que hicieron de nuestro paso por esta universidad un camino más fácil de transitar.

A mi compañero de tesis que con su constancia y dedicación permitió concluir con éxito este trabajo especial de grado.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por otorgarnos los conocimientos éticos y académicos que permitieron formarnos como ingenieros profesionales, integrales, competentes y conscientes a los problemas que agravan a nuestra sociedad.

Al Prof. José Gregorio La Barbera por brindarnos su ayuda y siempre haber estado dispuesto a resolver todas nuestras dudas con una actitud humilde y profesional digna de admirar.

A la Prof. Yucelys Santana que proporcionó muchas de las herramientas y los conocimientos necesarios para realizar dicha investigación.

Al Prof. Scagni y equipo técnico de PLASMATEC S.A INGENIEROS, que con su apoyo y experiencia pudimos realizar con éxito este estudio.

A nuestros familiares y amigos por ayudarnos y darnos el apoyo incondicional en todo nuestro recorrido universitario brindándonos alegría, optimismo y entendimiento para motivarnos en este camino.

Henríquez G., Alejandro J. y Soler P. Andrés E.

“ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA EN RECUBRIMIENTOS
MICROESTRUCTURADOS MEJORADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS POR PROYECCION HVOF EN ACERO AISI 1020”

Tutor Académico: Prof. Crisanto Villalobos. Tesis

Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería.

Escuela de Ingeniería Mecánica. 2013

Palabras clave: Recubrimiento, Dureza, Tenacidad, Porosidad, Proyección térmica, Grieta, Nanotubos de Carbono, Carburo de Tungsteno

RESUMEN

Esta investigación se fundamenta en el estudio de la tenacidad a la fractura sobre el recubrimiento en depósitos micro estructurados de Carburo de Tungsteno con 12% Cobalto reforzados con nanotubos de carbono obtenidos mediante proyección térmica HVOF sobre un acero estructural AISI 1020 con el fin de establecer las propiedades mecánicas que presentan el conjunto sustrato-recubrimiento y presentarlo así como una alternativa válida para el diseño y/o recuperación de elementos mecánicos además de aportar conocimientos fundamentales que nos permitan comprender los mecanismos de falla presentes bajo estas solicitudes. El WC-12%Co se aplicó utilizando un equipo de rociado térmico de la empresa PLASMATEC. El polvo aplicado para la obtención del recubrimiento consiste en una aleación de carburo de tungsteno y cobalto (WC - 12%Co), dichos polvos fueron fabricados por la empresa MK Impex Corp. Ubicada en Ontario Canadá, estos fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). El tiempo de moliendo empleado fue de 36 horas.

Para obtener las propiedades mecánicas del recubrimiento se trabajó la sección transversal de cada muestra, en primer lugar se procedió a realizar indentaciones Vickers para determinar el valor de dureza a una carga máxima sin que se generara grieta alguna, por medio de ensayos Knoop se halló el módulo de elasticidad utilizando el modelo de Lawn-Noma-Marshall, mediante las ecuaciones de Hertz empleadas en mecánica de contacto de determinó el esfuerzo de fluencia y para la tenacidad de fractura se realizaron indentaciones Vickers a una carga mínima en la que aparecen grietas tipo mediana radial, con la aparición de grietas se dispuso a

medir las grietas para así determinar si cumplían con el criterio geométrico necesario para emplear la ecuación de KC desarrollada por Lawn, Evans y Marshall y mejorada por Antis.

De acuerdo a los resultados obtenidos la heterogeneidad en la distribución del tamaño de partícula debido al proceso de molienda, influyó en la calidad del recubrimiento durante el proceso de deposición, que trajo como consecuencia, que la temperatura de deposición no fuese la idónea para llevar al estado pastoso de las partículas de menor tamaño, por lo cual estas fueron fundidas totalmente, provocando una mayor descarburación en el sistema. Los nanotubos de carbono no afectan necesariamente en la porosidad del recubrimiento. Sin embargo, la disminución del tamaño de partícula juega un papel importante en esta propiedad debido a que se produce una mayor densificación de los recubrimientos por su interacción en la fase aglomerante.

Se evidenció un aumento de 25.68% en la dureza de las muestras reforzadas con nanotubos con respecto a las muestras sin nanotubos debido a que al reforzar las muestras con nanotubos de carbono generan uniones más fuertes entre las partículas de WC produciendo un aumento de la dureza. De la misma manera, se evidenció un aumento del módulo de elasticidad de la muestra WC-12%Co + NTC debido a que los nanotubos de carbono poseen un alto módulo de elasticidad ocasionando que se mantengan como resortes extremadamente firmes ante cualquier tipo de esfuerzo y de llegarse a deformar drásticamente vuelven a su forma original. La tendencia que se observó es un aumento del esfuerzo de fluencia en las muestras de WC-12%Co + NTC en un 50% la cual se podría atribuir a la presencia de los nanotubos de carbono que producen una disminución de la porosidad debido a enlaces más fuertes entre las partículas de carburo de tungsteno, que a la vez representa una disminución de los concentradores de esfuerzo en el sólido, traduciéndose en un mejor comportamiento elástico. Comparando ambas condiciones se puede observar un aumento de la tenacidad de fractura para la condición WC-12%Co reforzados con nanotubos de carbono. Debido a que los intervalos de porosidad en ambas condiciones son similares, podemos atribuir el aumento de la tenacidad de fractura a la presencia de los nanotubos de carbono, ya que estos aumentan la fuerza de los enlaces entre las partículas de carburo de tungsteno, y ocasiona que la grieta presente mayor dificultad de propagación.

INDICE GENERAL

PORTADA DE TÍTULO.....	
PORTADA 2 MENCIÓN DE TUTOR.....	
ACTA.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vi
INDICE GENERAL	viii
INDICE DE FIGURAS	xi
INDICE DE TABLAS.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I	3
EL PROBLEMA	3
1.1 Planteamiento del Problema	3
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General	5
1.2.2 Objetivos Específicos	5
1.3 Justificación.....	5
1.4 Alcances y Limitaciones	6
CAPÍTULO II	8
MARCO TEÓRICO	8
2.1 Recubrimiento	8
2.1.1 Carburo de Tungsteno (WC)	9
2.1.2 Nanotubos de Carbono (NTC).....	9
2.2 Proyección Térmica	10
2.2.1 Llama a Alta Velocidad de Oxi-Combustible (High Velocity Oxy-Fuel).....	12
2.3 Estructura Interna de las Partículas y Recubrimientos.....	13
2.3.1 Mecanismos de Adhesión entre el Recubrimiento y el Sustrato	14
2.3.2 Temperatura del Sustrato.....	14
2.4 Propiedades Físicas de los Recubrimientos Aplicados por Proyección Térmica	14
2.4.1 Microestructura	14
2.4.2 Splat o Partícula Fundida en Forma Laminar	16
2.4.3 Porosidad.....	16

2.4.4 Inclusiones de Óxidos	17
2.4.5 Superficie de los Recubrimientos	18
2.5 Propiedades Mecánicas de Recubrimientos Aplicados por Proyección Térmica.....	19
2.5.1 Dureza	19
2.5.1.1 Microindentación Vickers	21
2.5.1.2 Microindentación Knoop.....	22
2.5.2 Módulo de Elasticidad.....	23
2.5.3 Estimación del Esfuerzo de Fluencia.....	26
2.5.4 Tenacidad de Fractura	36
CAPÍTULO III	40
MARCO METODOLÓGICO	40
3.1 Preparación del Sustrato.....	40
3.2 Corte de las Muestras.....	41
3.3 Montaje de las Muestras.....	42
3.4 Arenado o Sand Blasting	44
3.5 Síntesis y Caracterización del Recubrimiento	44
3.5.1 Análisis Químico de los Polvos.....	45
3.6 Aplicación de los Recubrimientos por Proyección Térmica por HVOF ...	45
3.7 Desbaste y Pulido	46
3.8 Caracterización Física de los Recubrimientos	47
3.9 Caracterización Mecánica de los Recubrimiento	47
3.9.1 Dureza	47
3.9.2 Módulo de Elasticidad.....	48
3.9.3 Esfuerzo de Fluencia	49
3.9.4 Tenacidad de Fractura	50
CAPITULO IV	52
RESULTADOS	52
4.1 Caracterización Microestructural del Recubrimiento	52
4.2 Dureza.....	66
4.3 Módulo de Elasticidad	74
4.4 Esfuerzo de Fluencia aparente	77
4.5 Tenacidad de Fractura.....	89
CAPITULO V	94

CONCLUSIONES94
RECOMENDACIONES96
BIBLIOGRAFÍA.....97

INDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1: Representación de la estructura de nanotubos de Carbono de pared simple.....	10
Figura 2. 2: Representación de la estructura de nanotubos de Carbono multicapa.....	10
Figura 2. 3: Proyección de material fundido en pequeñas particulares sobre el sustrato.	11
Figura 2. 4: Representación esquemática de la pistola de HVOF.....	13
Figura 2. 5: Representación de las características microestructurales de recubrimientos aplicados por proyección térmica.....	15
Figura 2. 6: Representación esquemática de las irregularidades de una superficie. ...	18
Figura 2. 7: Representación geométrica del indentador de piramidal de base cuadrada, utilizado en el ensayo de microindentación Vickers.	22
Figura 2. 8: Representación geométrica del indentador de piramidal, utilizado en el ensayo de microindentación Knoop.	23
Figura 2. 9: Diagrama de Esfuerzo-Deformación, Zona Elástica.	24
Figura 2. 10: Geometría del indentador Knoop.	25
Figura 2. 11: Diagrama de dos esferas en contacto. (a) Dos esferas en contacto mediante la aplicación de una fuerza F. (b) El esfuerzo del contacto tiene una distribución elíptica alrededor de la zona de contacto con un diámetro de $2a$	28
Figura 2. 12: Magnitud de las componentes de esfuerzos debajo de la superficie como una función de la presión de contacto entre las esferas para una relación de Poisson de 0,3.....	30
Figura 2. 13: Deformación elástica de una superficie plana por una esfera, mostrando el esfuerzo de corte máximo en el volumen del material debajo de la superficie deformada.....	32
Figura 2. 14: (a) Grietas tipo radiales (en línea punteada) producida por un indentador Vickers. (b) Vista superior de las grietas.	37
Figura 3. 1: Máquina de corte BUEHLER SamplMet 2.	41
Figura 3. 2: Representación esquemática del corte de las muestras.	42
Figura 3. 3: Fijación de los especímenes a recubrir.	43
Figura 3. 4: Secado de las muestras.	43
Figura 3. 5: Probetas después de aplicar el arenado.....	44
Figura 3. 6: Equipo de aplicación de termorociado HVOF.	45
Figura 3. 7: Representación esquemática de la división del recubrimiento para realizar las indentaciones.	48
Figura 3. 8: Distribución de las cargas a lo largo de la superficie del recubrimiento.	50

Figura 4. 1: Polvos de WC-12%Co obtenidas por microscopia electrónica de barrido. A) 750x. B) 2000x.....	52
Figura 4. 2: Fotomicrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido a 100x. A) WC-12%Co. B) WC-12%Co+NTC.....	53
Figura 4. 3: Fotomicrografía del recubrimiento en la sección transversal de la WC-12%Co.....	55
Figura 4. 4: Fotomicrografía del recubrimiento en la sección transversal de la WC-12%Co+NTC.	56
Figura 4. 5: Imagen del recubrimiento tomada mediante microscopia electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (WC-12%Co).	58
Figura 4. 6: Imagen del recubrimiento tomada mediante microscopia electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (WC-12%Co + NTC).	59
Figura 4. 7: Ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico para la muestra de WC-12%Co.	61
Figura 4. 8: Composición química por espectroscopia por dispersión de energía de rayos x para la muestra de WC-12%Co.	61
Figura 4. 9: Ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico para la muestra de WC-12%Co + NTC.	62
Figura 4. 10: Composición química por espectroscopia por dispersión de energía de rayos x para la muestra de WC-12%Co + NTC.....	63
Figura 4. 11: Espectro de los elementos químicos constituyentes a lo largo del recubrimiento WC-12%Co (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).....	64
Figura 4. 12: Magnitud de intensidad de los espectro de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento WC-12%Co (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).....	64
Figura 4. 13: Espectro de los elementos químicos constituyentes a lo largo del recubrimiento WC-12%Co + NTC (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).....	65
Figura 4. 14: Magnitud de intensidad del espectro de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento WC-12%Co + NTC (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).....	65
Figura 4. 15: Gráfica distancia de indentación medida desde la intercara sustrato-recubrimiento (μm) vs dureza Vickers (Hv).	69
Figura 4. 16: Dureza Vickers vs inversa de la diagonal promedio para probetas sin nanotubos de carbono.....	72
Figura 4. 17: Dureza Vickers vs inversa de la diagonal promedio para probetas reforzadas con nanotubos de carbono.	72

Figura 4. 18: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 1Kgf con aumento de 5x.	78
Figura 4. 19: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 1Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.	78
Figura 4. 20: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 1Kgf.	79
Figura 4. 21: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 3Kgf con un aumento de 5x.	79
Figura 4. 22: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 3Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.	80
Figura 4. 23: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 3Kgf.	80
Figura 4. 24: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 30Kgf con aumento de 5x.	81
Figura 4. 25: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 30Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.	81
Figura 4. 26: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 30Kgf.	82
Figura 4. 27: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 3Kgf con aumento de 5x.	82
Figura 4. 28: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 3Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.	83
Figura 4. 29: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 3Kgf.	83
Figura 4. 30: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 5Kgf con aumento de 5x.	84
Figura 4. 31: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 5Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.	84
Figura 4. 32: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 5Kgf.	85
Figura 4. 33: Esfuerzo de Von Mises versus la distancia desde la superficie en la muestra WC-12%Co.	86
Figura 4. 34: Esfuerzo de Von Mises versus la distancia desde la superficie en la muestra WC-12%Co reforzados con nanotubos de carbono.....	87
Figura 4. 35: Esquema de la formación de las grietas a través de las laminillas (splats) de un recubrimiento aplicado por proyección térmica, después de una indentación Vickers.	90
Figura 4. 36: Indentacion Vickers para tenacidad de fractura, WC-12%Co.....	93
Figura 4. 37: Indentacion Vickers para tenacidad de fractura, WC-12%Co + NTC. .	93

INDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1: Rango de las diferentes escalas o técnicas de indentación en función de la carga y la profundidad de la huella.	20
Tabla 3. 1: Composición química del acero AISI 1020.	41
Tabla 3. 2: Parámetros utilizados para el rociado térmico.	46
Tabla 3. 3: Secuencia de preparación metalográfica para recubrimientos a base de WC. (*) Granulometría equivalente a los papeles abrasivos 220 y 1200.	46
Tabla 4. 1: Tabla de Espesores del recubrimiento para WC-12%Co y WC-12%Co+NTC.	54
Tabla 4. 2: Porcentaje de porosidad y desviación estándar para WC-12%Co y WC-12%Co + NTC.	57
Tabla 4. 3: Porcentaje en Peso de los elementos constituyente del recubrimiento WC-12%Co.	62
Tabla 4. 4: Porcentaje en peso de los elementos constituyente del recubrimiento WC-12%Co + NTC.	63
Tabla 4. 5: Dureza Vickers en la sección transversal a 300gr.	67
Tabla 4. 6: Gráfica distancia de indentación medida desde la intercara Sustrato-recubrimiento (μm) vs dureza Vickers (Hv).	71
Tabla 4. 7: Valores de módulo de elasticidad, de la diagonal mayor y menor de la indentación realizada para determinar dureza Knoop de recubrimientos de WC-12%Co y WC-12%Co + NTC.	76
Tabla 4. 8: Distribución de los esfuerzos principales y el esfuerzo de Von Mises a lo largo de la profundidad bajo la superficie de la indentación de la muestra de WC-12%Co.	86
Tabla 4. 9: Distribución de los esfuerzos principales y el esfuerzo de Von Mises a lo largo de la profundidad bajo la superficie de la indentación de la muestra WC-12%Co + NTC.	88
Tabla 4. 10: Tenacidad de fractura para condición WC-12%Co.	91
Tabla 4. 11: Tenacidad de fractura para condición WC-12%Co + NTC.	92

INTRODUCCIÓN

La demanda de materiales que permitan satisfacer los más exigentes requerimientos de la industria, ha conllevado al desarrollo de la Ingeniería de Materiales, con los cual se estudia el comportamiento y propiedades de estos a condiciones de desgaste, ambientes corrosivos y expuestos a altas temperaturas, una rama de estudio es la Ingeniería de Superficie, en la cual se han desarrollado una amplia gama de procesos que permiten satisfacer este tipo de necesidades, como determinar o modificar las propiedades superficiales de los materiales, que sean las causas de deterioro en los elementos de máquinas.

Una técnica utilizada para lograr mejorar propiedades superficiales, se basa en la incorporación de depósitos altamente coherentes (revestimiento) sobre la superficie del material, dicho revestimiento tiene la finalidad de mejorar las propiedades superficiales que presenta el material base o sustrato.

Los recubrimientos puede ser depositados en estado de líquidos, gases o sólidos, entre los métodos de deposición más utilizados en la actualidad, se encuentra el método de proyección térmica a velocidades hipersónicas HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), para este métodos pueden ser utilizados tecnologías de nano o micro polvos como material de deposición. El HVOF utiliza una cámara de combustión confinada y una tobera extendida para calentar y acelerar el material pulverizado, el HVOF trabaja a velocidades hipersónicas (velocidades mayores a MACH 5), estas altas velocidades proveen de alta energía cinética a los polvos, lo cual ayuda a producir revestimientos muy densos y bien adheridos a la superficie.

En este trabajo de grado se realiza una investigación, donde se hace una breve descripción del proceso de proyección térmica, de recubrimientos cerámicos a base de Carburo de Tungsteno con 12% de Cobalto (WC-12%Co), mediante el método de proyección térmica HVOF, también se hace una descripción de las características

físicas (microestructura, porosidad y rugosidad) y propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y tenacidad de fractura) del recubrimiento.

En la investigación se buscara determinar la variación de tenacidad de fractura, en el recubrimiento de Carburo de Tungsteno con y sin nanotubos de Carbono. Para el cálculo de esta propiedad se sigue la metodología propuesta por Antis (1981), en la cual es necesaria la preparación y caracterización del sustrato, la caracterización morfológica de los polvos utilizados (micro polvos de Carburo de Tungsteno y nanotubos de Carbono), para finalmente realizar la caracterización física del recubrimiento obtenido para evaluar la microestructura del mismo, utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión en la energía de rayos X. A su vez, someter a los mismos a estudios mediante las técnicas de microindentación Vickers para hallar la dureza, debido a que éste es el ensayo convencional para el cálculo de esta propiedad; con la dureza obtenida y el ensayo indentación Knoop se estimara el módulo de elasticidad. Finalmente se determinara el esfuerzo de fluencia, correlacionando las ecuaciones planteadas en la teoría de mecánica de contacto propuesta por Hertz en 1882, en conjunto con la teoría de falla de Von Mises y la indentación Esférica.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1 Planteamiento del Problema

Toda empresa para poder desarrollar su objeto social requiere de una serie de activos fijos los cuales, como consecuencia de su utilización, cada una de sus piezas se desgastan hasta el punto de quedar inservibles. En el momento en que una pieza se daña es necesaria la detención de dicho equipo para poder reemplazarla, lo cual ocasiona pérdidas de tiempo las cuales se traducen en pérdidas económicas para la organización. Es por ello que cada vez se utilizan piezas de mejor calidad para poder satisfacer las condiciones de operación de maquinaria.

En la actualidad se han creado materiales excepcionales a partir de combinaciones de elementos y compuestos que presentan mejores características que los anteriormente usados. Sin embargo, los mismos son costosos debido a que sus procesos de elaboración requieren técnicas de alto nivel tecnológico. Partiendo de esta limitante surge la tecnología de los recubrimientos, teniendo como principal ventaja la utilización de materiales base relativamente económicos que satisfacen los requerimientos de volumen y cuyas propiedades superficiales pueden ser sustancialmente mejoradas de manera tal que cubran necesidades como resistencia a la corrosión, al desgaste, a la fatiga, entre otros.

Aunque hoy en día existe una gran variedad de aceros microaleados en el mercado, cuyas características se adaptan a las exigentes condiciones de trabajo a las que son sometidos, en condiciones extremas donde los elementos mecánicos son sometidos a cargas cíclicas y sumergidos en medios altamente corrosivos, que acortan la vida útil de los mismos, el uso de estos materiales se hace muy impráctico. Es en estos casos donde la tecnología de los recubrimientos se presenta como una alternativa muy atractiva, ya que, con esta técnica es posible hacer la deposición de

materiales sobre la superficie del sustrato cuyas características superficiales mejoran considerablemente aquellas del material original. Por otra parte, la creciente demanda de la industria de disponer de recubrimientos de mejor calidad y un menor coste, comporta el desarrollo de nuevos recubrimientos con menor rugosidad superficial y mejor adherencia sobre los sustratos.

Por lo tanto, se plantea con el presente trabajo, el estudio de la Tenacidad a la Fractura sobre el recubrimiento en depósitos micro estructurados de Carburo de Tungsteno con 12% Cobalto reforzados con nanotubos de carbono obtenidos mediante proyección térmica HVOF sobre un acero estructural AISI 1020, con el fin de establecer las propiedades mecánicas que presenta el recubrimiento y presentarlo así como una alternativa válida para el diseño y/o recuperación de elementos mecánicos además de aportar conocimientos fundamentales que nos permitan comprender los mecanismos de falla presentes bajo estas solicitudes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Estudiar la tenacidad de fractura del recubrimiento en depósitos Microestructurados de WC – 12%Co reforzados con nanotubos de carbono obtenido mediante proyección térmica HVOF sobre un acero AISI 1020.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar las propiedades físicas de los recubrimientos tales como rugosidad, porosidad y espesor.
- Caracterizar los polvos de recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar la Dureza del recubrimiento mediante la aplicación del ensayo de microindentación Vickers.
- Determinar el Módulo de Elasticidad del recubrimiento mediante la aplicación del ensayo de microindentación Knoop.
- Determinar el Esfuerzo de Fluencia del recubrimiento.
- Determinar la tenacidad a la fractura de los recubrimientos utilizando el modelo LEM (Lawn-Evans-Marshall) y Antis.
- Realizar el estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos entre las muestras.

1.3 Justificación

La principal actividad económica de Venezuela es la explotación y refinación de petróleo para la exportación y consumo interno. La industria del petróleo actualmente se ve afectada por el deterioro acelerado de elementos mecánicos utilizados para la extracción de crudo pesado y extra pesado. Este tipo de crudo posee altas concentraciones de azufre, elemento altamente corrosivo, además de sólidos en suspensión que son altamente abrasivos. Estas condiciones sumado a la humedad excesiva del ambiente, requiere el uso de materiales que soporten la combinación del ataque químico del entorno y la solicitud de esfuerzos alternantes. En su mayoría, los

materiales disponibles en el mercado no están a la altura de dichos recubrimientos, hecho que motiva la investigación en torno a las tecnologías de deposición, permitiendo obtener materiales cuyas características superficiales se adapten a tales condiciones de exigencia.

En este sentido, el desarrollo de materiales microestructurados es fundamental y representa un aporte concreto a la mejora de las respuestas de los medios materiales así sintetizados, ante solicitudes extremas de servicio. Sin embargo, actualmente en Venezuela este ámbito de estudio carece de importancia dentro del campo de investigación, por lo tanto esperamos que el desarrollo de este trabajo represente un aporte considerable en esa dirección.

1.4 Alcances y Limitaciones

Con el siguiente estudio se busca analizar la Tenacidad a la Fractura del recubrimiento en depósitos micro estructurados de Carburo de Tungsteno con 12% Cobalto reforzados con nanotubos de carbono, obtenidos mediante proyección térmica HVOF sobre un acero AISI 1020 con el fin de establecer las propiedades mecánicas que presenta el recubrimiento y presentarlo así como una alternativa válida para el diseño y/o recuperación de elementos mecánicos además de aportar conocimientos fundamentales que nos permitan comprender los mecanismos de falla presentes bajo estas solicitudes.

El estudio de la rugosidad superficial aparente se realizara mediante datos obtenidos por interferometría de luz blanca. A su vez, la porosidad del recubrimiento se determinara mediante la técnica de microscopía óptica (MO) y análisis de imágenes en la sección transversal de las muestras. El espesor del recubrimiento y caracterización de los polvos se calculara mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

Sumado a lo anterior, para la determinación de la dureza se utilizara la microindentación Vickers conjuntamente con el modelo de Thomas, también se

calculara el módulo de elasticidad utilizando el modelo de Marshall mediante indentación Knoop. El esfuerzo de fluencia de estimará utilizando las ecuaciones de la Teoría de Mecánica de Contacto de Hertz en conjunto con la Teoría de Fluencia de Von Mises, para lo cual haremos uso de indentación Esférica. Por último, tendremos un aproximado de la Tenacidad de Fractura recurriendo un método estático, basado en indentación Vickers, utilizando los modelos planteados por Lawn-Evans-Marshall y Antis.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En el capítulo que se desarrolla a continuación se trabajan ciertos conceptos que son base para el trabajo a realizar, se define en qué consiste la proyección térmica por HVOF, además se describen las propiedades físicas y mecánicas del recubrimiento (WC-12%Co) y de material base (Acero AISI 1020).

La industria todos los días utiliza diversas técnicas para contrarrestar los efectos corrosivos de la naturaleza, sin embargo no existe un material que detenga indefinidamente la corrosión. Todos los procesos simplemente pueden prolongar más o menos la vida útil de los bienes. Por ello las investigaciones se concentran en buscar mejoras a las actuales técnicas y encontrar aleaciones livianas, de alto desempeño mecánico y buena resistencia frente a la oxidación. Esto combinado a las necesidades específicas de cada sector industrial y a factores económicos que determina la elección de una u otra técnica.

2.1 Recubrimiento

De acuerdo a *García y Cuetos et al 2001* se define el término recubrimiento como "una región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base". Los objetivos que se pretenden obtener con el empleo de los recubrimientos son básicamente remplazar, modificar y/o lubricar superficies, lo cual en principio podría considerarse limitativo de lo que representan estas tecnologías y sus aplicaciones.

Las tres principales áreas en las que los recubrimientos han experimentado grandes avances son: el desgaste, la disminución de la fricción y las barreras térmicas.

El uso del recubrimiento permite que el material base sea optimizado para objetivos tales como resistencia mecánica, ligereza, etc., mientras que la superficie es

optimizada para la resistencia al desgaste, a la fricción, o como aislamiento térmico o eléctrico entre otras aplicaciones.

2.1.1 Carburo de Tungsteno (WC)

Son materiales refractarios resistentes al desgaste, en los cuales las partículas duras de carburo son unidas o cementadas por un metal aglomerante, el desempeño de estos materiales está fuertemente relacionado con la composición, microestructura y propiedades del Carburo, el WC cementado se produce al sinterizar (a temperaturas altas) una combinación de polvo de WC con Cobalto (Co), el cual es un metal dúctil que sirve como “ligante” para las partículas sumamente duras como el Carburo de Tungsteno.

La especificación de WC de granulometría grande y un elevado porcentaje de Cobalto producirá una pieza altamente resistente a choques (y de elevado resistencia a impactos). Mientras más fina sea la granulometría del WC (y en consecuencia más área superficial hay que recubrir con Cobalto) y menos Cobalto que se use, más duro y más resistente a desgaste se volverá la pieza resultante. El calor del proceso de sinterización no conlleva una reacción de los 2 componentes, sino que hace que el Cobalto alcance un estado casi líquido y se convierta en matriz de pegamento encapsulante para las partículas de WC (que no son afectadas por el calor). Dos parámetros, a saber, el coeficiente de Cobalto a WC y la granulometría del WC, controlan significativamente las propiedades del material.

2.1.2 Nanotubos de Carbono (NTC)

Se pueden describir como una lámina de grafito enrollada en forma de un tubo, con enlaces al final de la lámina para sellar los extremos. Un nanotubo de pared simple puede tener un diámetro de 2nm y una longitud de 100µm, lo que efectivamente es una estructura unidimensional llamada nano-alambre. Estos nanotubos de Carbono pueden ser obtenidos por evaporación laser, arco de carbono y por deposición química en fase vapor.

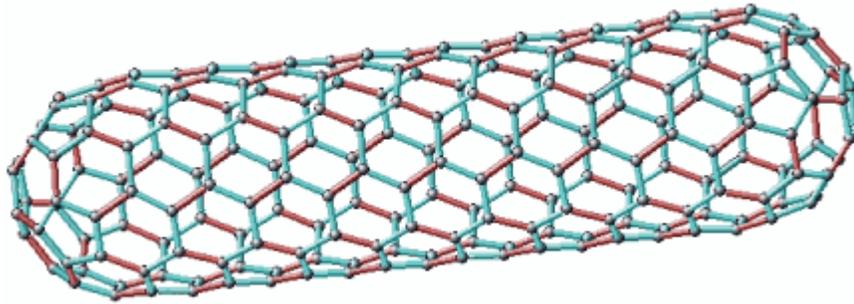


Figura 2. 1: Representación de la estructura de nanotubos de Carbono de pared simple.

También existen nanotubos de Carbono cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros y de diámetros crecientes desde el centro a la periferia, estos son conocidos como nanotubos multicapa.

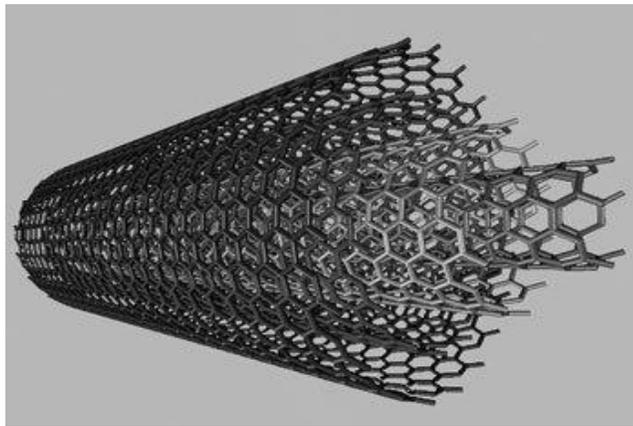


Figura 2. 2: Representación de la estructura de nanotubos de Carbono multicapa.

El uso de largas fibras de Carbono, es una de las técnicas utilizadas para aumentar la resistencia de materiales compuestos, para el uso de esta fibra se requieren métodos que permitan una distribución dispersa.

2.2 Proyección Térmica

De acuerdo a la investigación de *García y Cuetos et al 2001* el proceso de proyección térmica se puede definir como "la aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas finamente divididas, sobre un sustrato debidamente preparado".

El material a proyectar (en forma de polvo o varilla), es fundido mediante una energía obtenida a partir de la combustión de gases, de un arco voltaico o de una recombinación de gases plasmógenos, según el procedimiento empleado. El material fundido es proyectado seguidamente sobre la pieza a recubrir en estado plástico con una alta energía cinética y térmica, que ceden a la misma (figura 2.3), provocando la unión con una fuerza que va a depender del procedimiento empleado, de los parámetros utilizados, del material de aporte, del material del sustrato, así como de la preparación del mismo y de su temperatura antes, durante y después de la proyección. Los valores obtenidos para esta fuerza de anclaje pueden llegar a superar los 80MPa.

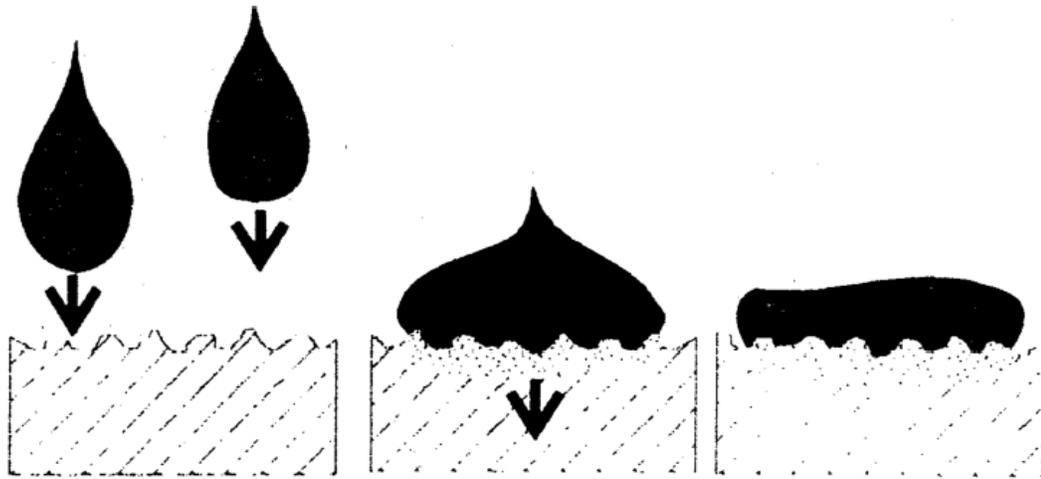


Figura 2. 3: Proyección de material fundido en pequeñas particulares sobre el sustrato.

Tendrán también importancia en la calidad de un recubrimiento las reacciones químicas entre partículas, el tamaño de las mismas, (lo que va a influir en la transferencia de calor al sustrato), así como la forma de la pieza, la velocidad relativa de la pistola con relación a la pieza, el ángulo de incidencia de las partículas sobre la pieza, la distancia de proyección, etc.

Los pasos que se deben seguir en un proceso de proyección térmica son los siguientes:

- 1.- Limpieza de la superficie a recubrir.
- 2.- Preparación de dicha superficie (generalmente mediante un granallado con corindón sintético o granalla angular metálica).
- 3.- Proyección de la capa de anclaje, o de la capa directamente en el caso de que esta última sea autoanclante.
- 4.- Mecanizado o rectificado final del recubrimiento si es necesario.

Cabe destacar que durante el proceso de proyección térmica, el material a recubrir no debe superar los 150°C para evitar los cambios estructurales o tensiones añadidas, lo cual implica que la proyección térmica puede ser considerada como un "recargue en frío", con excepciones tales como el sinterizado. Normalmente las diferentes técnicas de proyección están separadas por el método de generación de calor: combustión, plasma o métodos eléctricos.

2.2.1 Llama a Alta Velocidad de Oxi-Combustible (High Velocity Oxy-Fuel)

El proceso de rociado térmico por llama supersónica es conocido como HVOF. Este proceso se desarrolló a principios de los años 80 como técnica de proyección. Desde entonces, se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas, especialmente del acero como tal.

El equipo para HVOF consiste básicamente en una antorcha alimentada por una combinación de kerosene, oxígeno y nitrógeno, que debidamente dosificados entran en una cámara de combustión, en la cual sufren un proceso de ignición propiciado por la chispa de una bujía ubicada en la culata de la antorcha, se genera entonces una llama de alta presión la cual experimenta libre expansión al atravesar una tobera convergente divergente, logrando una gran aceleración que le permite a la partícula alcanzar velocidades de hasta Mach 3 (Mach 1 es equivalente a 349 m/s @ aire a 30°C). Al final de la tobera se inyectan los polvos que formaran posteriormente el recubrimiento. Estos polvos alcanzan velocidades supersónicas al ser arrastrado por la llama saliendo de la boca de la antorcha con una energía cinética tal que al

impactar contra el sustrato sufren aplastamiento que les permite quedar adheridas mecánicamente al mismo. Esta tecnología permite proyectar diferentes polvos metálicos, tales como: WC-Co, WC-CoCr, WC-Ni, Cr₃C₂-NiCr, TiC-NiCr, etc., proyectados sobre una gran variedad de sustratos.

A pesar de la baja temperatura de la llama de combustión los recubrimientos obtenidos por el proceso son de alta calidad y mucho mejores que los obtenidos por las otras técnicas. En la figura 2.4 se muestra la representación esquemática del proceso HVOF.

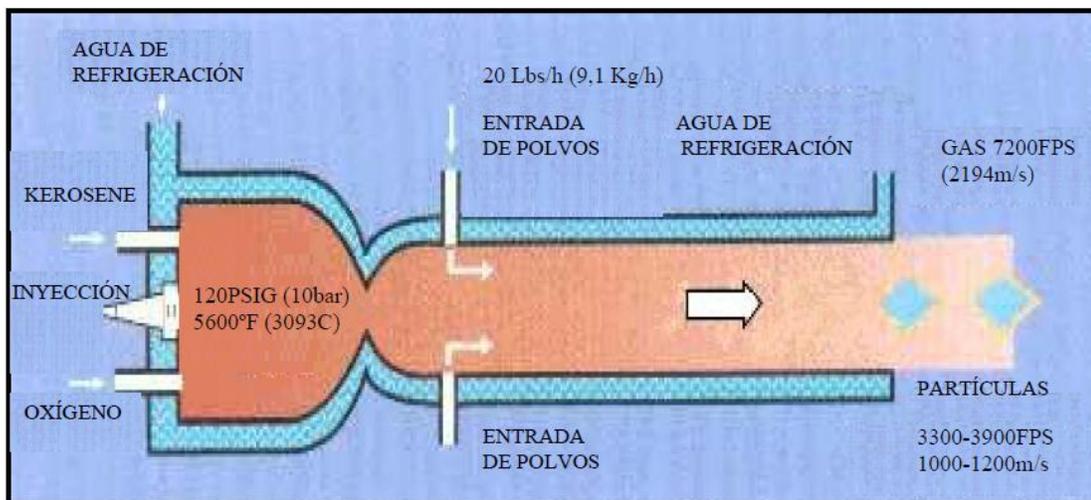


Figura 2. 4: Representación esquemática de la pistola de HVOF.

2.3 Estructura Interna de las Partículas y Recubrimientos

García y Cuertos et al 2001, explican que cuando una gota de material fundido choca con el sustrato se aplasta sobre el mismo, actuando dicho sustrato como sumidero de calor, un frente de solidificación se extiende hacia la parte externa de la capa formada, originándose una especie de montículo de material solidificado por el que fluye el resto del material hasta que todo él se endurece, creando una protuberancia.

La unión entre el revestimiento y el sustrato puede ser de tipo mecánica o metalúrgica, esta se ve influenciada por algunos factores principalmente: material de revestimiento, condición del sustrato, grado de rugosidad de la superficie y la velocidad de impacto de las partículas.

2.3.1 Mecanismos de Adhesión entre el Recubrimiento y el Sustrato

Este se clasifica en tres categorías:

- 1.- Unión mecánica: cuando una partícula en estado plástico impacta sobre la superficie de sustrato, queda unida debido a la rugosidad de este.
- 2.- Unión metalúrgica: es debida a la elevada energía cinética de las partículas proyectadas que puede darse un proceso de interdifusión en la interfase sustrato-recubrimiento.
- 3.- Unión física: es debida a las fuerzas de Van Der Waals, cuando las partículas siguen llegando y se acumulan sobre las primeras capas de recubrimiento, algunas llegan con diferentes temperaturas, lo cual produce formación de poros, esto ocurre debido a dos factores: salpicadura y partículas que impactan sin fundir.

2.3.2 Temperatura del Sustrato.

Cuando el sustrato es calentado previamente a la deposición, se produce una solidificación más lenta, lo cual ocasiona una reducción de la tensión residual que pueda existir entre sustrato y recubrimiento.

2.4 Propiedades Físicas de los Recubrimientos Aplicados por Proyección Térmica

2.4.1 Microestructura

González Andrés et al 2008 indica que la investigación de la microestructura es un paso intermedio y necesario entre el procesamiento de los recubrimientos y el logro de buenas propiedades para una determinada aplicación. La descripción completa de la microestructura de un recubrimiento debería contener la siguiente información:

- 1.- Composición química a nivel macro y micro.
- 2.- Morfología de las partículas fundidas y su orientación.
- 3.- La distribución de las características anteriores a diferentes profundidades del recubrimiento.

Las características microestructurales de un recubrimiento aplicado por proyección térmica combinadas con otras características (propiedades mecánicas, tribológicas, etc.) determina las propiedades de recubrimiento y éstas abarcan la estructura de: partículas laminares, partículas no fundidas, poros, inclusiones de óxidos, fases, grietas e interfases de enlaces. Así estos recubrimientos constan de una estructura densa y resistente, altamente anisotrópica, consistente en la unión de partículas fundidas en forma laminar “splats” que se orientan paralelamente a la superficie del sustrato y otra que consta de los espacios vacíos o poros y las grietas interlaminares presentes en este.

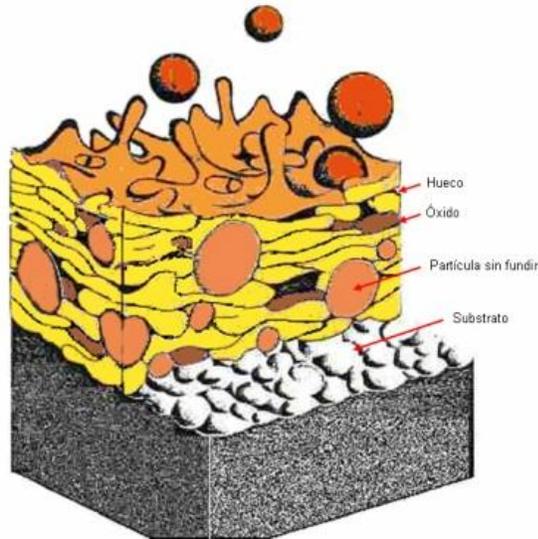


Figura 2. 5: Representación de las características microestructurales de recubrimientos aplicados por proyección térmica.

2.4.2 Splat o Partícula Fundida en Forma Laminar

Para *González Andrés et al 2008* “Splat” es la estructura básica de la construcción de un recubrimiento depositado por proyección térmica, son creadas cuando las partículas son fundidas y aceleradas e impactan en una superficie preparada. Las gotas fundidas que llegan son generalmente esféricas, y al impactar con la superficie del sustrato se extienden y llenan los intersticios subyacentes (espacios). Si estos intersticios no son llenados quedan espacios entre las laminillas, lo que convertirá en poros que van a hacer parte del recubrimiento.

En el proceso de proyección térmica, cuando la velocidad de las partículas aumenta y/o la viscosidad disminuye entonces el grado de esparcimiento de las laminillas se incrementa. Esto refleja aparentemente, que un alto aplanamiento de las partículas formará un recubrimiento con baja rugosidad superficial, mientras que un bajo aplanamiento de las partículas formará un recubrimiento con una alta rugosidad.

Otro efecto que tiene las partículas cuando impactan contra el sustrato, es que durante su solidificación y posterior enfriamiento, la partícula experimenta múltiples esfuerzos que afectan la adhesión entre ellas y por ende la integridad estructural del recubrimiento. Además, estos esfuerzos se pueden convertir en esfuerzos residuales que van a influir en las propiedades mecánicas, tribológicas, a la corrosión y a la fatiga del recubrimiento. Los procesos de aplicación se caracterizan por calentar y proyectar el material y luego impactar las partículas fundidas o semifundidas formando laminillas por la solidificación y apilación de éstas sobre el sustrato. Estas pequeñas partículas se solidifican rápidamente debido a que chocan con una gran masa y área del sustrato y el calor es liberado rápidamente transfiriéndolo a este y al ambiente.

2.4.3 Porosidad

González Andrés et al 2008 explica que la porosidad es otra característica importante que influye fuertemente en las propiedades finales del recubrimiento. En la mayoría de casos es considerada perjudicial por disminuir las propiedades, sobre

todo las propiedades mecánicas. En la microestructura de los recubrimientos, las laminillas que no tienen una totalidad de contacto entre ellas mismas, forman regiones de no contacto, con tamaños aproximadamente entre 0.01-0.1 μ m y con áreas reales de contacto de un 20%. De acuerdo a esto, estos poros reducidos y los poros que forman las laminillas (splats) van a influir como concentradores de esfuerzos y van a ocasionar en el recubrimiento que las propiedades mecánicas disminuyan, es por eso que es muy importante controlar o poder disminuir el porcentaje de poros y aumentar el área real de contacto de las laminillas para obtener buenas propiedades mecánicas.

La pobre cohesión entre las partículas o laminillas conduce a un prematuro agrietamiento, delaminación y descascaramiento del recubrimiento.

También, la porosidad disminuye la dureza y contribuye a un pobre acabado superficial, así disminuirá la resistencia al desgaste de recubrimientos sometidos a estas condiciones y generará fragmentos de este que comenzarán a actuar como agentes abrasivos. Para evitar esto, en muchas aplicaciones, la superficie dejada por el proceso de aplicación debe ser rectificadas antes de ponerlo en servicio.

2.4.4 Inclusiones de Óxidos

Las inclusiones de óxidos se producen en recubrimientos metálicos y generalmente tienen aspecto de fases oscuras, son alargados y se encuentran orientados paralelamente a la interfaz con el sustrato. Los óxidos son producidos por la interacción entre partícula, atmósfera y/o el calor de la superficie del recubrimiento durante su aplicación. La interacción de las partículas calientes con su ambiente circundante, generalmente aire, conduce a películas del óxido en la superficie de la partícula. Si hay demasiada concentración de óxidos conectados, estos pueden interferir con la cohesión entre las laminillas conduciendo la disminución de la fuerza cohesiva de la capa.

2.4.5 Superficie de los Recubrimientos

Las superficies exhiben más o menos una determinada rugosidad. Uno de los conceptos que se usa para describir las irregularidades de la topografía de una superficie es la rugosidad. Las características de la textura de una superficie son descritas por el arreglo, forma y tamaño de elementos individuales de rugosidad tales como las asperezas (picos y valles a una escala micrométrica).

Diferentes métodos ópticos y mecánicos están disponibles para la medida de las características geométricas a nivel macroscópico y microscópico de las superficies.

En relación con los recubrimientos proyectados térmicamente, la rugosidad de su superficie puede reflejar el grado de fusión y la fuerza con que las partículas llegan al sustrato, es decir, refleja el grado de compactación y aplanamiento de las partículas durante la formación de la capa. Por lo tanto, una rugosidad suave es el reflejo de un buen aplanamiento de las partículas, lo que permite un mejor contacto y anclaje entre ellas (a nivel microscópico) incrementando la cohesión entre capas del recubrimiento y disminuyendo su porosidad.

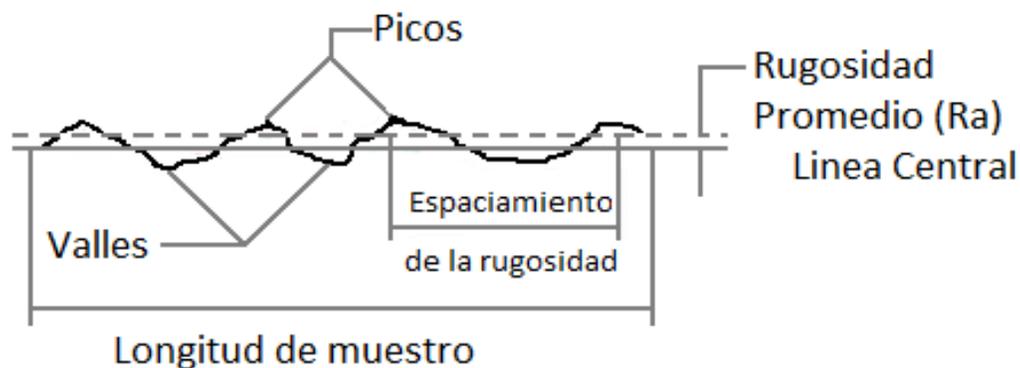


Figura 2. 6: Representación esquemática de las irregularidades de una superficie.

2.5 Propiedades Mecánicas de Recubrimientos Aplicados por Proyección Térmica.

De acuerdo a *García y Cuetos et al 2001*, la estructura interna de los recubrimientos, son un factor importante de las propiedades mecánicas de un recubrimiento, entre las cuales se encuentra la porosidad, contacto entre las laminillas (splats) y fases presentes. Estas propiedades están fuertemente relacionadas, si el contacto entre las laminillas es mayor, implica una estructura más compacta y lo que reduce la cantidad de poros, las propiedades principales que son afectadas son dureza y tenacidad.

A continuación se realizara una descripción de estas propiedades mecánicas y de la influencia que tienen las mismas sobre las propiedades mecánicas de los recubrimientos.

2.5.1 Dureza

La dureza podría definirse como la resistencia a un material a ser penetrado, dependiendo de la forma de medirla, esta tiene escalas y unidades distintas, para medirla existen diferentes categorías, las cuales se clasifican en: indentación estática, rayado y rebote. El ensayo de dureza es el método más utilizado y mejor establecido.

Los ensayos de dureza estática más utilizados son Vickers, Brinell, Berkovich, Knoop y Rockwell. Estos ensayos consisten en empujar o penetrar con un indentador de geometría dada para cada ensayo, el penetrador es generalmente una esfera, pirámide o cono, hecho de un material más duro que el que se ensaya. Para medir la dureza mediante estos métodos se aplica una carga controlada (P) sobre el material a través del indentador (penetrador). Para obtener el valor de la dureza bajo estos parámetros, se utiliza la ecuación que relaciona la carga aplicada P con el área de contacto o área proyectada de la huella dejada por el indentador.

$$H \propto \frac{P}{d^2}$$

Ecuación 2.1

Para los ensayos Vickers, Berkovich, Rockwell y Brinell el coeficiente “ α ” se encuentra relacionado con la superficie real de contacto y para el ensayo de indentación Knoop “ α ” con la superficie proyectada de contacto.

Hoy en día existe una tendencia al uso del área proyectada, debido a que tiene el significado físico de la presión media de contacto. El estudio de la huella nos permite obtener el valor de dureza, esta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{proyectada}}$$

Ecuación 2.2

Donde (P_{max}) es la carga a profundidad máxima y ($A_{proyectada}$) es la proyección del área de contacto. En función de esta carga aplicada o profundidad de penetración se pueden distinguir tres escalas: macroindentación, microindentación y nanoindentación.

Los criterios para definir el rango de cada una de ella se muestran en la siguiente tabla, en la cual se presenta la clasificación más utilizada:

Tabla 2. 1: Rango de las diferentes escalas o técnicas de indentación en función de la carga y la profundidad de la huella.

Escala de indentación	Carga (N)	Profundidad (micras)
Macro	2 – 30.000	
Micro	Menor a 2	Mayor de 2
Nano		Menor de 2

La microindentación es un subgrupo de los ensayos de dureza, que es sensible a las propiedades mecánicas cerca de la superficie indentada, debido a que la fuerza aplicada sobre el material es muy baja. Esta característica hace que la

microindentación sea una herramienta importante para determinar las características superficiales de los materiales, especialmente cuando poseen tratamientos térmicos y recubrimientos. Los valores numéricos obtenidos por las técnicas de microindentación representan la dureza relativa (respecto al tipo de indentador y condiciones de ensayo).

Las dos técnicas de microindentación utilizadas en la siguiente investigación son Vickers y Knoop. La calidad física del indentador y la exactitud de la carga aplicada es definida por la Norma ASTM E384 (ensayo de microindentación).

2.5.1.1 Microindentación Vickers

En este ensayo se utiliza un indentador piramidal de base cuadrada de diamante, la carga se aplica durante 10 o 15 segundos, después de que se retira la carga se miden las dos diagonales de la huella y se hace el promedio. La siguiente ecuación representa el valor para la dureza Vickers:

$$Hv = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Ecuación 2.3

Donde (P) es la carga en kilogramos fuerza y (d) es el promedio de la huella de la indentación en micras.

Cuando se realiza el ensayo sobre un recubrimiento, este debe ser al menos diez veces más grueso, que la profundidad dejada por la indentación Vickers.

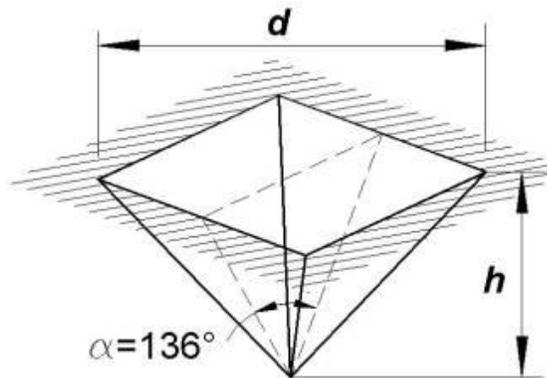


Figura 2. 7: Representación geométrica del indentador de piramidal de base cuadrada, utilizado en el ensayo de microindentación Vickers.

2.5.1.2 Microindentación Knoop

Para este ensayo es utilizado un indentador piramidal de diamante, la cual tiene dos diagonales de dimensión diferente, en la cual la diagonal mayor tiene una dimensión siete veces mayor a la otra diagonal, el ángulo entre las caras opuestas del indentador son $172,5^\circ$ y 130° . La dureza se determina mediante el cociente de la carga aplicada y la longitud de la diagonal mayor proyectada sobre la superficie que se ensaya.

El valor de dureza Knoop en función de (d) resulta:

$$Hk = \frac{2P}{d^2 \left[\cot\left(\frac{172,5^\circ}{2}\right) * \tan\left(\frac{130^\circ}{2}\right) \right]}$$

Ecuación 2.4

Donde (P) es la carga en kilogramos fuerza y (d) es la diagonal mayor dada en micras.

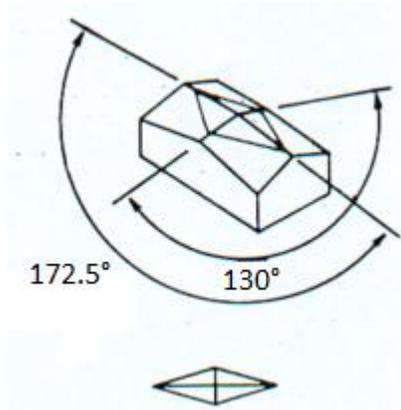


Figura 2. 8: Representación geométrica del indentador de piramidal, utilizado en el ensayo de microindentación Knoop.

2.5.2 Módulo de Elasticidad

La elasticidad es la propiedad de un material para recuperar su forma original cuando se suprime una carga o esfuerzo aplicado que había provocado su deformación. A partir de cierta tensión, el material empieza a comportarse plásticamente sin perder su elasticidad. El límite elástico es la tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes, una vez superado este límite, aparecerá deformaciones.

Para una gran parte de la zona elástica, la deformación del material es proporcional a la fuerza aplicada, y la ley de Hooke describe dicho comportamiento. Después superado el límite de proporcionalidad, la deformación aumenta más rápido que la fuerza, hasta el momento en que sucede la fractura.

De esta manera, el módulo de elástico viene dado por la siguiente expresión:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Ecuación 2.5

Donde (σ) es el esfuerzo en unidades de fuerza entre el área (GPa) y (ϵ) es la relación de deformación en la dirección del esfuerzo (adimensional). Esto se cumple

si, y solo si el esfuerzo aplicado no supera al límite de fluencia como se puede observar en la figura 2.9. Es importante destacar que sin embargo, no es precisamente a partir de un ensayo de tracción convencional que se estima esta propiedad.

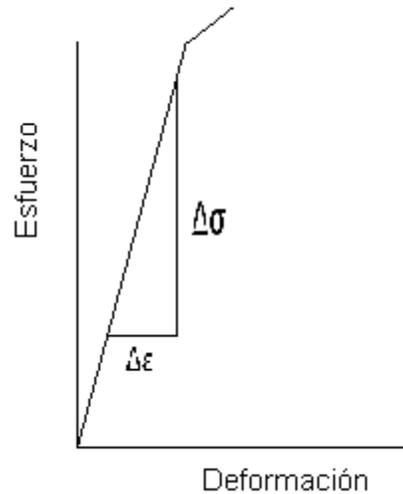


Figura 2. 9: Diagrama de Esfuerzo-Deformación, Zona Elástica.

Lawn y Hower desarrollaron una técnica para la medición de la relación de dureza y módulo de elasticidad (H/E), basado en su demostración en donde la recuperación elástica en la profundidad de la indentación Vickers está relacionada directamente con E/H . Una restricción de la técnica, es que la medición debe hacerse en ausencia de grieta, una condición la cual se requiere un cuidado en las mediciones, trabajando a baja carga de indentación y usando un microscopio electrónico de barrido.

Por otra parte otros investigadores como por ejemplo Marshall et al, basaron su propuesta en la medición de la recuperación elástica sobre la superficie mediante la indentación Knoop, figura 2.10. La relación de la diagonal, a y b del área de contacto está definida por la geometría del indentador, $a/b=7,11$. Sin embargo, en la descarga, la recuperación elástica principalmente solo se observa en la diagonal de la

indentación pequeña desde el punto de vista práctico, por lo tanto la diagonal mayor se mantiene relativamente con la misma dimensión.

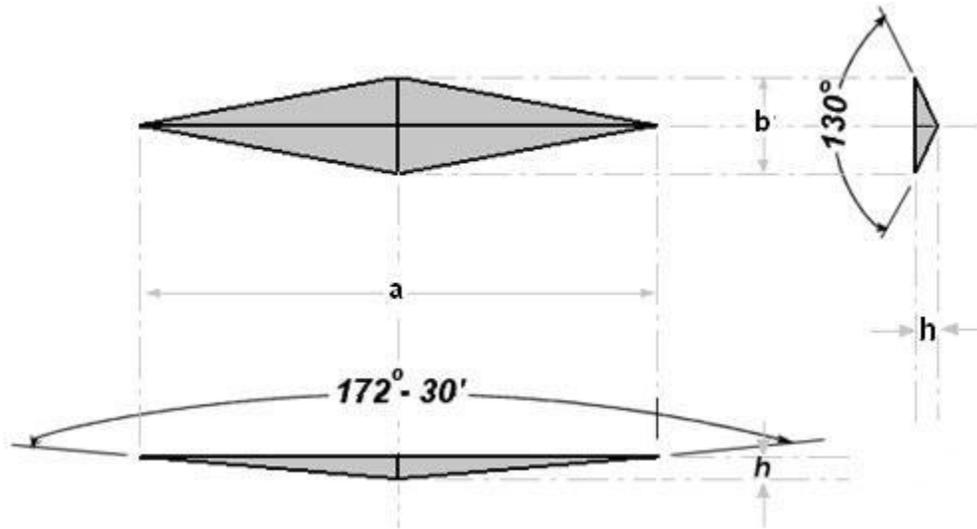


Figura 2. 10: Geometría del indentador Knoop.

Con una serie de estudios en teoría de elasticidad planteados en un principio por Timoshenko con ayuda de algunas suposiciones realizada por Marshall y compañía se estableció que la relación b'/a' está directamente asociada con la relación H/E y por ende se deducen de forma semi-empírica la ecuación siguiente:

$$\frac{b'}{a'} = \frac{b'}{a} = \frac{b}{a} - \alpha \frac{H}{E}$$

Ecuación 2.6

Donde (a') y (b') son las diagonales mayor y menor después de retirar el indentador, respectivamente y sabiendo que $a = a'$, b/a es una relación constante entre las diagonales del indentador la cual es $1/7,11$. El termino α es una constante que se encontró de forma empírica en el estudio de Marshall la cual es $0,45$, (H) es la dureza, (E) es el módulo de elasticidad o módulo de Young. Despejando el módulo elástico obtenemos:

$$E = \frac{\alpha H}{\left(\frac{b}{a} - \frac{b'}{a}\right)}$$

Ecuación 2.7

Según los resultados experimentales se concluyó que el error relativo de este ensayo es menor para aquellos materiales en donde H/E es más grande, es decir, que H/E sea mayor o igual a 0,03, un rango donde se encuentran la mayoría de los materiales frágiles, el error en estos casos es menor que el 10%.

2.5.3 Estimación del Esfuerzo de Fluencia

Los recubrimiento termo rociados, como el utilizado en este trabajo, carecen de un espesor suficiente para poder realizar ensayos de tracción convencionales. Es aquí donde investigadores, que han trabajado previamente en la búsqueda de esta propiedad de estos recubrimientos, recurren a una metodología, que usando la mecánica de contacto propuesta por Hertz, un ensayo de indentación esférica y una teoría de falla determinada, les permite estimar el esfuerzo de fluencia de una forma sencilla y práctica ante las limitaciones que estos recubrimientos presentan, ya antes mencionadas. Para profundizar en las teorías en que se basará la metodología a seguir y así entender de mejor manera lo que se intenta hacer con éstas, se desarrollarán a continuación.

La Teoría de la Mecánica de Contacto propuesta por Hertz 1881 es de suma importancia para el diseño y análisis de falla de componentes mecánicos, ya que se pueden desarrollar metodologías alternativas y a partir del conocimiento de los esfuerzos principales y el esfuerzo cortante para estimar la resistencia a la fluencia. A partir de estos esfuerzos, el diseñador puede definir o reconsiderar la geometría, el tipo de material o carga aplicada a los cuerpos en contacto superficial.

Dentro de las características de la mecánica de contacto según *Shigley et al 2004*, se proponen los más destacados:

- 1.- Representa los esfuerzos compresivos desarrollados a partir de las presiones superficiales entre dos cuerpos curvos en contacto, uno contra el otro mediante una carga.
- 2.- Posee un área de contacto. Inicialmente un punto de contacto (esferas) o una línea de contacto (cilindros) desarrollándose luego un área de contacto.
- 3.- Establece los esfuerzos principales en un estado de esfuerzo.
- 4.- Desarrollo de una sección crítica debajo de la superficie del cuerpo.
- 5.- No suele tener efecto de escama ni picaduras en las superficies de contacto de los cuerpos.

Para el caso del contacto Hertzianos se puede considerar dos casos de diseño:

- 1.- Contacto esfera-esfera, donde la superficie de contacto forma un área circular.
- 2.- Contacto cilindro-cilindro, donde la superficie de contacto forma un área rectangular.

Se abordará el primer caso, ya que se acerca más al modelo de indentación esférica. El contacto esfera-esfera parte de un punto y se va desarrollando un área superficial circular mediante la aplicación de una carga. En la figura 2.12 se muestra un esquema de contacto esfera-esfera.

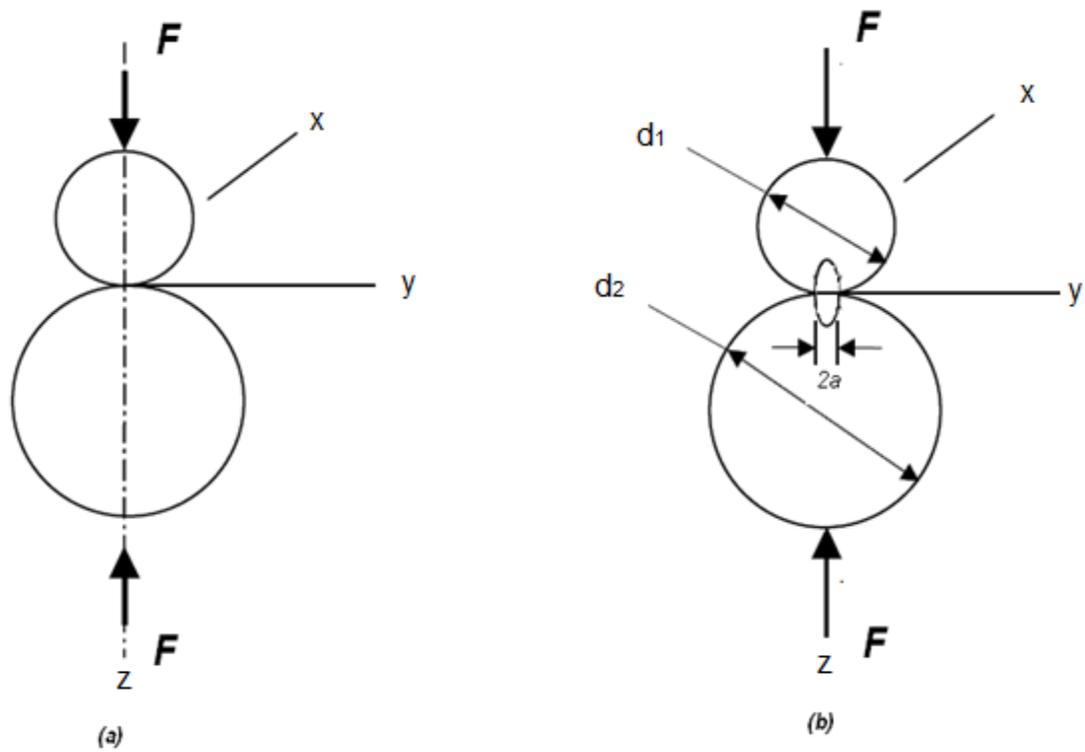


Figura 2. 11: Diagrama de dos esferas en contacto. (a) Dos esferas en contacto mediante la aplicación de una fuerza F. (b) El esfuerzo del contacto tiene una distribución elíptica alrededor de la zona de contacto con un diámetro de 2a.

Consideremos dos sólidos elásticos esféricos manteniéndose en contacto por una fuerza F, tal que su punto de contacto es un área circular de radio “a” que viene expresado como:

$$a = \left[\frac{3}{4} \frac{\frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2}}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}} \cdot F \right]^{1/3}$$

Ecuación 2.10

Donde (F) es la carga aplicada, (R) es el radio de las esferas, (ν) la relación de Poisson y (E) el módulo de elasticidad para la esfera 1 y 2. Esta expresión se puede aplicar para el caso de una esfera en contacto con un plano ($r_2=\infty$).

Retomando el caso de esfera-esfera, la presión máxima P_{max} , ocurre en el punto central del área de contacto.

$$P_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2}$$

Ecuación 2.11

Los esfuerzos principales son calculados basándonos en los siguientes principios:

- 1.- Dos planos de simetría en cargas y geometrías dictan que $\sigma_x = \sigma_y$.
- 2.- El esfuerzo dominante ocurre en el eje de la carga $\sigma_{max} = \sigma_z$.
- 3.- Los esfuerzo principales son $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_x = \sigma_y$ y $\sigma_3 = \sigma_z$ siendo $\sigma_1, \sigma_2 \geq \sigma_3$.
- 4.- La carga compresiva conduce a que σ_x, σ_y y σ_z sean esfuerzos compresivos.

El cálculo de los esfuerzos principales está dado por las siguientes expresiones:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_1 = \sigma_2 = -P_{max} \left[\left[1 - |\zeta_a| \tan^{-1} \frac{1}{|\zeta_a|} \right] (1 + \nu) - \frac{1}{2(1 + \zeta_a^2)} \right]$$

Ecuación 2.12

$$\sigma_z = \sigma_3 = \frac{-P_{max}}{1 + \zeta_a^2}$$

Ecuación 2.13

Donde (ζ_a) es la profundidad adimensional por debajo de la superficie (z/a) y (ν) es la relación de Poisson para la esfera en estudio.

Si graficamos los esfuerzos principales en un círculo de Mohr obtenemos: un círculo definido por $\sigma_1 = \sigma_2$, que representa un punto, y dos círculos definidos por σ_1 σ_3 , y σ_2 σ_3 , graficados uno sobre el otro. El máximo esfuerzo de corte τ_{max} , obtenido se calcula como:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{\sigma_x - \sigma_z}{2} = \frac{\sigma_y - \sigma_z}{2}$$

Ecuación 2.14

Al graficar los esfuerzos principales y el esfuerzo de corte máximo en función a la presión máxima P_{max} , debajo del punto de contacto superficial, se obtiene la gráfica mostrada en la figura 2.13. Esta gráfica, para una relación de Poisson de 0,3, revela que la sección crítica se encuentra a $0,48a$ debajo de la superficie de contacto. Muchos autores teorizan que el esfuerzo cortante máximo es el responsable de las fallas de tales elementos de contacto.

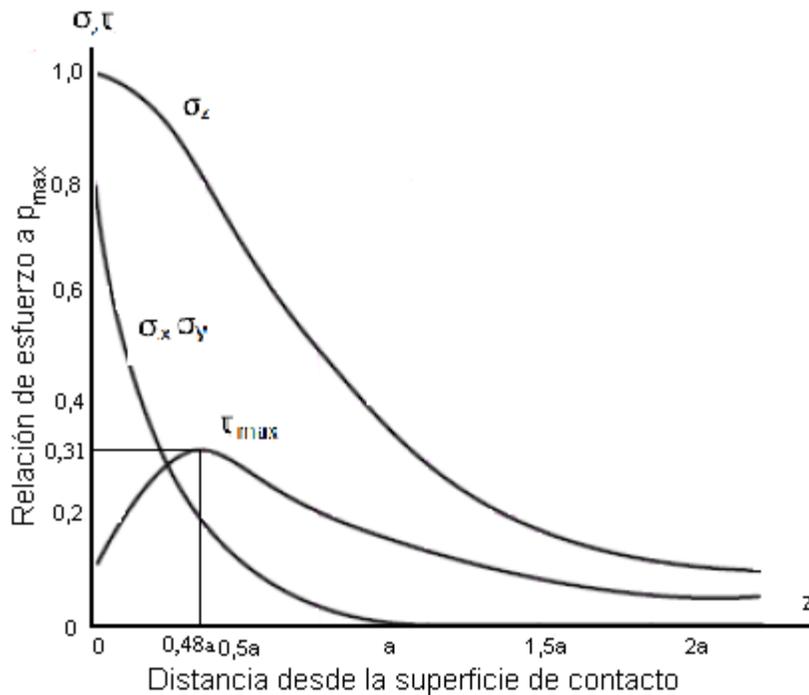


Figura 2. 12: Magnitud de las componentes de esfuerzos debajo de la superficie como una función de la presión de contacto entre las esferas para una relación de Poisson de 0,3.

Si consideramos la deformación de un metal idealmente plástico, de superficie plana con esfuerzo de fluencia dado, que ha sido penetrado por un indentador esférico de radio r_1 y asumiendo que la fricción entre el indentador y la superficie del metal es

muy pequeña y que por lo tanto se puede considerar insignificante, entonces la aplicación de la carga al indentador daría lugar a que tanto la superficie del metal como del indentador se deforme elásticamente, de acuerdo a lo indicado por las ecuaciones elásticas de Hertz. La región de contacto corresponde a un círculo de radio “a” dado por la ecuación 2.15 en una forma más simplificada se puede escribir como:

$$a = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \right) \cdot r_1 \cdot F \right]^{1/3}$$

Ecuación 2.15

Con esto encontramos que el área proyectada “A”, que es proporcional al cuadrado del radio de contacto, es proporcional a P y de ahí la presión media “P_m” sobre la región de contacto es proporcional a P. Además, se sabe que la presión o esfuerzo normal a través del círculo de contacto no es uniforme, pero en cualquier punto a una distancia “x” del centro de la indentación tiene un valor de:

$$P = P_0(1 - x^2/a^2)^{1/2}$$

Ecuación 2.16

Donde P₀ es la presión en el centro del círculo de contacto. De lo que se desprende que:

$$P_{max} = \frac{3}{2} P_m$$

Ecuación 2.17

Según Timoshenko 1934 cuando la deformación plástica del material se inicia, esta lo hace en un punto por debajo de la superficie a una profundidad determinada. En la figura 2.14, se aprecia que el punto de mayor esfuerzo de corte en todo el sólido estudiado, se encuentra alrededor de 0,5a por debajo del centro del círculo de contacto. El esfuerzo en este punto depende ligeramente de la relación de

Poisson, pero para la mayoría de los metales este es 0,3 y así se tiene un valor aproximado de $0,47P_m$, ya que el esfuerzo cortante máximo es equivalente a $0,31P_{max}$ (figura 2.16) y esta a su vez guarda una relación de 1,5 veces como se ve en la ecuación 2.19.

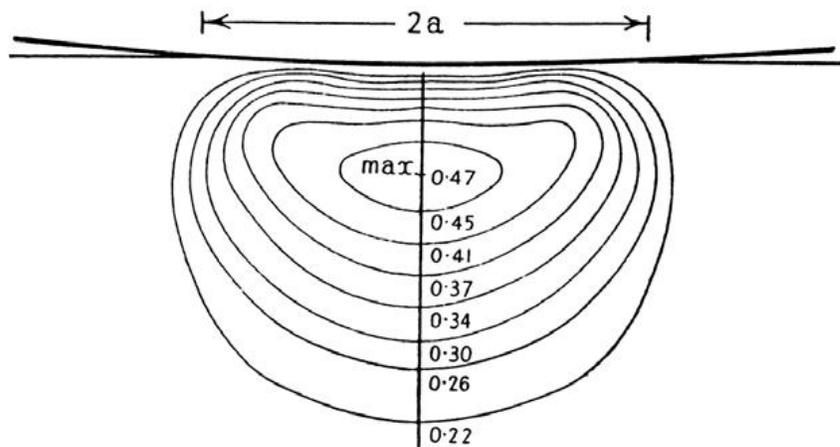


Figura 2. 13: Deformación elástica de una superficie plana por una esfera, mostrando el esfuerzo de corte máximo en el volumen del material debajo de la superficie deformada.

Una vez que sabemos la zona donde se presentan las mayores cantidades de esfuerzos debemos estimar la fluencia y para esto existen varias teorías de falla bajo cargas estáticas para materias dúctiles, las cuales son:

- 1.- Teoría del Esfuerzo Cortante Máximo - Teoría de Tresca.
- 2.- Teoría de la Energía de Distorsión - Teoría de Von Mises.
- 3.- Teoría de la Fricción Interna – Coulomb-Mohr Dúctil.

Para el caso en el presente estudio se utiliza el desarrollo de la teoría de distorsión propuesta por Von Mises.

La Teoría de la Energía de Distorsión fue propuesta por Von Mises al observar que los materiales bajo esfuerzos hidrostáticos soportan esfuerzos mucho mayores

que sus esfuerzos de fluencia bajo otros estados de carga. La teoría establece: “*la falla se producirá cuando la energía de distorsión por unidad de volumen debida a los esfuerzos máximos absolutos en el punto crítico sea igual o mayor a la energía de deformación por unidad de volumen de una probeta en el ensayo de tensión en el momento de producirse la fluencia*”.

La teoría de Von Mises establece que la distorsión del elemento es debido a los esfuerzos principales restándose los esfuerzos hidrostáticos. El esfuerzo hidrostático está representado por la siguiente ecuación:

$$\sigma_h = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$$

Ecuación 2.18

Donde σ_1 , σ_2 y σ_3 son los esfuerzos principales. La energía de distorsión es la diferencia entre la energía de deformación total de distorsión por unidad de volumen y la energía de deformación por unidad de volumen debida a los esfuerzos hidrostáticos.

Como el material se encuentra en el régimen elástico (ya que la falla se produce al llegar a la zona plástica), la energía total de deformación por unidad de volumen para el elemento es:

$$U = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_1 + \frac{1}{2} \sigma_2 \varepsilon_2 + \frac{1}{2} \sigma_3 \varepsilon_3$$

Ecuación 2.19

Donde ε_1 , ε_2 y ε_3 son las deformaciones. Las deformaciones se representan como una matriz de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu \\ -\nu & 1 & -\nu \\ -\nu & -\nu & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}$$

Ecuación 2.20

Sustituyendo las deformaciones de la ecuación 2.20 en la ecuación 2.19 resulta la energía total de deformación:

$$U = \frac{1}{2E} [\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\nu(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3)]$$

Ecuación 2.21

La energía de deformación debida a los esfuerzos hidrostáticos es:

$$U_h = \frac{3(1-2\nu)}{2E} \sigma_h^2 = \frac{3(1-2\nu)}{2E} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \right)^2$$

Ecuación 2.22

La energía de distorsión es entonces:

$$U_d = U - U_h$$

$$U_d = \frac{1}{2E} [\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\nu(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3)] - \frac{3(1-2\nu)}{2E} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \right)^2$$

Ecuación 2.23

Al simplificar la ecuación, obtenemos:

$$U_d = \frac{1+\nu}{3E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_2\sigma_3 - \sigma_1\sigma_3)$$

Ecuación 2.24

En el ensayo de tensión al producirse la fluencia, y entonces la energía de distorsión en la probeta es:

$$U_d = \frac{1+\nu}{3E} Y^2$$

Ecuación 2.25

Igualando las ecuaciones 2.24 y 2.25 como lo dice el enunciado de la teoría, tenemos que:

$$\frac{1 + \nu}{3E} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_2\sigma_3 - \sigma_1\sigma_3) = \frac{1 + \nu}{3E} Y^2$$

$$\sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_2\sigma_3 - \sigma_1\sigma_3)} = Y$$

$$\sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2}{2}} = Y$$

Ecuación 2.26

Se define el esfuerzo de von mises como:

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2}{2}}$$

Ecuación 2.27

Entonces, la falla se da cuando:

$$\sigma_{VM} = Y$$

Ecuación 2.28

Una vez sabido que el esfuerzo cortante máximo generado a $0,5a$ de profundidad del recubrimiento es de $0,47P_m$ y haciendo una simplificación de las ecuaciones 2.14 y 2.26 nos resulta:

$$\tau_{max} = 0.5Y$$

Ecuación 2.29

Es decir cuando $0,47P_m = 0,5Y$ se generara una deformación plástica permanente en el material y se debería apreciar una huella residual al retirar el indentador. Teniendo finalmente:

$$P_m \cong 1,1Y$$

Ecuación 2.30

Siempre que la presión media sea menor que $1,1Y$ la deformación permanecerá completamente elástica y al remover la carga la superficie y el indentador recuperarán su forma original. Sin embargo, tan pronto como P_m alcance el valor de $1,1Y$ ocurrirá algo de deformación plástica. El resto del metal es deformado elásticamente de manera que al remover la carga la cantidad de deformación residual es muy pequeña.

2.5.4 Tenacidad de Fractura

La tenacidad a la fractura describe la facilidad con la cual se propaga una grieta o defecto en un material. Esta propiedad se puede evaluar a través de diversos métodos como lo son: solución analítica, solución por métodos numéricos (elemento finito, integral de limite), métodos experimentales (fotoelasticidad, extensometría) y métodos indirectos (propagación de grietas por fatiga, indentación y factografía). Los valores de tenacidad de fractura K_{IC} son ampliamente usados para caracterizar resistencia a la fractura de materiales cerámicos y frágiles, la cual se puede evaluar a través de métodos normalizados como el ASTM Estándar C 11611. La selección del método de determinación de la tenacidad a la fractura depende de la disponibilidad de tiempo, recursos y nivel requerido de precisión para la aplicación, sin embargo estos métodos son largos, costosos y solo producen un resultado por probeta. Debido a esto se ha recurrido a otro método, fractura por indentación IF (Indentation Fracture), este es frecuentemente usado por su facilidad y su simplicidad de aplicar, además de la pequeña cantidad de material requerido para el estudio.

La microindentación Vickers, es un método fácil y útil para la evolución de la tenacidad a la fractura mediante materiales frágiles como los cerámicos. Las

indentaciones realizadas a cargas superiores a los valores críticos, tienden a desarrollar grietas radiales durante el ciclo de descarga de la indentación debido a los esfuerzos residuales de tensión y otros defectos. Las longitudes de las grietas creadas de esta forma, son usadas con relaciones semi-empíricas, para establecer la tenacidad a la fractura del material. Aunque es un método muy utilizado, es poco fiable y los resultados son confiables entre un 60-75%.

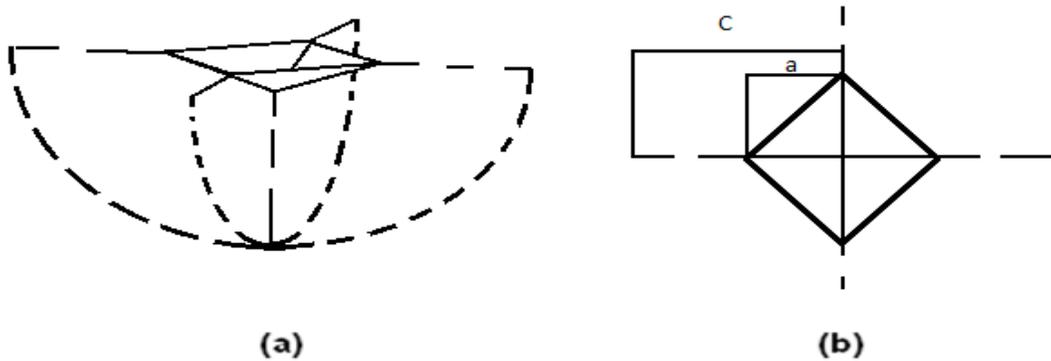


Figura 2. 14: (a) Grietas tipo radiales (en línea punteada) producida por un indentador Vickers. (b) Vista superior de las grietas.

Para calcular K_{IC} por microindentación Vickers se han desarrollado varias ecuaciones, para las cuales se requiere conocer el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, estas ecuaciones se dividen en tres categorías: teóricas, empíricas y semi-empíricas.

Según *Lawn et al 1980* en el modelo LEM (Lawn-Evans-Marshall), el patrón de grietas radiales puede correlacionarse con la carga aplicada, geometría del indentador y la rigidez del material mediante la ecuación:

$$K_{IC} = 0,0752 \frac{P}{C^{3/2}}$$

Ecuación 2.8

Otra ecuación semi-empírica fue la desarrollada por *Antis et al 1981*, el cual empleo un análisis de mecánica de fractura y obtuvo la siguiente ecuación:

$$K_{IC} = \delta \frac{P}{C^{3/2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2}$$

Ecuación 2.9

Donde (P) es la carga en Newton, (C) es la longitud de la grieta desde el centro de la huella del indentador en metros, (E) es el módulo de Young en GPa y (H) la dureza Vickers en GPa, $\delta = 0,016 \pm 0,004$. Si se desconoce la relación entre el módulo de Young y la dureza E/H, se puede sustituir por el valor de 25 que es un promedio para los materiales cerámicos.

El estudio de la tenacidad de fractura en los recubrimientos depositados por proyección térmica es primordial, debido a que estos son de pequeñas dimensiones, fragilidad, cambios en la microestructura y esfuerzos residuales, produciendo fallas con frecuencia, que son el resultado de la propagación y conexión de las microgrietas y de los microporos que está presente en la microestructura.

Cada microgrieta trans laminar en instante antes de la formación de la grieta, conecta dos poros existentes en la microestructura facilitando un crecimiento más rápido de esta. La falla ocurre cuando una cantidad suficiente de microporos son conectados entre sí por las microgrietas y separan la región del resto produciéndose el desprendimiento del recubrimiento.

Las características microestructurales de los recubrimientos facilitan el mecanismo de falla, la primera es debido a la pre-existencia de microgrietas superficiales e internas en la mayoría de los recubrimientos, consecuencia del pequeño contacto entre las laminillas y la segunda característica es la orientación y tamaño de la microporosidad.

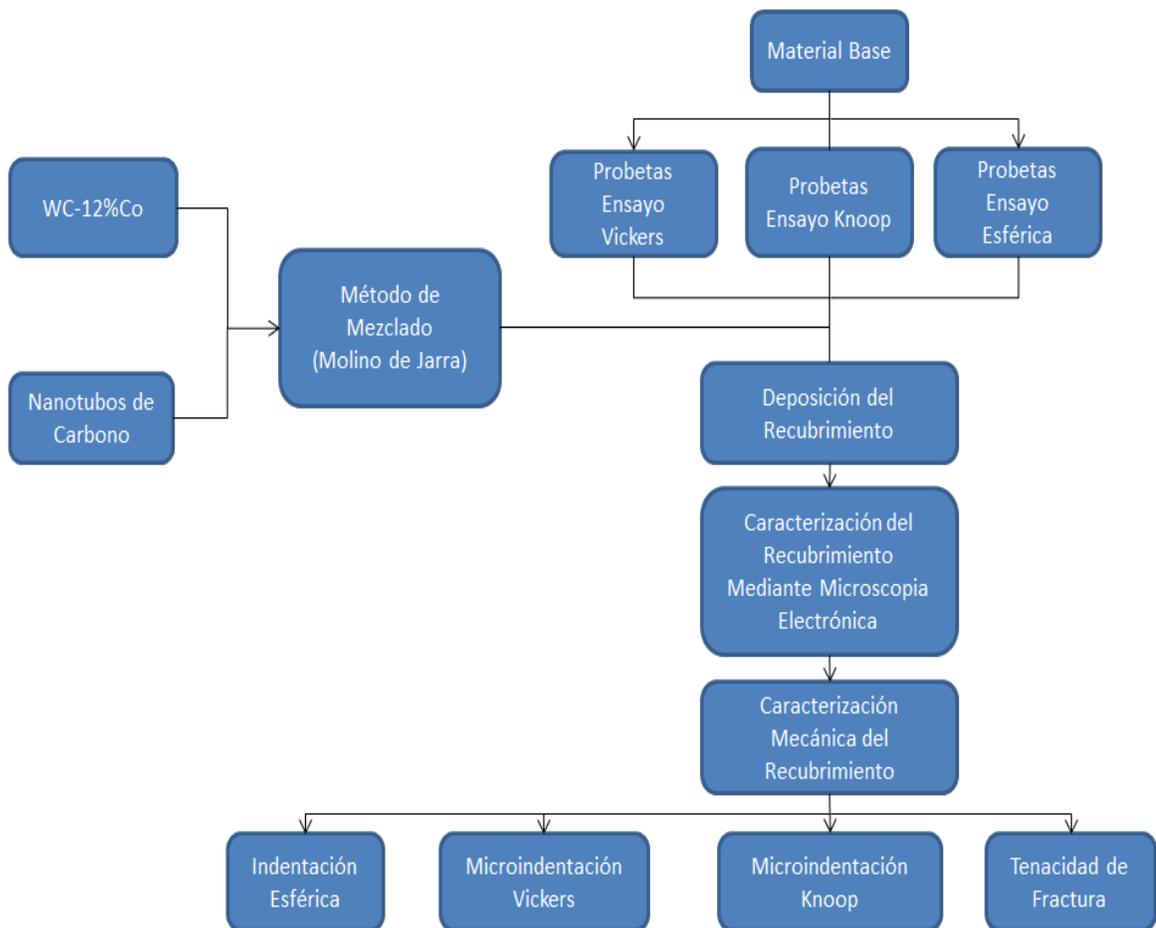
La microporosidad es responsable de una baja tenacidad a la fractura en este tipo de recubrimientos, sin embargo esta es una razón de un excelente comportamiento en ambientes de operación, la propagación de las microgrietas y la conexión de los poros relajan los esfuerzos locales, dejando sin alterar el volumen del

recubrimiento. Por el contrario si el recubrimiento fuera monolítico y no tuviera microgrietas, estos esfuerzos serian transmitidos a través de la totalidad del recubrimiento ocasionando una fractura masiva.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

La metodología experimental que se realizó en la presente investigación se resume en el siguiente diagrama de flujo:



3.1 Preparación del Sustrato

Para la elaboración de las muestras se seleccionó un acero AISI 1020. Este tipo de acero puede ser empleado en piezas que no estén sometidas a fuertes esfuerzos mecánico y por su contenido de carbono estos aceros se utilizan para la

fabricación de piezas estructurales de mediana resistencia. Las muestras fueron adquiridas en la empresa Ferrum C.A. las cuales presentan de forma nominal una composición química como la mostrada en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1: Composición química del acero AISI 1020.

Designación	C %	Si %	Mn %	P %	S %
AISI 1020	0,2	0,17	0,55	0,021	0,007

3.2 Corte de las Muestras

La evaluación estructural de los recubrimientos, se realizó sobre la sección transversal para los ensayos utilizados para determinar la dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura. A su vez, el esfuerzo de fluencia se determinó mediante ensayos realizados en la superficie del recubrimiento.

Se realizó el corte longitudinal de las muestras recubiertas utilizando discos de corte abrasivos utilizando la máquina de corte BUEHLER SamplMet 2 mostrada en la figura 3.1.



Figura 3. 1: Máquina de corte BUEHLER SamplMet 2.

La disposición de las muestras en la prensa de la cortadora aseguro que el proceso de corte se realizara desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato para evitar el desprendimiento del recubrimiento, como es ilustrado en la figura 3.2.

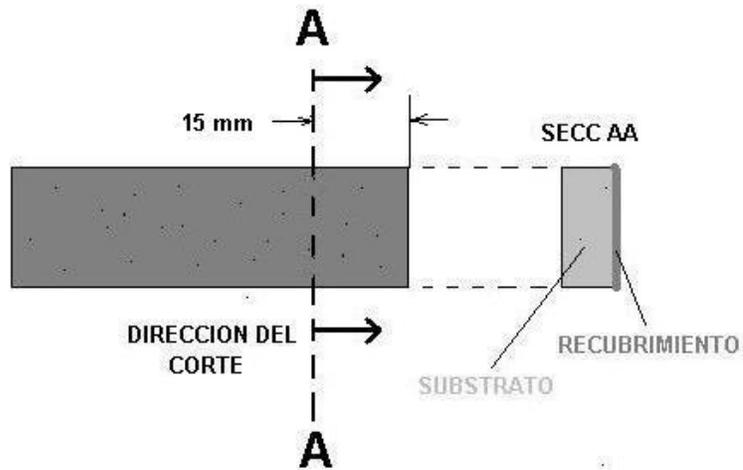


Figura 3. 2: Representación esquemática del corte de las muestras.

3.3 Montaje de las Muestras

Las muestras que se utilizaron para los ensayos de estimación de dureza, módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y tenacidad de fractura se fijaron a una platina de acero 4340 mediante un punto de soldadura TIG en la parte lateral como se muestra en la figura 3.3, de modo que no fuesen a sufrir alteraciones estructurales en la zona a ensayar debido a las altas temperaturas.



Figura 3. 3: Fijación de los especímenes a recubrir.

Con la finalidad de lograr una superficie libre de impurezas en las muestras, se realizó una limpieza previa al rociado de los polvos, para lo cual se empleó un disolvente industrial (Thinner), para luego someterlas a un proceso de secado con llama de propano-oxígeno durante aproximadamente 1 minuto, eliminando la humedad en la superficie destinada al rociado, como se muestra en la figura 3.4.

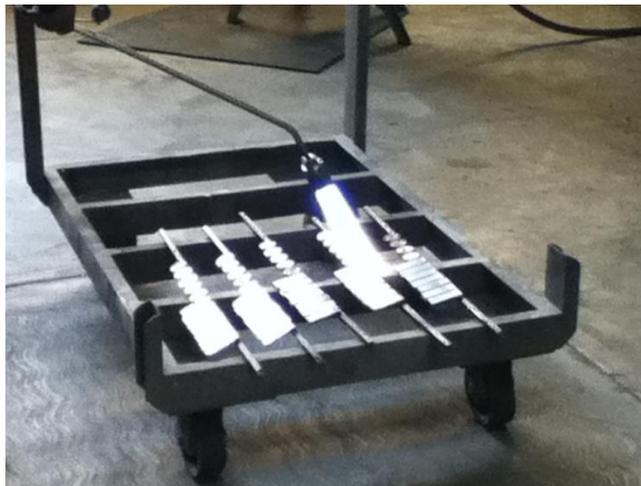


Figura 3. 4: Secado de las muestras.

3.4 Arenado o Sand Blasting

El arenado o Sand Blasting tiene como principal objetivo producir una superficie rugosa que garantice la adherencia del recubrimiento a las misma, de igual manera busca eliminar cualquier tipo de óxido o contaminación presente en dicha superficie. El arenado se realizó arrojando partículas de alúmina (Al_2O_3) con un diámetro de partículas comprendido entre 300-1000 μm , mediante una pistola de proyección con una presión de 60psi en dirección perpendicular al sustrato a una distancia entre 150 y 180mm. Las muestras luego de aplicarles el arenado se muestran en la figura 3.5.



Figura 3. 5: Probetas después de aplicar el arenado.

3.5 Síntesis y Caracterización del Recubrimiento

Para obtener los recubrimientos se utilizó una aleación de micropolvos Carburo de Tungsteno y Cobalto, en una composición nominal de 88% WC y 12% Co (WC-12Co), el cual fue reforzado con 0,35% en peso de nanotubos de Carbono (NTC), el Carburo de Tungsteno con 12% Cobalto tienen un tamaño promedio de partículas de 325 mesh \pm 15 micrómetros. Los nanotubos utilizados son de pared múltiple, con una pureza superior a 95%, el diámetro de los nanotubos de Carbono se encuentran entre 20 y 40 μm . El mezclado se realizó en un molino de jarras de acero revestido internamente con WC, en este equipo se mezclaron los polvos de WC-12%Co con nanotubos durante 36 horas, el WC-12%Co fue mezclado sin los

nanotubos de Carbono durante 36 horas para lograr el mismo tamaño de grano que se produce cuando se realiza la mezcla con nanotubos y así tener una muestra patrón más adecuada.

3.5.1 Análisis Químico de los Polvos

El análisis químico se realizó mediante un estudio de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) a los materiales utilizados para la obtención de los recubrimientos, con el fin de corroborar la composición de los polvos WC-12%Co.

3.5.2 Análisis Morfológico de los Polvos

El análisis morfológico se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB), con el fin de determinar la forma y tamaño de los materiales utilizados para obtener el recubrimiento y con el objetivo de conocer y predecir cómo será su comportamiento durante y después del proceso de aplicación de los recubrimientos, así como caracterizar el recubrimiento como tal.

3.6 Aplicación de los Recubrimientos por Proyección Térmica por HVOF

El equipo de rociado térmico por HVOF utilizado, fue un equipo perteneciente a la empresa Plasmatec Ingenieros C.A., mostrado en la figura 3.6.



Figura 3. 6: Equipo de aplicación de termorociado HVOF.

Los parámetros de deposición utilizados para el rociado térmico de las dos condiciones son descritas en la tabla 3.2. Es importante destacar que estas son condiciones de aplicaciones convencionales para las mezclas comerciales.

Tabla 3. 2: Parámetros utilizados para el rociado térmico.

Distancia de rociado	300 mm
Angulo de rociado	90°
Flujo-combustible	25,8 l/h
Flujo-oxigeno	80 l/h
Velocidad de alimentación del polvo	100 g/min

3.7 Desbaste y Pulido

Una vez clasificadas las muestras termorociadas correspondientes a las dos condiciones anteriormente nombradas, se procedió a preparar la superficie y sección transversal del recubrimiento para cada ensayo, para lo cual se siguió la secuencia establecida por la compañía Struers (2008).

Tabla 3. 3: Secuencia de preparación metalográfica para recubrimientos a base de WC. (*) Granulometría equivalente a los papeles abrasivos 220 y 1200.

Etapa	Superficie	Lubricante	Abrasivo	Tiempo (min)	Velocidad (rpm)
Desbaste	MD-Piano 220*	Agua	Diamante	2	300
	MD-Piano 1200*	Agua	Diamante	2	300
Pulido	MD-Largo	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 9 µm	7	150
	MD-Dac	Verde/Azul	Suspensión de diamante DP 3 µm	7	150

3.8 Caracterización Física de los Recubrimientos

Para realizar el análisis microestructural de cada uno de los recubrimientos se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) con microsonda EDS acoplada y microscopía óptica (MO).

La caracterización de la porosidad fue medida mediante el uso de un procesador de imágenes que realiza un conteo de puntos filtrando colores, dividiéndolos en sus tonos más claros y oscuros para obtener una imagen binaria (blanco y negro) donde las zonas más oscuras representan los poros. Con este mismo software se hizo una relación entre la cantidad de píxeles negros con respecto a la cantidad total de píxeles de la imagen para así obtener un aproximado del porcentaje de porosidad de la muestra.

Para la determinación de la rugosidad se utilizaron los datos obtenidos por interferometría de luz blanca y con ayuda del programa Zygo se pudieron digitalizar las imágenes de los espectros de profundidad vs distancia que nos permitió obtener el valor de rugosidad en términos del parámetro “Ra”.

3.9 Caracterización Mecánica de los Recubrimiento

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos como dureza, módulo de elasticidad y tenacidad de fractura fueron medidas en la sección transversal pulidas de las muestras. El esfuerzo de fluencia fue estimado mediante indentaciones de realizadas en la superficie de las muestras.

3.9.1 Dureza

La dureza de determinó mediante microindentación Vickers, en la cual se obtuvieron huellas aplicando las cargas 100, 200, 300, 500, 1000 gramos fuerza, durante 15s. Esta dureza se realizó en la parte central de la sección transversal de cada recubrimiento y se determinó empleando siguiente ecuación:

$$Hv = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Donde P es la carga en kilogramos fuerza y d es el promedio de la huella de la indentación en micras.

El perfil de durezas se realizó seccionando el recubrimientos en 3 partes iguales con líneas (imaginarias) paralelas a la intercara sustrato-recubrimiento, donde se hicieron mediciones de dureza Vickers a carga constante e igual a 300gf, buscando con esto determinar si existe una variación de la misma con respecto al espesor del recubrimiento.

En la figura 3.7 se muestra un esquema de las mediciones realizadas para determinar el perfil de dureza en las muestras de la investigación.

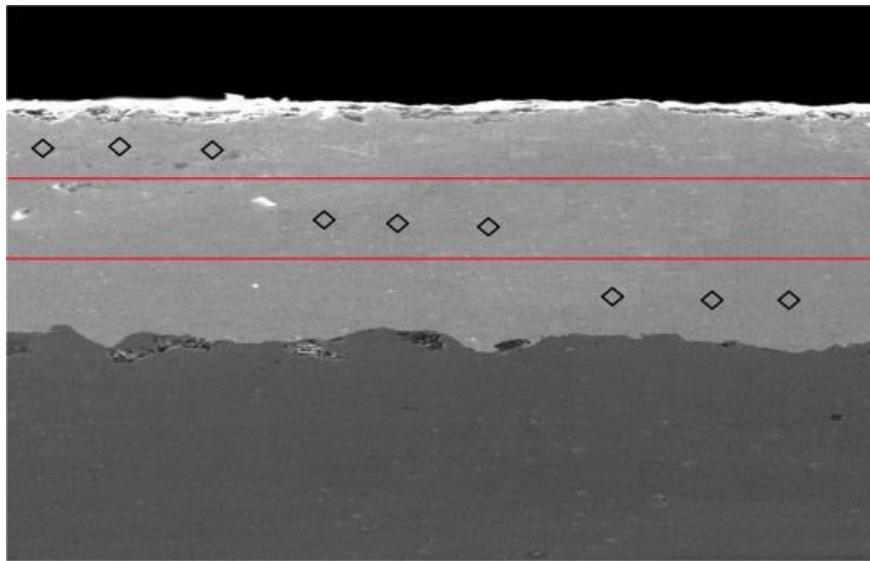


Figura 3. 7: Representación esquemática de la división del recubrimiento para realizar las indentaciones.

3.9.2 Módulo de Elasticidad

El módulo de elasticidad se determinó mediante microindentación Knoop, en donde la diagonal más corta sufre una recuperación elástica asociada a este parámetro. El cálculo del módulo de elasticidad se realizó mediante la siguiente ecuación ya descrita en el capítulo anterior.

$$E = \frac{-\alpha H}{\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}}$$

Ecuación 3.2

Donde α es una constante que se encontró de forma empírica en los estudios de Marshall con un valor igual a 0,45, H es la dureza Vickers en GPa, a' y b' son las longitudes de la diagonales mayor y menor respectivamente medidas en la huella y “a” y “b” son las diagonales mayor y menor del indentador respectivamente. Por lo tanto el término a/b es constante e igual a 7,11, ya que depende exclusivamente de la geometría del indentador.

Las indentaciones Vickers y Knoop se realizaron en un durómetro marca BUEHLER, con una carga de 1 Kg durante 15s y 60s respectivamente.

Es importante tener en cuenta que esta ecuación fue desarrollada para materiales isotrópicos y homogéneos. Sin embargo, a pesar del comportamiento anisotrópico de los recubrimientos aplicados por proyección térmica y su alta heterogeneidad, la técnica de microindentación Knoop ha sido utilizada en varios trabajos para determinar el módulo de elasticidad, por lo cual se adopta la misma metodología.

3.9.3 Esfuerzo de Fluencia

Esta propiedad fue estimada mediante la utilización de las ecuaciones de mecánica de contacto planteadas por Hertz en 1881 y el criterio de fallas de Von Mises. Con la ayuda de un indentador esférico y la superficie del recubrimiento estaremos en el caso planteado por Hertz del contacto de una esfera y un plano donde se plantean las ecuaciones mostradas en la sección 2.5.4.

La carga P será la variable que se toma del ensayo de indentación esférica, se encontró haciendo un barrido de cargas desde 1 hasta 30Kgf (1, 3, 5, 10, 20 y 30Kgf) y la carga mínima que genera una huella a la hora de retirar el indentador es la carga próxima al punto de fluencia del recubrimiento. Se utilizó una máquina de

indentación marca Future Tech modelo FV 700 con un indentador esférico de Carburo de Tungsteno, con un módulo elástico de 479GPa y una relación de Poisson de 0,22. Siguiendo la norma, se realizaron 10 indentaciones por carga para tener certeza de que a la carga que resultó elegida no genere huella (figura 3.10). Se utilizó un interferómetro de luz blanca para analizar presencia de huellas residuales, así se reduce en una manera considerable el error humano que podría ser cometido si se utilizara un microscopio óptico regular o el microscopio incorporado en el indentador.

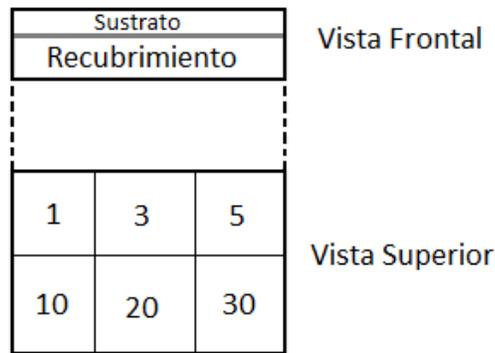


Figura 3. 8: Distribución de las cargas a lo largo de la superficie del recubrimiento.

3.9.4 Tenacidad de Fractura

La tenacidad a la fractura se determinó mediante microindentación Vickers, empleando un equipo marca BUEHLER. Se realizó un barrido de cargas que va de 100gf a 5000gf (100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000gf) y un tiempo para cada indentación de 60 segundos, donde se esperó obtener grietas en este intervalo de carga.

A cada una de las grietas producidas se le aplicó un estudio de la variación de la relación c/a (“ c ” es la longitud de la grieta y “ a ” la longitud de la mitad de la diagonal de la huella) para grietas del tipo mediana radial, además la bibliografía establece que dicha relación debe ser siempre mayor a 2,5 para lograr una estimación correcta de la tenacidad a la fractura.

El modelo utilizado para calcular la tenacidad a la fractura fue desarrollado por *Lawn, Evans y Marshall et al 1980*, en donde el patrón de las grietas radiales se puede correlacionar con la carga aplicada, geometría del indentador y la rigidez del material, dicho modelo se presenta en la ecuación siguiente:

$$K_{IC} = 0,0752 \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}$$

Ecuación 3.3

Otra ecuación utilizada fue desarrollada por *Antis et al 1981*, aplicando un análisis de mecánica de fractura donde obtuvo:

$$K_{IC} = \delta \frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 3.4

Donde P es la carga en Newton, C es la longitud de la grieta desde el centro de la huella del indentador en metros, E es el módulo de Young en GPa y H la dureza Vickers en GPa, $\delta=0,016\pm0,004$.

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1 Caracterización Microestructural del Recubrimiento

En el estudio microestructural fueron caracterizadas las probetas recubiertas con la mezcla de polvos, donde se les determinó, por medio de un microscopio electrónico de barrido, el espesor de la capa de recubrimiento, aspectos morfológicos asociados a las fases o microconstituyentes, además de esto con la ayuda de la sonda EDS que este microscopio tiene incorporada, se hizo una caracterización química elemental, en ambas probetas (con nanotubos y sin nanotubos), para observar si existe algún cambio substancial entre ellas.

Análisis de la Morfología y Composición Química de los Polvos

En la figura 4.1 se muestra una vista general de la distribución de tamaño de partículas de los polvos de WC-12%Co utilizados para la síntesis del depósito mediante Microscopía Electrónica de Barrido en modo de electrones secundarios.

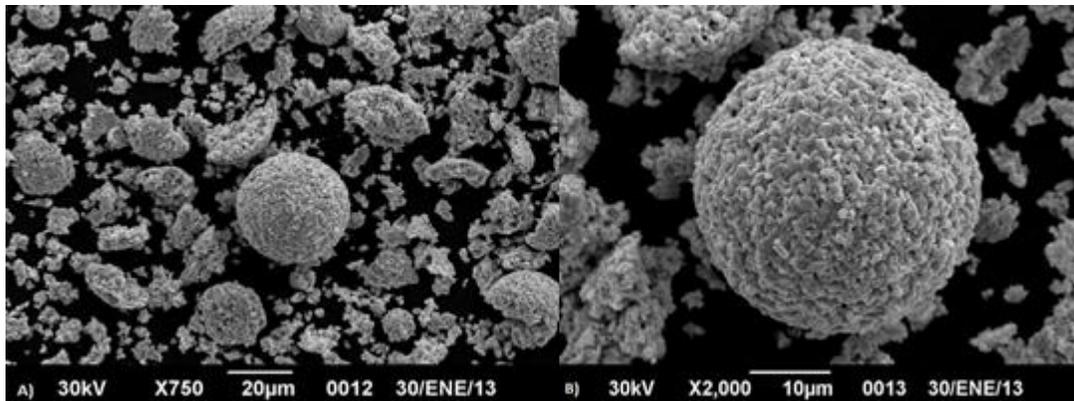


Figura 4. 1: Polvos de WC-12%Co obtenidas por microscopía electrónica de barrido. A) 750x. B) 2000x.

El primer aspecto que se puede destacar es la heterogeneidad en la distribución del tamaño de partícula debido al proceso de molienda, esto influyó en la calidad del recubrimiento durante el proceso de deposición. En principio encontramos partículas que pueden llegar a medir alrededor de 36 micrómetros, mientras otras apenas alcanzan 1,5 micrómetros. Sin embargo, la distribución nominal indicada por el fabricante es de 15 a 45 micras para la partícula aglomerada. Esta situación trae como consecuencia, que la temperatura de deposición no sea la idónea para llevar al estado pastoso de las partículas de menor tamaño, por lo cual estas fueron fundidas totalmente, provocando una mayor descarburación en el sistema, debido a una mayor área específica de superficie.

Posterior a la preparación metalográfica se realizó la medida de los espesores utilizando las fotomicrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) a 100x de magnificación, las cuales se muestran en la figura 4.2.

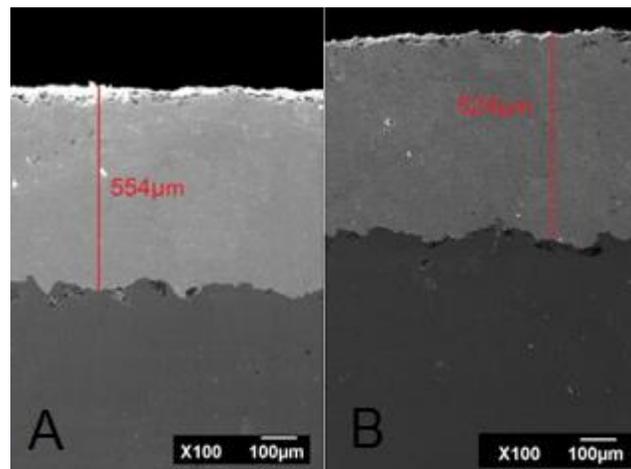


Figura 4. 2: Fotomicrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido a 100x. A) WC-12%Co. B) WC-12%Co+NTC.

La figura 4.2 son fotomicrografías tomadas a una magnificación de 100x mediante un microscopio electrónico de barrido en el modo de electrones secundarios, en la cual se puede notar una medida promedio de la dimensión de los espesores para las muestras de la WC-12%Co y WC-12%Co+NTC. Se tomaron 10 medidas para cada condición a lo largo del recubrimiento para determinar una medida promedio de los espesores, éstas con cada desviación estándar se reportan en la tabla 4.1.

Tabla 4. 1: Tabla de Espesores del recubrimiento para WC-12%Co y WC-12%Co+ NTC.

N°	WC-12%Co	WC-12%Co + NTC
1	540	519
2	558	523
3	554	520
4	556	530
5	553	529
6	559	523
7	553	521
8	552	522
9	558	536
10	556	519
Promedio	553,9	524,2
Desv. Stand	5,44	5,63

En el recubrimiento de WC-12%Co el espesor varió entre 540 y 558 μm con una desviación estándar de 5,44, mientras que para el WC-12%Co + NTC el espesor varió entre 519 y 536 μm con una desviación estándar 5,63, estos resultados sugieren un depósito uniforme a lo largo de toda su sección transversal. Adicionalmente en las imágenes mostradas, se evidencia una excelente condición de la intercara, el depósito reproduce fielmente la topografía en la superficie del sustrato, lo cual explicara en principio un anclaje mecánica adecuada (alta adherencia al sustrato).

A continuación se muestra unas fotomicrografías tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido en modo electrones secundarios a una magnificación de 1000x para el WC-12%Co y WC-12%Co + NTC.

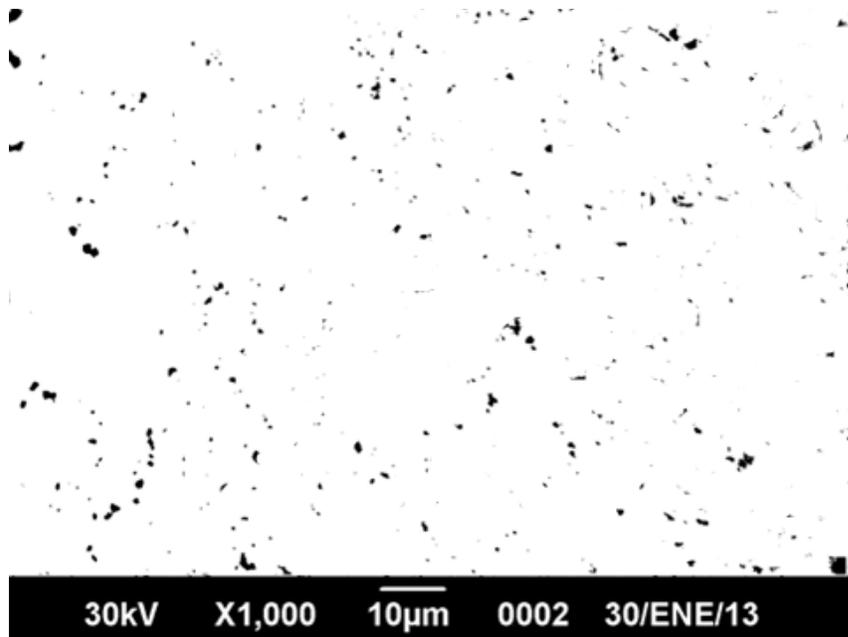


Figura 4. 3: Fotomicrografía del recubrimiento en la sección transversal de la WC-12%Co.

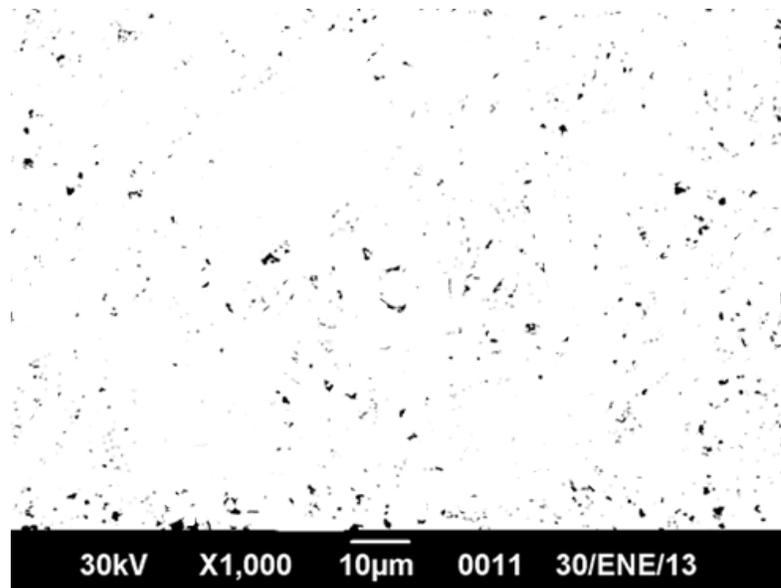


Figura 4. 4: Fotomicrografía del recubrimiento en la sección transversal de la WC-12%Co+NTC.

Los valores de porosidad determinados a una magnificación de 1000x y desviación estándar para cada recubrimiento se observan en la tabla 4.2.

Tabla 4. 2: Porcentaje de porosidad y desviación estándar para WC-12%Co y WC-12%Co + NTC

N°	WC-12%Co	WC-12%Co + NTC
1	2,13	2,32
2	1,63	2,25
3	2,32	2,03
4	2,7	1,23
5	2,2	1,26
6	1,88	1,16
7	2,03	1,52
8	1,8	1,15
9	2,09	1,12
10	2,15	1,56
Promedio	2,09	1,56
Desv. Stand	0,29	0,47

Podemos observar que el WC-12%Co reportó un valor de porosidad promedio de 2,1% con una desviación estándar de 0,29 y el WC-12%Co + NTC tiene una porosidad de 1,56% con una desviación estándar de 0,47. Con estos valores podemos apreciar que los nanotubos de carbono disminuyen la porosidad del recubrimiento debido a que producen enlaces más fuertes entre las partículas de Carburo de Tungsteno, según *Zhou et al 2006*. Comparando con los resultados obtenidos por *Hernandez, Carlos et al 2012* observamos que existe una disminución de la

porosidad, lo cual pone en evidencia que la disminución de las partículas produce una densificación de los recubrimientos por su interacción en la fase aglomerante.

Mediante interferometría de luz blanca se obtuvieron los valores de rugosidad en distintas zonas del recubrimiento, las cuales en promedio se obtuvieron valores de 0,05 y 0,07 para las muestras de WC-12%Co y WC-12%Co+ NTC respectivamente.

Para la evaluación y caracterización de los recubrimientos desde el punto de vista microestructural se utilizó un microscopio electrónico de barrido, que permite digitalizar imágenes (de la sección transversal de los recubrimientos) a 1000x de magnificación.

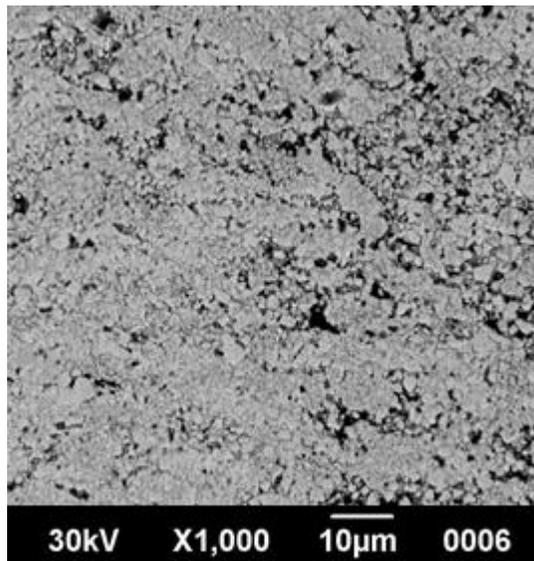


Figura 4. 5: Imagen del recubrimiento a una magnificación de 1000x tomada mediante microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (WC-12%Co).

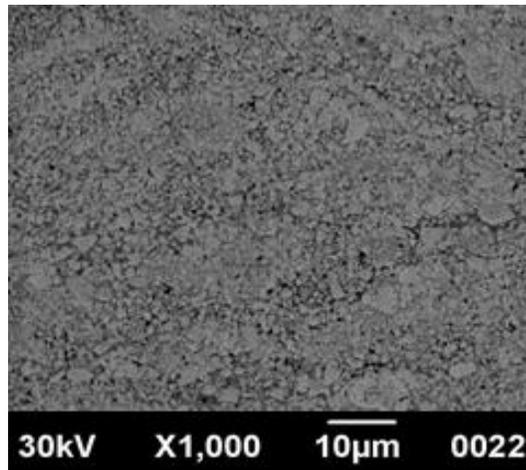


Figura 4. 6: Imagen del recubrimiento a una magnificación de 1000x tomada mediante microscopía electrónica de barrido en modo de electrones secundarios (WC-12%Co + NTC).

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran una fotomicrografía en modo de electrones secundarios. Los electrones de alta energía emitidos por el recubrimiento como resultados de la interacción elástica, manifiestan una intensidad de emisión que es función del número atómico de cada elemento, de esta manera se alcanza un contraste más claro para un mayor número atómico (Z). Según lo descrito anteriormente, la fases ricas en el aglomerante, Co ($Z=27$), se observan más oscuras y las fases de contraste más claro pudieran estar relacionadas con alta concentración de Tungsteno ($Z=74$). Además, se observó que éstas presentan una morfología uniforme y densa pero la típica microestructura de lamelas con capas superpuestas y orientadas de forma paralela a la interfase no se evidenció fácilmente. Esta microestructura es típica de recubrimientos a base de WC-Co obtenidos por el proceso de HVOF, debido a que en este proceso se presentan altas velocidades de impacto de las partículas según *Lima et al 2005*.

Sin embargo, a través de una inspección cuidadosa (figuras 4.5 y 4.6), es posible distinguir características relacionadas a la microestructura de capas, tales como, límites interlamelares. También, se observan pequeños huecos y granos equiaxiales de WC de diferentes tamaños rodeados en una matriz de Co,

características ya mencionada en un trabajo previo en relación al recubrimiento de WC-12Co depositado por HVOF como explica *Santana et al 2008*.

La microestructura densa presentada por los recubrimientos fue corroborada a través de la determinación de la porosidad aparente (figura 4.3 y figura 4.4) que fue menor que el 2% en la sección transversal para ambas condiciones. Valores similares de porosidad también han sido reportados en investigaciones previas como la de *Hernández, C. et al 2012* para recubrimientos a base de WC-Co depositados por HVOF. Además, se observan regiones oscuras y brillantes en la fase continua del aglomerante. Estas regiones han sido identificadas como regiones ricas en W y Co, respectivamente, según *Steward et al 2000*. Esta distribución del aglomerante se produce debido tanto a la disolución del WC durante el proceso de rociado, como al rápido enfriamiento de los polvos cuando alcanzan el sustrato. En estas regiones brillantes, las partículas de carburos se encuentran en forma redondeadas, lo cual es característico del proceso de disolución del WC en la matriz de Co, de acuerdo a *Chivavibul et al 2007*, mientras que en las regiones donde el aglomerante es más oscuro las partículas de WC son más angulares.

En las siguientes figuras se muestra la ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico y el espectro obtenido para la determinación de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento de WC-12%Co, figura 4.7 y 4.8 respectivamente, tomadas en la sección transversa mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de dispersión de energía de rayos X.

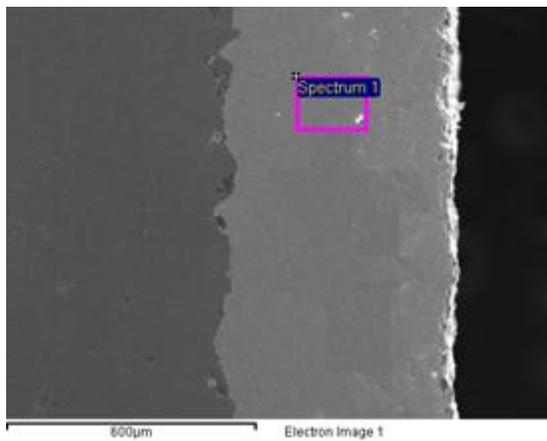


Figura 4. 7: Ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico para la muestra de WC-12%Co.

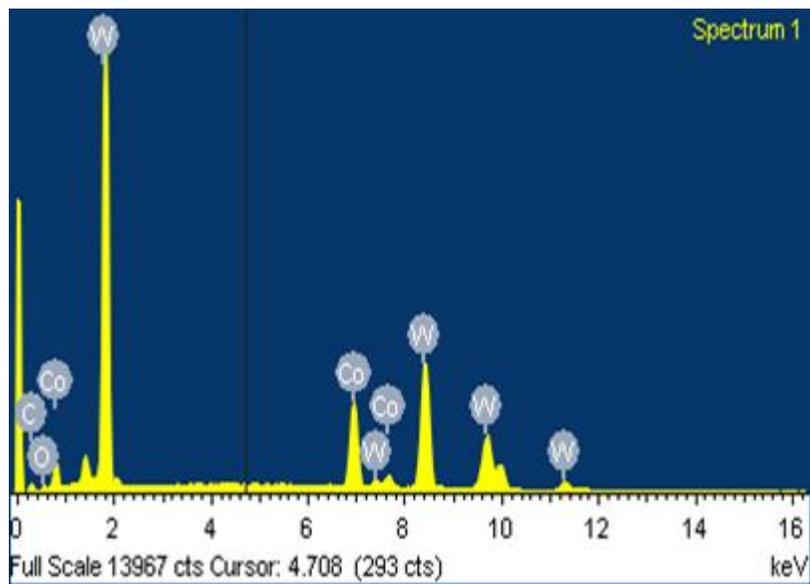


Figura 4. 8: Composición química por espectroscopia por dispersión de energía de rayos x para la muestra de WC-12%Co.

A continuación se presenta la tabla de los elementos constituyente del recubrimiento en el espectro seleccionado con respectivo porcentaje en peso.

Tabla 4. 3: Porcentaje en Peso de los elementos constituyente del recubrimiento WC-12%Co.

Elementos	Porcentaje en Peso %
C	8,58
O	2,44
Co	13,87
W	75,11

Así mismo, en las siguientes figuras se muestra la ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico y el espectro obtenido para la determinación de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento de WC-12%Co + NTC, figuras 4.9 y 4.10 respectivamente, tomadas en la sección transversa mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de dispersión de energía de rayos X.

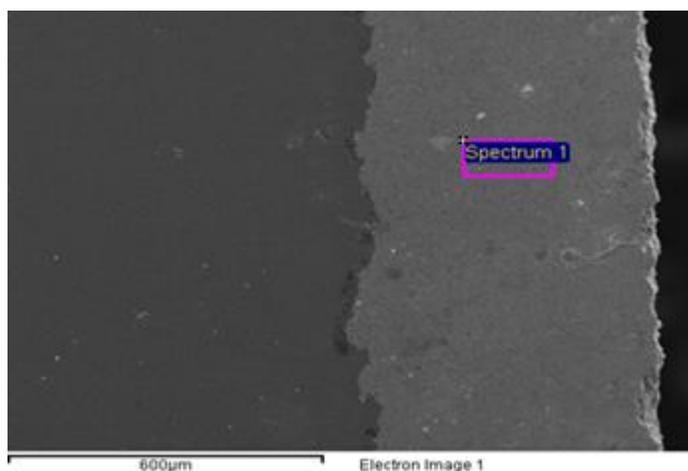


Figura 4. 9: Ubicación de la zona objeto del análisis espectroscópico para la muestra de WC-12%Co + NTC.

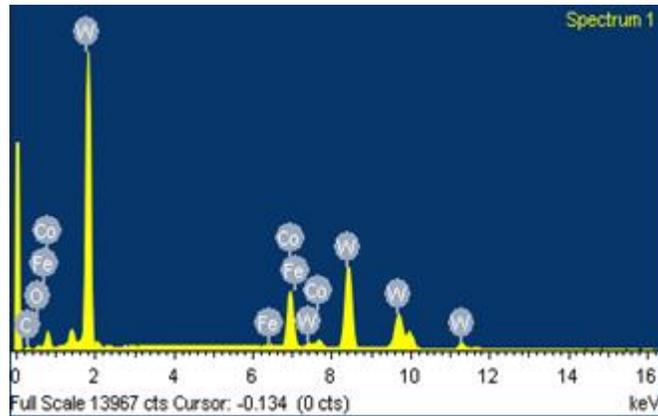


Figura 4. 10: Composición química por espectroscopia por dispersión de energía de rayos x para la muestra de WC-12%Co + NTC.

A continuación se presenta la tabla de los elementos constituyente del recubrimiento en el espectro seleccionado con respectivo porcentaje en peso.

Tabla 4. 4: Porcentaje en peso de los elementos constituyente del recubrimiento WC-12%Co + NTC.

Elementos	Porcentaje en peso %
C	7,59
O	3,14
Fe	0,46
Co	13,38
W	75,43

En cuanto a la naturaleza elemental de los recubrimientos, en las figuras 4.7 y 4.9 se muestran la ubicación de las zonas objeto del análisis espectroscópico y en las figuras 4.8 y 4.10 sus respectivos espectros, los cuales sugieren en principio la verificación de la composición nominal, en efecto el aglomerante, en este caso el Cobalto (Co) está alrededor del 13%, de acuerdo al análisis general presentado en las tablas 4.3 y 4.4, para las condiciones WC-12%Co y WC-12%Co + NTC respectivamente, estando cerca de la proporción sugerida por el fabricante.

A continuación se muestra una evaluación en la que se obtiene la distribución química a través del recubrimiento.

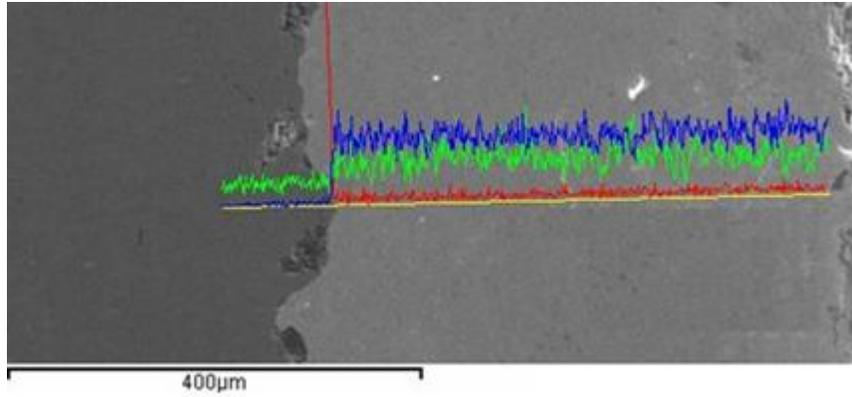


Figura 4. 11: Espectro de los elementos químicos constituyentes a lo largo del recubrimiento WC-12%Co (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).

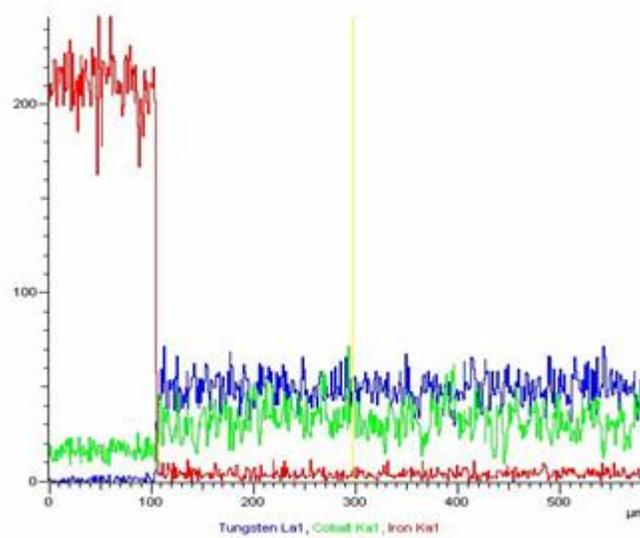


Figura 4. 12: Magnitud de intensidad de los espectro de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento WC-12%Co (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).

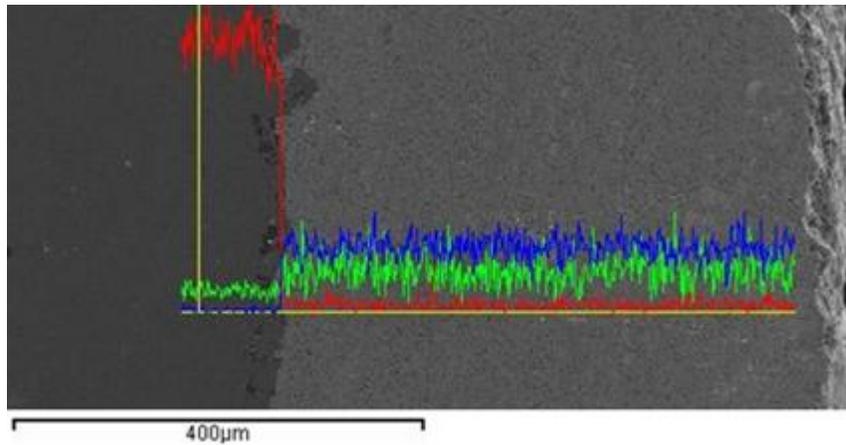


Figura 4. 13: Espectro de los elementos químicos constituyentes a lo largo del recubrimiento WC-12%Co + NTC (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).

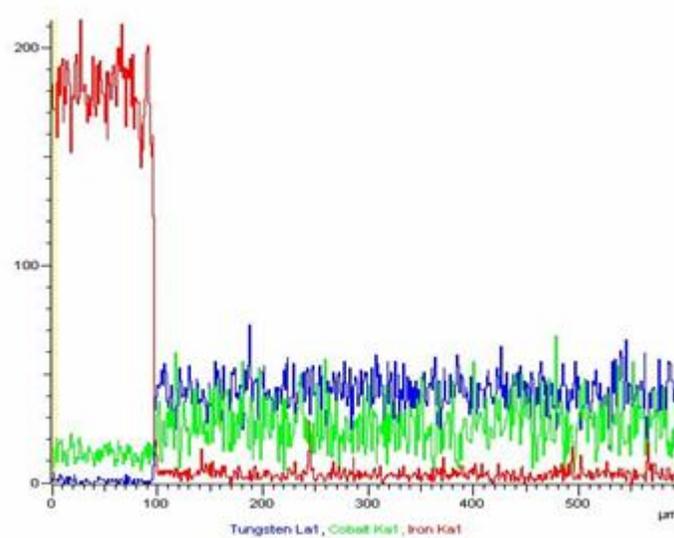


Figura 4. 14: Magnitud de intensidad del espectro de los elementos químicos constituyentes del recubrimiento WC-12%Co + NTC (color azul correspondientes al Tungsteno, color verde Cobalto y color rojo Hierro).

En donde podemos apreciar que no existe ningún cambio sustancial de los elementos constituyentes a los largo del recubrimiento, por lo menos en lo que respecta a la relación porcentual. En las figuras 4.11 y 4.13, se muestra que no existe difusión de los elementos constituyentes del recubrimiento hacia el sustrato.

4.2 Dureza

El estudio de la microdureza del recubrimiento se realizó mediante indentación convencional, con un penetrador Vickers. El valor de dureza fue mostrado por el equipo indentador (Buehler Modelo 1105) luego se promediaron estos valores. De igual manera se puede promediar la medida de las dos diagonales de la huella y junto con la carga utilizada, se determinará la dureza mediante la siguiente expresión:

$$Hv = \frac{1,854P}{d^2}$$

Ecuación 4.1

Donde P es la carga (Kgf) y d es el promedio de las dos diagonales medidas (mm).

Primero, se determinó si existe alguna variación de la dureza con respecto al espesor del recubrimiento mediante 10 indentaciones en cada zona del espesor (superior, central e inferior). A continuación se muestran los valores de dureza obtenidos en la tabla 4.5:

Tabla 4. 5: Dureza Vickers en la sección transversal a 300gr.

Zona	WC-12%Co			WC-12%Co + NTC		
	d1 (μm)	d2 (μm)	Hv	d1 (μm)	d2 (μm)	Hv
SUPERIOR	23,2	22	1089,2	21,1	22,6	1113,7
	24,3	24,1	949,9	22,8	23,2	1051,6
	21,7	21	1220,5	23	24,1	1033,1
	23,3	23,6	1011,7	21,5	23,4	1103,8
	22,8	23,9	1020,4	22,5	22,7	1089,2
	23,1	22,6	1065,5	20,3	23	1186,9
	22,1	23,3	1079,6	20,7	22,5	1192,4
	22,7	23,7	1033,6	23,6	23,4	1007,4
	22,7	20	1220,5	20,9	21,5	1237,8
	22	22,7	1113,7	21,7	21,3	1203,5
		Promedio Hv (GPa)	1080,5	10,59	Promedio Hv (GPa)	1121,9
	Desv. Stand	87,05		Desv. Stand	79,36	
CENTRAL	24,4	22,8	1098,9	20,3	22,4	1220,5
	23,1	22,3	1079,6	20,9	22,5	1181,4
	20,6	22,2	1214,8	20,8	23,2	1149,4
	23,7	24,1	973,9	20,9	24,4	1084,4
	22,8	24	1016	21,6	22,2	1165,3
	23,6	23,8	990,4	20,3	20,5	1336,8
	23,5	21,5	1098,9	22	22,6	1118,7
	21,8	20,2	1261,5	21,5	22,3	1159,9
	22,4	23,3	1065,5	21,5	22,3	1159,9
	22,3	21,2	1176	21,1	22,9	1149,4
		Promedio Hv (GPa)	1097,6	10,76	Promedio Hv (GPa)	1172,6
	Desv. Stand	95,19		Desv. Stand	67,88	
INFERIOR	23	23,9	1011,7	21,7	23,5	1089,2

	21,9	23,3	1089,1	21,3	22,2	1176
	22,7	23	1065,5	22,4	22,7	1094
	23,7	25,4	923	21,5	21,9	1181,4
	21,8	21,9	1165,3	19,9	21,5	1298,3
	22,7	23,1	1060,8	22,6	22,1	1113,7
	24,6	24,2	934,4	21,1	22	1197,9
	24,4	24,8	919,3	21,1	19,5	1350
	23,1	24,4	986,3	21,1	20,9	1261,5
	23,2	23,8	1007,4	22,3	21,6	1154,7
	Promedio Hv (GPa)		1016,3 9,96	Promedio Hv (GPa)		1191,7 11,68
	Desv. Stand		80,08	Desv. Stand		87,67

A partir de la tabla 4.5 para las muestras de WC-12%Co se obtuvo un mayor valor de dureza promedio en la zona central del recubrimiento de 1097,6Hv (10,76GPa) con una desviación estándar de 95,19Hv, y un valor mínimo promedio de dureza en la zona cercana a la intercara sustrato-recubrimiento de 1016,3Hv (9,96GPa) con una desviación estándar de 80,08Hv. Comparando con la literatura utilizada los valores de dureza obtenidos son bastantes aproximados, con una diferencia de 0,19% a los de *Hernández, C. et al 2012*.

El recubrimiento de WC-12%Co + NTC arrojó mayores valores de dureza que el WC-12%Co, en la cual se observa un valor de dureza promedio de 1121,9Hv (11GPa) y una desviación estándar de 79,36Hv en la zona cercana a la superficie, y la misma aumenta a medida que se aproxima a la intercara sustrato-recubrimiento con un valor de dureza promedio de 1191,7Hv (11,68GPa) y una desviación estándar de 87,68Hv. Los valores de dureza obtenidos para esta condición son mayores en un 4,5% comparándolo con la literatura de acuerdo a *Hernández, C. et al 2012*.

A partir de los resultados de dureza obtenidos, se construyó la figura 4.15, en los cuales se muestran los valores de dureza con respecto a la distancia en las cuales fueron realizadas las indentaciones.

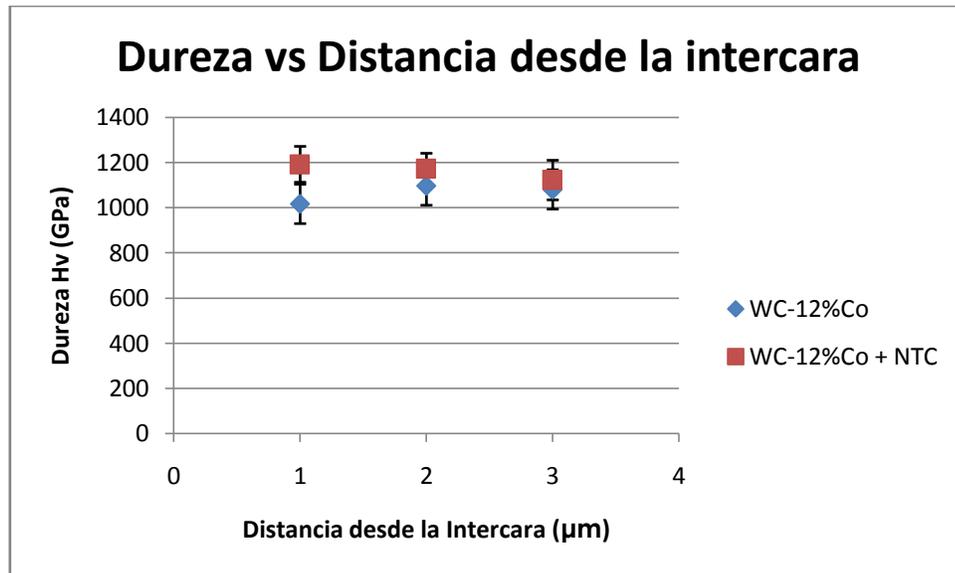


Figura 4. 15: Gráfica distancia de indentación medida desde la intercara sustrato-recubrimiento (μm) vs dureza Vickers (Hv).

En el espécimen de WC-12Co se observa un comportamiento aparentemente homogéneo desde el punto de vista de la localización sin embargo la desviación estándar sugiere alguna heterogeneidad finamente distribuida, debido a que el valor de dureza en las tres zonas de estudio fue cercano a 1064,8Hv con una desviación estándar promedio de 87,44Hv.

En el espécimen de WC-12Co reforzado con nanotubos se aprecia un aumento de la dureza a medida que se acerca a la intercara sustrato-recubrimiento obteniéndose unas durezas promedio de 1122Hv y 1192Hv en la zona cercana a la superficie y la cercana a la intercara sustrato-recubrimiento respectivamente. Este comportamiento puede estar asociado a algún evento que propicie la fase descarburizada (W_2C), de mayor dureza y mayor fragilidad.

Seguidamente, las indentaciones para determinar la dureza se realizaron en la parte central de la sección transversal de manera que exista la menor influencia del sustrato sobre las mediciones tomadas. Se realizaron indentaciones a diferentes cargas, las cuales fueron a 100g, 200g, 300g, 500g y 1000g, con una duración de 15 segundos.

Para obtener mejores resultados recurrimos a un método analítico para evaluar la dureza el cual es el método planteado por Thomas 1987 en donde se toma en cuenta el llamado efecto de tamaño de indentación ISE por sus siglas en inglés (Indentation Size Effect), con este método se busca encontrar un valor de dureza absoluto o verdadero el cual no es dependiente de la carga aplicada, si bien es un método simple y básico es efectivo y se tiene seguridad de que se obtienen resultados subestimados de dureza. En la tabla 4.6 se muestran los valores de durezas a diferentes cargas de indentación para las probetas reforzadas con nanotubos de carbono y sin nanotubos de carbono.

Tabla 4. 6: Gráfica distancia de indentación medida desde la intercara Sustrato-recubrimiento (μm) vs dureza Vickers (Hv).

CARGA (gf)	WC-12%Co			WC-12%Co + NTC		
	d1 (μm)	d2 (μm)	Hv	d1 (μm)	d2 (μm)	Hv
100	13,7	14,4	939,4	12,4	13,3	1123
	12,1	13,4	1140	10,6	11,9	1465,2
	13,2	13,6	1032,7	11,5	13	1235,8
	12,6	14,1	1040,5	13,2	13,6	1032,7
	12,3	11,7	1287,8	13,8	13,2	1017,5
200	19	20,3	960,5	17,5	18,5	1144,7
	19,9	18,8	1027,4	20,1	19,6	941,3
	18,5	21,9	908,9	18,6	17,4	1144,7
	20	19,9	931,9	17,8	18,9	1101,4
	19,4	21,1	904,4	18,7	17,9	1107,5
300	24,4	22,8	1098,9	20,3	22,4	1220,5
	23,1	22,3	1079,6	20,9	22,5	1181,4
	20,6	22,2	1214,8	20,8	23,2	1149,4
	23,5	21,5	1098,9	20,9	24,4	1084,4
	21,8	20,2	1261,5	21,6	22,2	1165,3
500	31,9	34,8	833,6	31,5	32	919,8
	32,8	33,9	833,6	30,3	31,9	958,6
	31,9	34,8	833,6	30,3	30,8	993,5
	32,6	33,2	856,6	31,4	32	922,7
	32	34,6	836,2	31,6	32,4	905,5
1000	49,4	52,8	710,2	42,9	45,5	949,2
	48,9	52	728,6	42,8	44	984,5
	48,7	50,8	749,2	40,7	42,7	1066,4
	49,8	52,4	710,2	44,8	45,2	915,8
	44,9	48	859,5	45,1	44,3	928,1

Partiendo de los resultados de dureza obtenidos en la tabla anterior, se construyeron los siguientes gráficos:

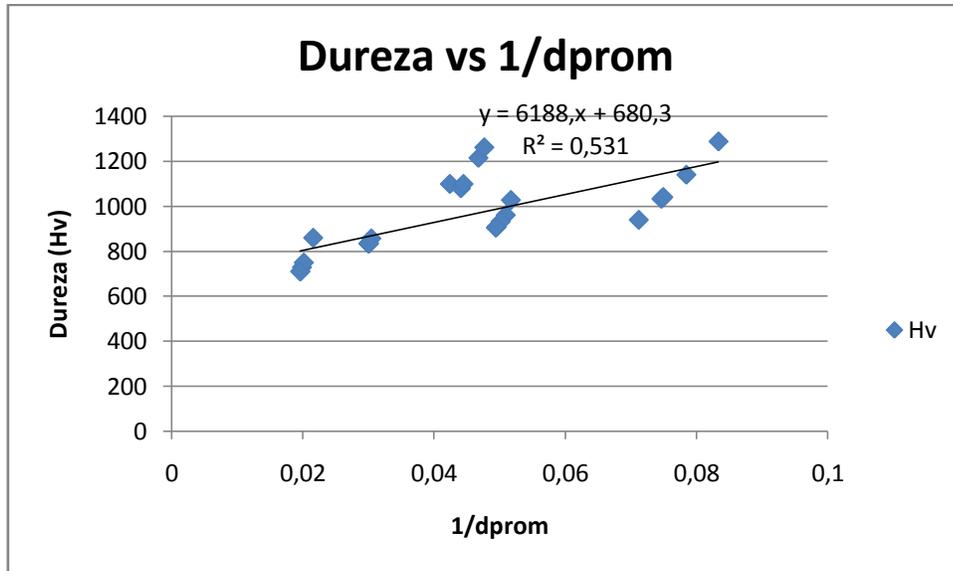


Figura 4. 16: Dureza Vickers vs inversa de la diagonal promedio para probetas sin nanotubos de carbono.

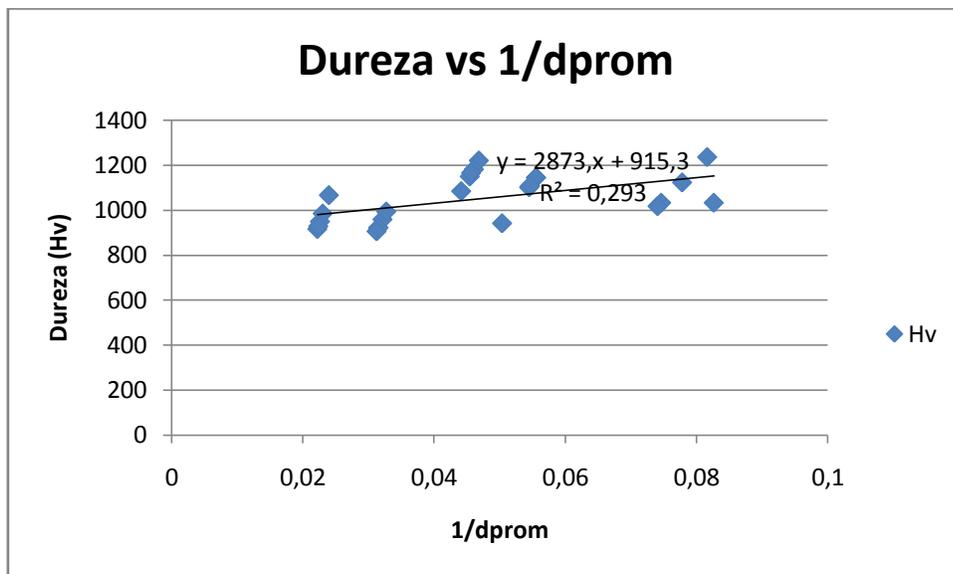


Figura 4. 17: Dureza Vickers vs inversa de la diagonal promedio para probetas reforzadas con nanotubos de carbono.

En estas figura 4.16 y 4.17 se muestran los valores de dureza con respecto al inverso de la diagonal promedio, donde se trazó una curva de tendencia lineal en la se encontró el punto de intersección con el eje de la ordenada, para obtener el valor de la dureza absoluta (Thomas 1987), la ecuación siguientes muestran la expresión algebraica de la recta de mejor tendencia, la ecuación 4.2 corresponde a las probetas sin nanotubos de carbono y la ecuación 4.3 para las probetas con nanotubos de carbono.

$$Hv = 6188,7 \left(\frac{1}{d} \right) + 680,3$$

Ecuación 4.2

$$Hv = 2873,4 \left(\frac{1}{d} \right) + 915,38$$

Ecuación 4.3

Se puede apreciar que el valor absoluto de dureza para el WC-12%Co es de 680,3Hv (6,67GPa) con una desviación estándar de 168Hv y para el WC-12%Co+NTC es de 915,38Hv (7,05GPa) y una desviación estándar de 133Hv. Las muestras con nanotubos de carbono presentaron una mayor dureza con respecto a las muestras sin los nanotubos.

De acuerdo a los resultados obtenidos se evidencia un aumento de 25,68% en la dureza de las muestras reforzadas con nanotubos con respecto a las muestras sin nanotubos. Esto se debe a que al reforzar las muestras con nanotubos de carbono, estos producen uniones más fuertes entre las partículas de WC produciendo un aumento de la dureza.

Este nivel de dispersión de datos se debe probablemente a que al momento de realizar los ensayos, se indenta de manera aleatoria en zonas duras y blandas del recubrimiento, dichas zonas son producto de su naturaleza bifásica, donde cada fase posee propiedades mecánicas distintas, en este caso, la dureza, debido a que se

pueden encontrar zonas duras ricas en WC como zonas blandas en las cuales se refleja un aumento en el contenido de Co.

4.3 Módulo de Elasticidad

Para la medida el módulo de elasticidad de los recubrimientos, primero se realizó la preparación metalográfica de la sección transversal. Luego las muestras fueron indentadas en la sección transversal de la capa superior con un indentador Knoop, en el cual se obtuvieron aproximadamente 15 huellas de cada tipo de recubrimiento. Todas las indentaciones Knoop fueron realizadas de tal manera que la diagonal mayor de la huella quedara paralela a la intercara sustrato- recubrimiento. Las huellas obtenidas fueron observadas mediante microscopia óptica determinando la longitud de la diagonal mayor y menor.

El módulo de elasticidad de cada tipo de recubrimiento fue calculado mediante la ecuación de *Marshall et al*, con las longitudes de las diagonales mayor y menor de las indentaciones Knoop que fueron realizadas a una carga de 100g durante 60s. La Ecuación de *Marshall et al* utilizada para hallar el módulo de elasticidad fue la siguiente:

$$E = \frac{-\alpha * H}{\left(\frac{b'}{a'} - \frac{b}{a}\right)}$$

Ecuación 4.2

Donde E, es el módulo de elasticidad o Young (GPa), H es la dureza Vickers (GPa), α es una constante (0,45), a' es la diagonal mayor producida por la indentación Knoop, b' es la diagonal menor producida por la indentación y, a y b son constantes geométricas del indentador $\left(\frac{1}{7,11}\right)$.

La dureza Vickers promedio utilizada para calcular el módulo de elasticidad fue aplicando la siguiente ecuación:

$$Hv = 1,854 \frac{P}{d^2}$$

Ecuación 4.3

Donde P es la carga en kilogramos fuerza y d es el promedio de la huella de la indentación en micras.

Es importante tener en cuenta que esta ecuación fue desarrollada para materiales isotrópicos y homogéneos. Sin embargo, a pesar del comportamiento anisotrópico de los recubrimientos aplicados por proyección térmica, la técnica de microindentación Knoop ha sido utilizada en varios trabajos para determinar el módulo de elasticidad.

Tabla 4. 7: Valores de módulo de elasticidad, de la diagonal mayor y menor de la indentación realizada para determinar dureza Knoop de recubrimientos de WC-12%Co y WC-12%Co + NTC

WC-12%Co			WC-12%Co +NTC		
Diagonal Mayor (a')	Diagonal Menor (b')	Módulo de Elasticidad (GPa)	Diagonal Mayor (a')	Diagonal Menor (b')	Módulo de Elasticidad (GPa)
134,90	17,20	252,30	137,50	17,90	408,53
124,50	15,60	216,12	121,70	15,80	395,15
139,00	15,80	122,94	122,80	16,40	602,45
141,60	16,90	155,73	129,10	16,00	255,82
133,80	16,60	200,02	128,00	16,20	303,55
127,20	16,00	223,17	140,00	18,20	401,55
145,00	18,50	253,93	143,90	18,70	399,73
133,10	15,30	129,07	135,30	18,10	622,30
147,00	18,20	196,97	129,80	16,00	245,98
134,40	17,10	247,23	146,10	17,60	211,84
128,20	14,60	123,93	139,50	18,10	392,31
144,30	18,60	282,29	140,60	18,20	381,66
138,20	16,60	161,54	136,60	17,90	445,00
139,50	17,40	208,38	129,40	14,80	162,73
140,90	17,10	171,98	138,00	18,30	531,87
Promedio		196,37	Promedio		384,03
Desviación Estándar		50,92	Desviación Estándar		134,16

En la tabla 4.7 muestra los valores de módulo de elasticidad obtenidos para el WC-12%Co, donde se observa un valor promedio de 196GPa, el cual se encuentra dentro del rango de valores encontrados en la literatura para recubrimientos termorociados el cual varía entre 150-300GPa. Se encontró un valor máximo del módulo de elasticidad de 282GPa y un valor mínimo de 122Gpa con una desviación

estándar de 50GPa. Para el WC-12%Co + NTC, se observa un valor promedio de 384GPa, el cual representa un aumento de 95% con respecto al WC-12%Co. Además comparando con la literatura especializada el módulo de elasticidad se encuentra un 5% por encima del rango de valores para recubrimientos termorociados. Se encontró un valor máximo del módulo de elasticidad de 622GPa y un valor mínimo de 162Gpa con una desviación estándar de 134GPa.

4.4 Esfuerzo de Fluencia aparente

En el estudio del esfuerzo de fluencia, la metodología planteada en los capítulos anteriores fue aplicada en su totalidad. El objetivo de las indentaciones esféricas, era el de encontrar la carga máxima que no genera huella residual en la superficie del recubrimiento. A diferencia de las otras propiedades analizadas anteriormente, el estudio no se hizo en la sección transversal de las probetas, ya que el espesor con que se contaba no era suficiente para realizar indentaciones esféricas, por las dimensiones del indentador y por las cargas utilizadas. El cálculo de esta propiedad está asociado intrínsecamente a propiedades ya obtenidas en este trabajo, las cuales son la dureza y el modulo elástico del sólido.

Para poder determinar la carga, a la cual se genera huella residual (evidencia de deformación plástica), no fue suficiente el uso de un microscopio óptico, ante esto se recurrió a utilizar un interferómetro de luz blanca para poder detallar con mayor exactitud la presencia de huellas en el sustrato a través de una imagen electrónica de la superficie.

En la figura 4.18 se ve una sección de la superficie analizada para la muestra de WC-12%Co, en búsqueda de una huella residual con 1Kgf de carga, y en la figura 4.19 se aprecia esta misma superficie en 3D. Cabe destacar que a esta carga no se encontraron huellas residuales.

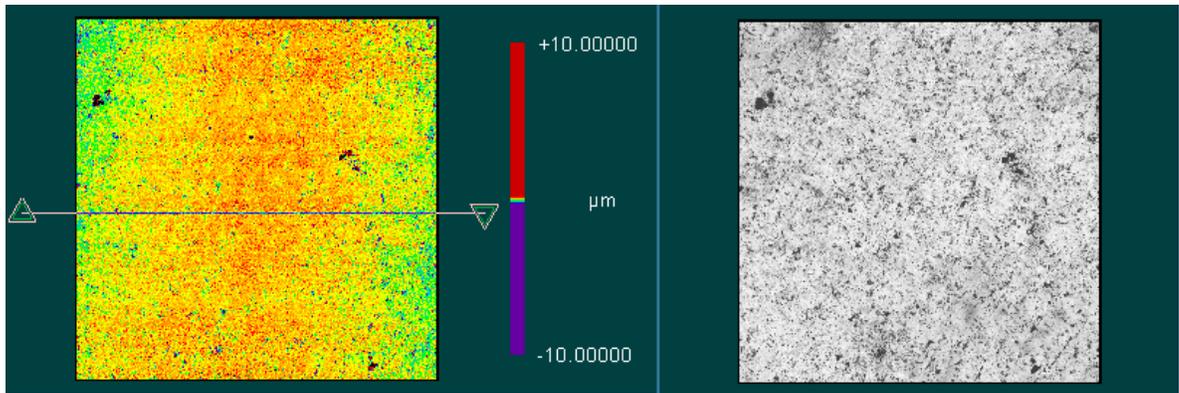


Figura 4. 18: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 1Kgf con aumento de 5x.

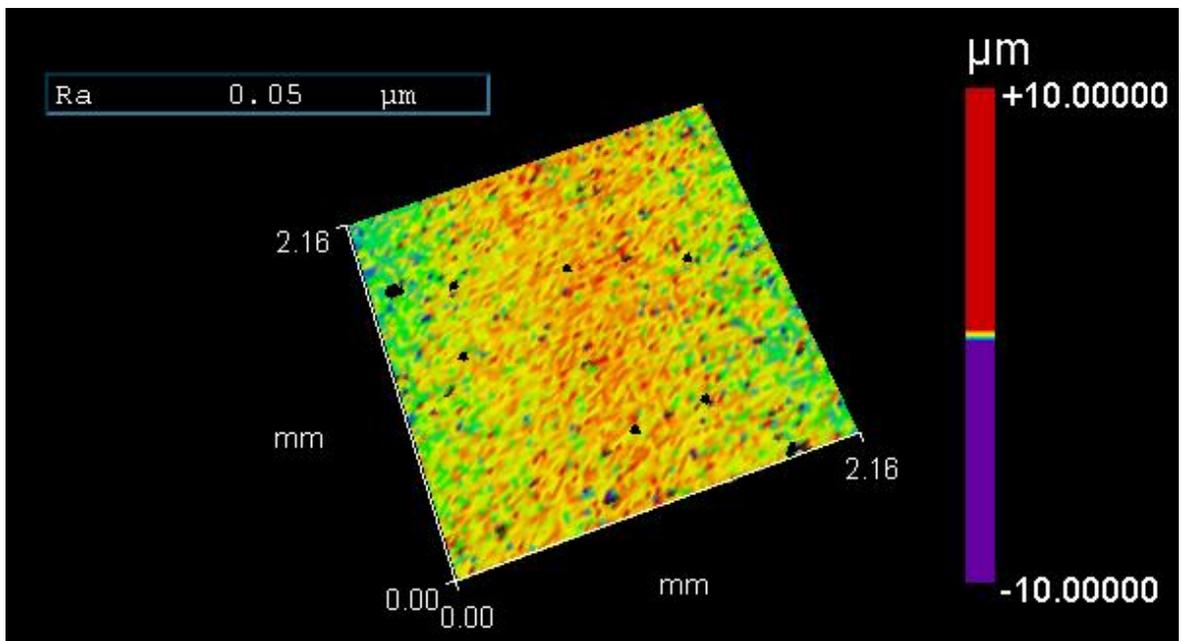


Figura 4. 19: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 1Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.

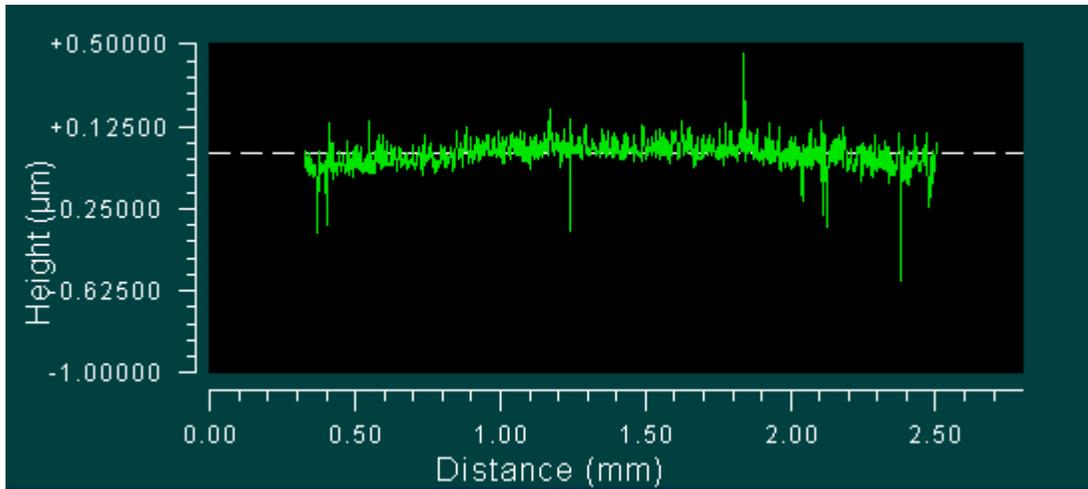


Figura 4. 20: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 1Kgf.

En la búsqueda de huella a la carga 3Kgf si se encontró huellas residuales como se ve en las figuras 4.21 y 4.22, en la gráfica mostrada en la figura 4.23 se indica el perfil de profundidad de la superficie analizada, donde se puede ver la forma semicircular que genera la huella entre todos los picos de porosidad que hay en su alrededor.

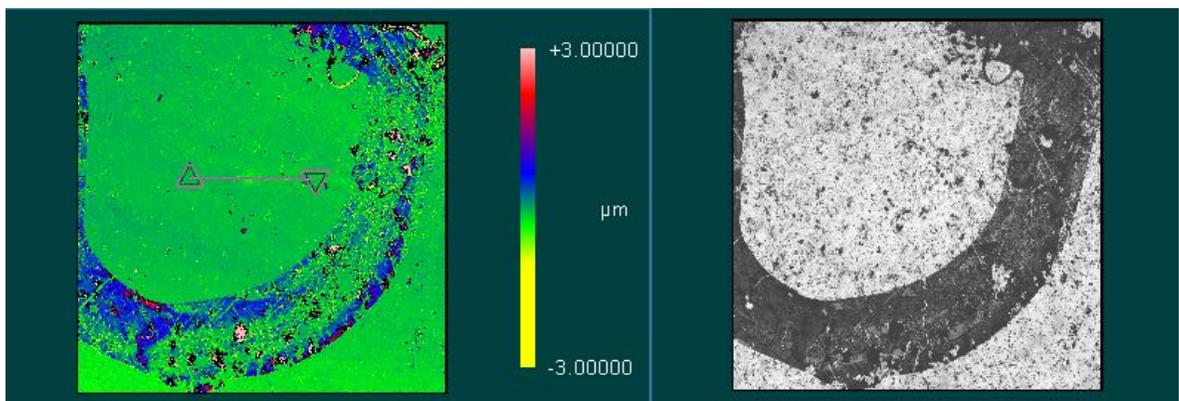


Figura 4. 21: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 3Kgf con un aumento de 5x.

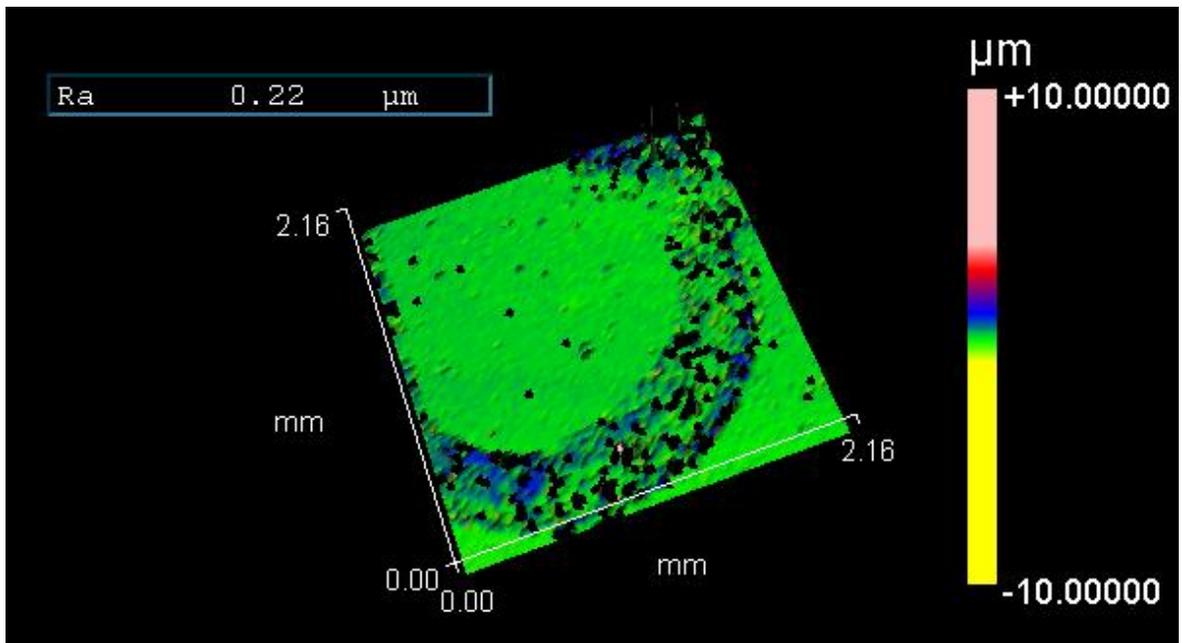


Figura 4. 22: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 3Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.

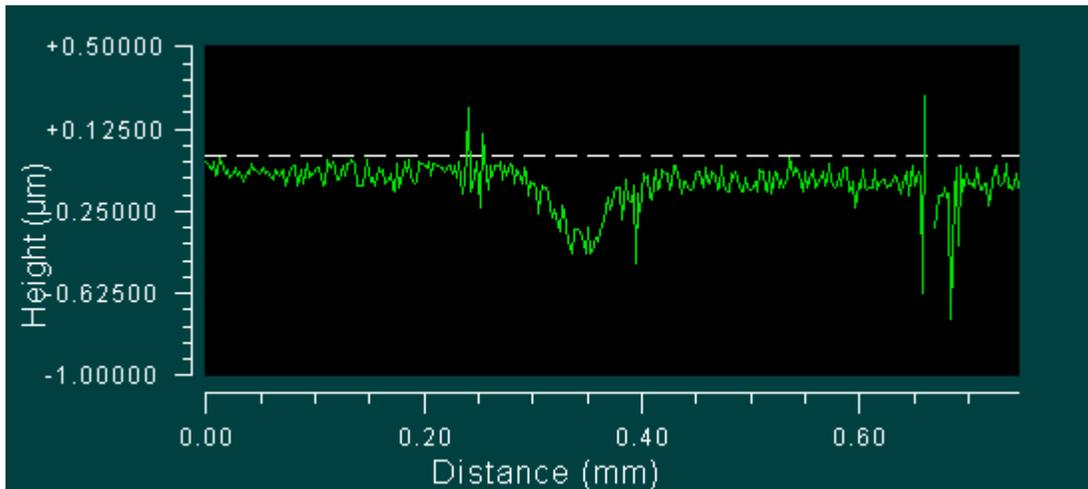


Figura 4. 23: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 3Kgf.

Para ilustrar tanto la forma y el perfil de profundidad de la huella residual, en las figuras 4.24, 4.25 y 4.26, se muestran las imágenes generadas por el análisis de la huella a una carga de 30Kgf.

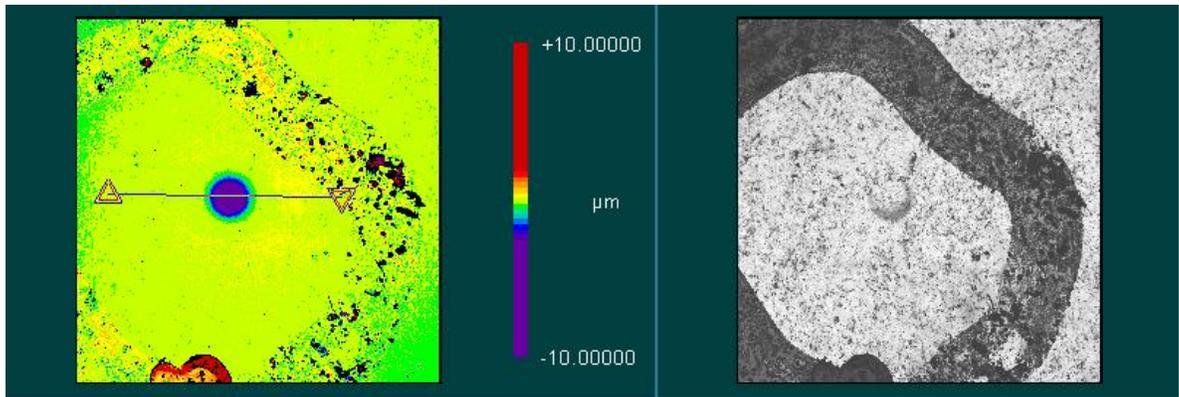


Figura 4. 24: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 30Kgf con aumento de 5x.

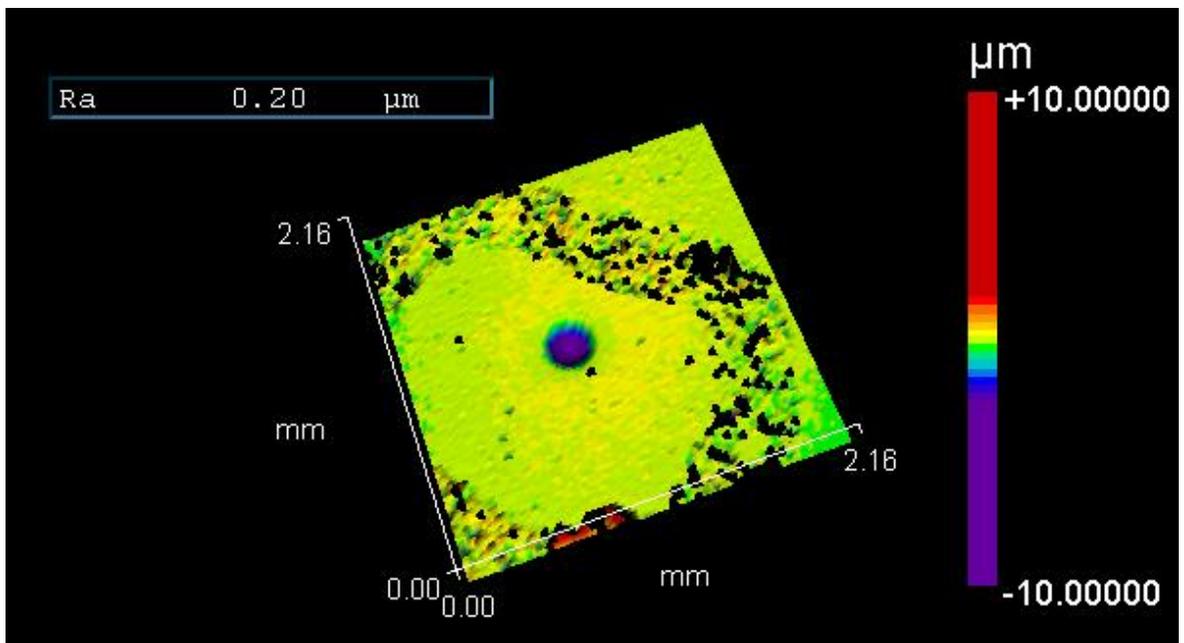


Figura 4. 25: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 30Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.

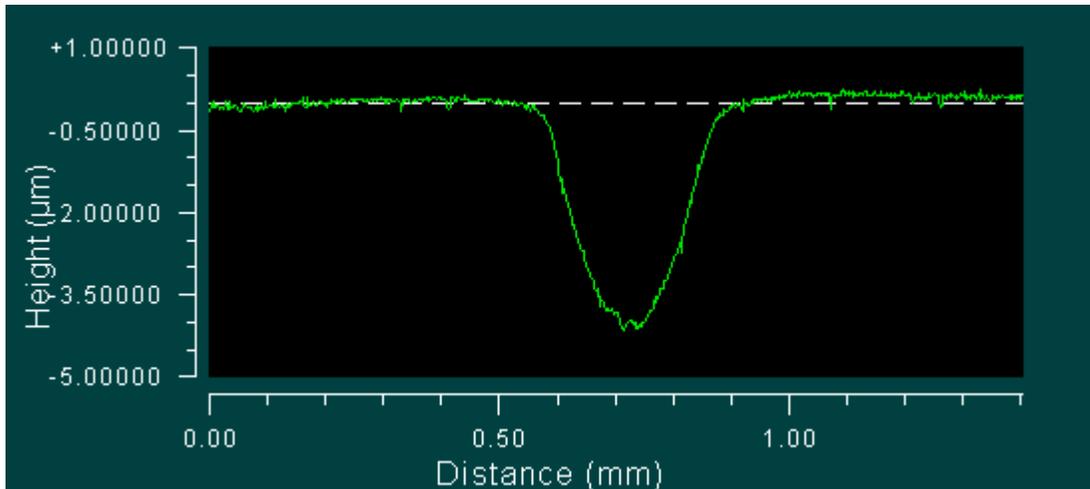


Figura 4. 26: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 30Kgf.

En la figura 4.27 se ve una sección de la superficie analizada para la muestra de WC-12%Co + NTC, en búsqueda de una huella residual con 3Kgf de carga, y en la figura 4.28 se aprecia esta misma superficie en 3D. Cabe destacar que a esta carga no se encontraron huellas residuales.

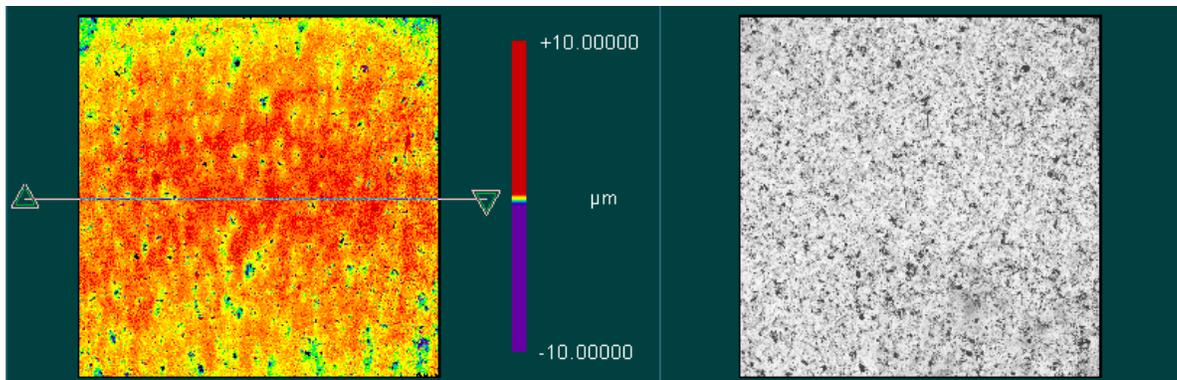


Figura 4. 27: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 3Kgf con aumento de 5x.

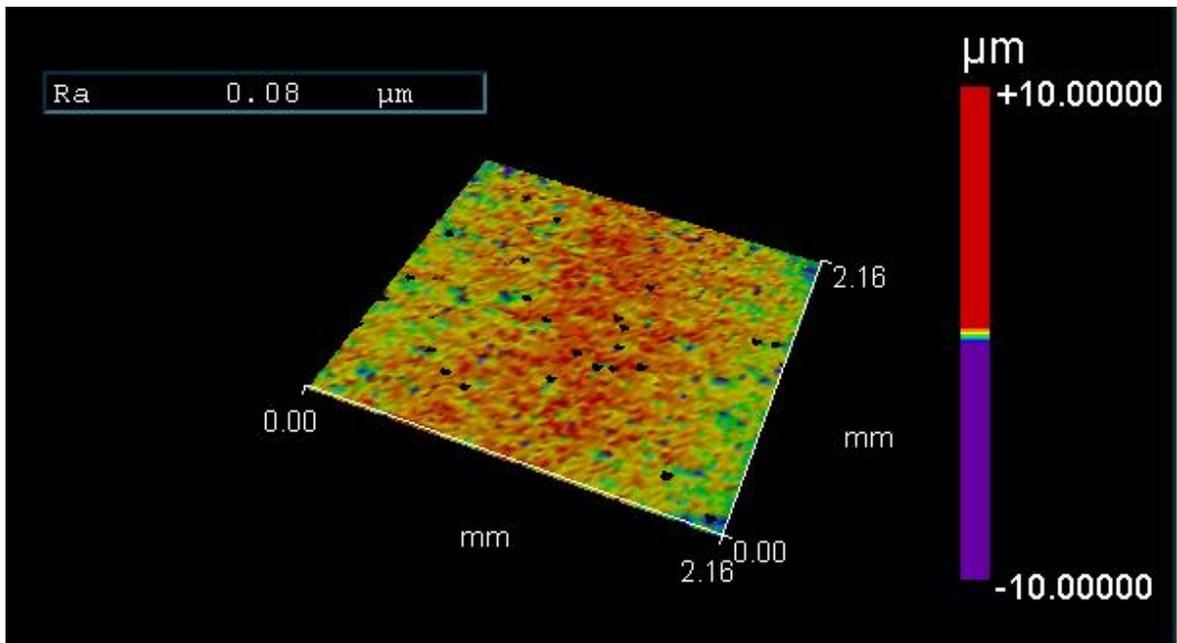


Figura 4. 28: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 3Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.

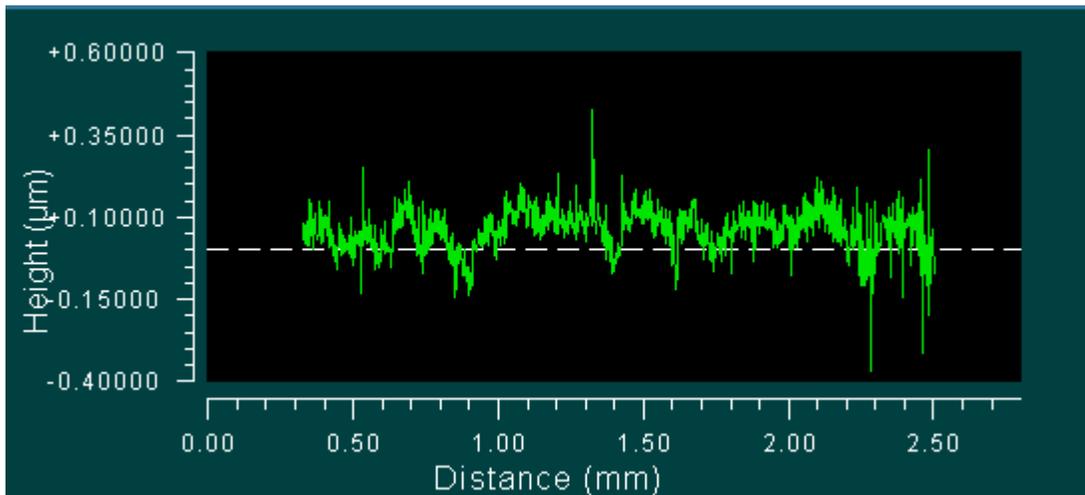


Figura 4. 29: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 3Kgf.

En la búsqueda de huella a la carga 5Kgf si se encontró huellas residuales como se ve en la figura 4.30 y 4.31, en la gráfica mostrada en la figura 4.32 se indica el perfil de profundidad de la superficie analizada, donde se puede ver la forma semicircular que genera la huella entre todos los picos de porosidad que hay en su alrededor.

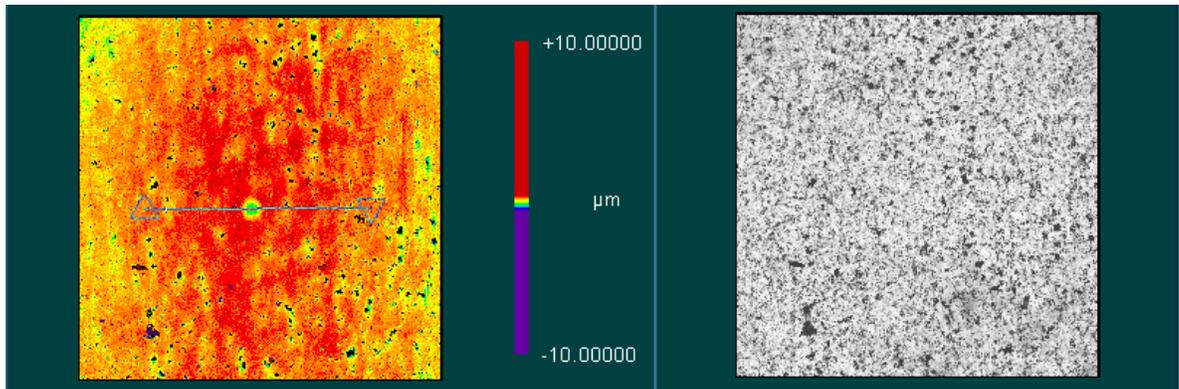


Figura 4. 30: Imágenes generadas por interferometría de luz blanca con carga de 5Kgf con aumento de 5x.

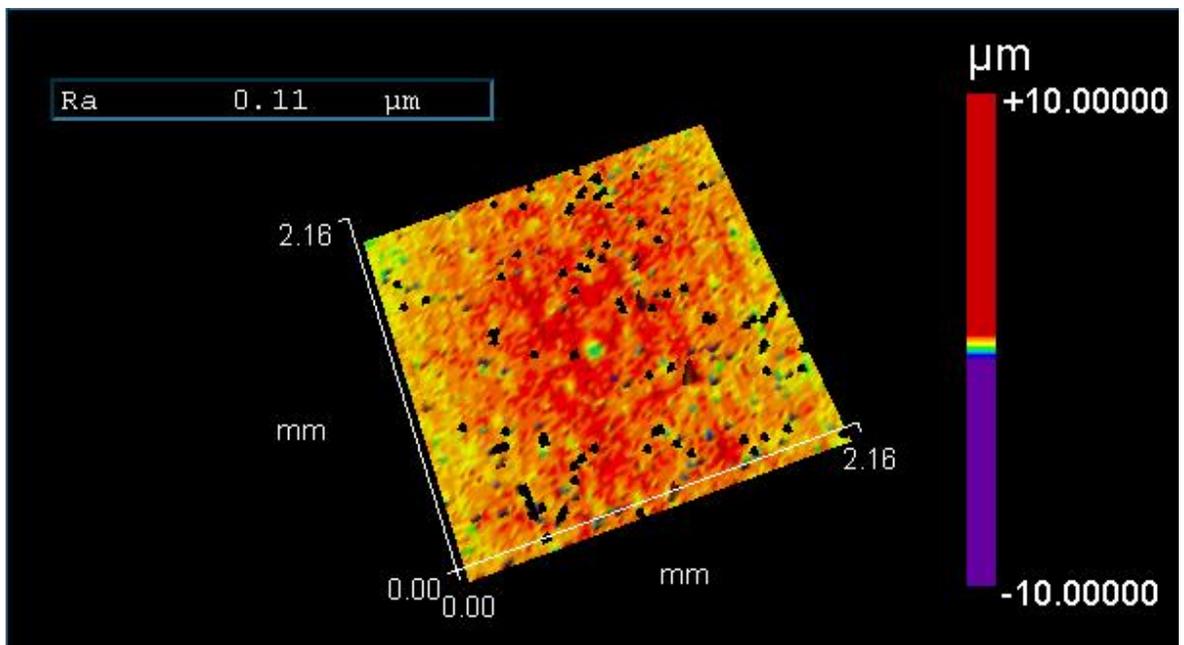


Figura 4. 31: Modelo 3D de una sección de la probeta indentada, con carga de 5Kgf analizada por el interferómetro de luz blanca.

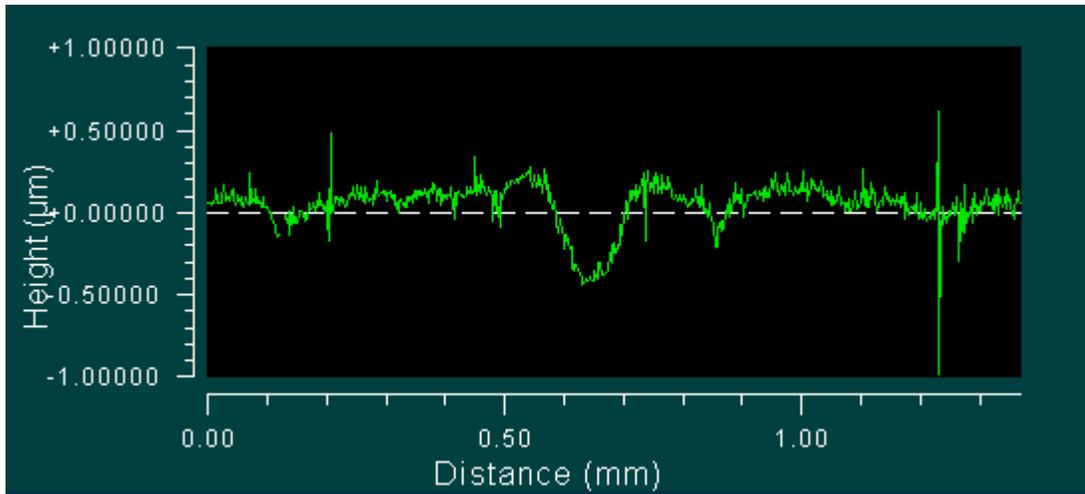


Figura 4. 32: Perfil de profundidad de la superficie de la probeta indentada con una carga de 5Kgf.

Al observar el barrido de cargas en las imágenes resultantes del estudio de interferometría encontramos que existen huellas residuales a partir de 3Kg para las muestra de WC-12%Co y a partir de 5Kg en las muestras de WC-12%Co + NTC. Entonces para efectos de nuestro estudio la carga “F”, con la que calcularemos los esfuerzos cortantes en el sólido, será 1Kg (9,81N) para las muestras de WC-12%Co y de 3Kg (29,43N) para las muestras de WC-12%Co + NTC, la cuales son las cargas máximas que no generan huella residual. Una vez sabido este dato, muy importante para nuestro cálculo de esfuerzo de fluencia, se determinaron los valores de los esfuerzos principales, que definen el estado de esfuerzo, a lo largo de la profundidad del solido estudiado para esta carga.

Con la carga ya seleccionada y el módulo de elasticidad, podemos determinar el radio de contacto teórico “a” para la muestra de WC-12%Co, dado por las ecuaciones planteadas por Hertz, el cual es aproximadamente 34µm. En la figura 4.33 y la tabla 4.8 están representados los esfuerzos de Von Mises, para las probetas sin nanotubos de carbono, resultantes de los esfuerzos principales generados. Se encontró que el esfuerzo de fluencia máximo (esfuerzo de von mises), tiene su máximo valor a una profundidad de 15µm lo cual representa 0,47a y tiene un valor de 2658MPa para la probeta de WC-12%Co

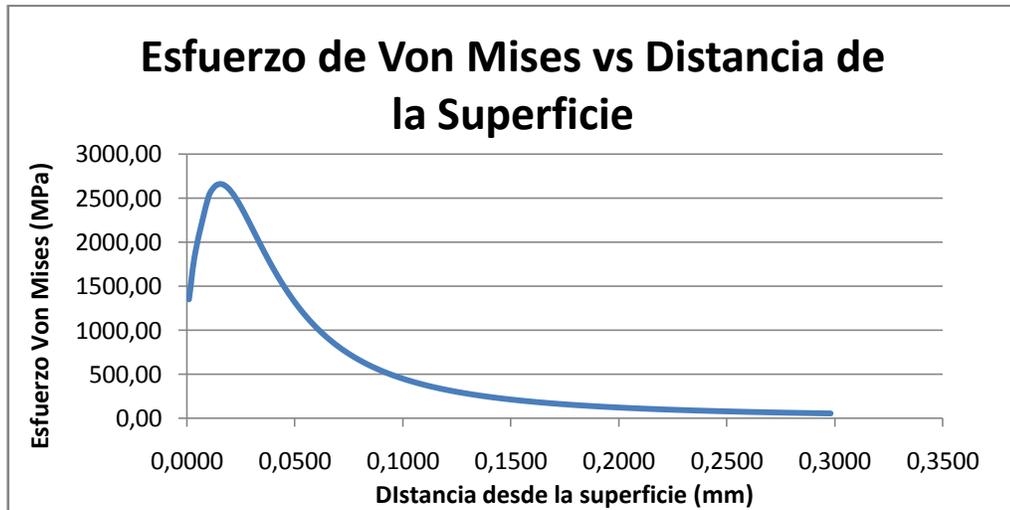


Figura 4. 33: Esfuerzo de Von Mises versus la distancia desde la superficie en la muestra WC-12%Co.

Tabla 4. 8: Distribución de los esfuerzos principales y el esfuerzo de Von Mises a lo largo de la profundidad bajo la superficie de la indentación de la muestra de WC-12%Co.

z	ζ_a	$\sigma_x=\sigma_y$	σ_z	τ_{max}	$Y = \sigma_{vm}$
0,0010	0,03	-2689,81	-4040,44	675,31	1350,63
0,0040	0,12	-2095,82	-3988,78	946,48	1892,96
0,0100	0,29	-1208,93	-3722,24	1256,66	2513,31
0,0130	0,38	-895,88	-3528,56	1316,34	2632,68
0,0160	0,47	-653,02	-3311,32	1329,15	2658,29
0,0190	0,56	-467,52	-3082,28	1307,38	2614,76
0,0220	0,65	-327,64	-2851,26	1261,81	2523,62
0,0250	0,73	-223,26	-2625,67	1201,21	2402,41
0,0280	0,82	-146,03	-2410,59	1132,28	2264,56
0,0310	0,91	-89,32	-2209,15	1059,92	2119,83
0,0340	1,00	-47,96	-2022,91	987,47	1974,95
0,0370	1,09	-18,03	-1852,34	917,16	1834,31
0,0400	1,18	3,45	-1697,14	850,29	1700,59
0,0430	1,26	18,68	-1556,56	787,62	1575,24
0,0460	1,35	29,31	-1429,59	729,45	1458,90
0,0490	1,44	36,56	-1315,08	675,82	1351,64
0,0520	1,53	41,32	-1211,88	626,60	1253,20

. En el caso de la muestra de WC-12%Co + NTC con un módulo de elasticidad de 316GPa, el resultado aproximado del radio de contacto “a” de 48,1 μ m. En la figura 4.34 y la tabla 4.9 encontramos representado el esfuerzo de Von Mises, y allí se puede ver que el máximo esfuerzo se encuentra a 22 μ m de profundidad dando como resultado un esfuerzo de fluencia de 3987MPa aproximadamente.

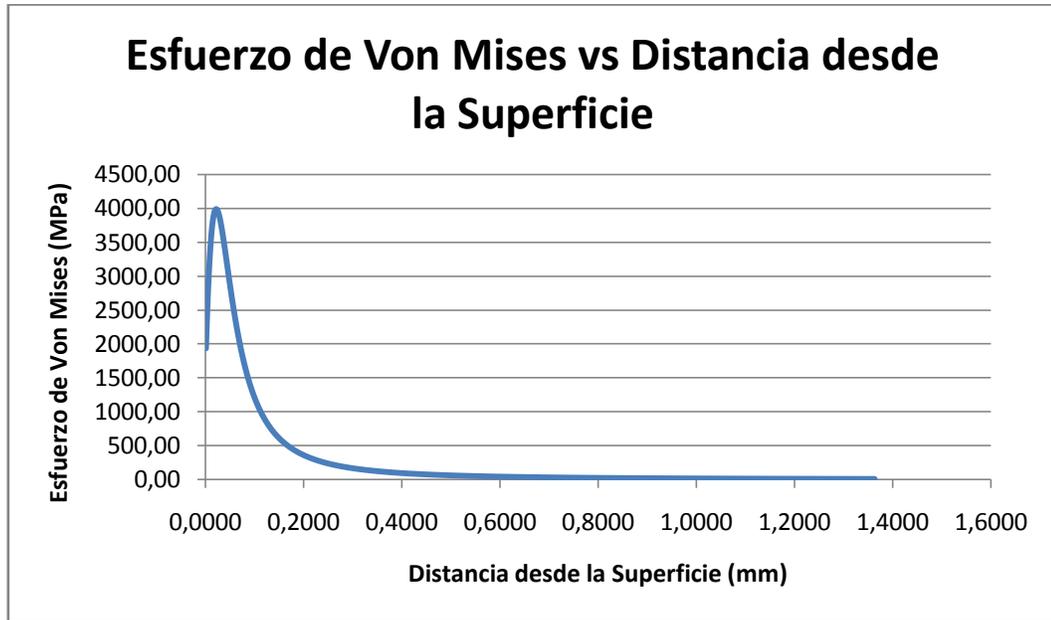


Figura 4. 34: Esfuerzo de Von Mises versus la distancia desde la superficie en la muestra WC-12%Co reforzados con nanotubos de carbono.

Tabla 4. 9: Distribución de los esfuerzos principales y el esfuerzo de Von Mises a lo largo de la profundidad bajo la superficie de la indentación de la muestra WC-12%Co + NTC.

z	ζ_a	$\sigma_x=\sigma_y$	σ_z	τ_{max}	$Y = \sigma_{vm}$
0,0010	0,02	-4128,68	-6060,82	966,07	1932,14
0,0040	0,08	-3471,50	-6021,82	1275,16	2550,32
0,0070	0,15	-2893,50	-5937,76	1522,13	3044,26
0,0100	0,21	-2391,27	-5812,37	1710,55	3421,10
0,0130	0,27	-1959,87	-5650,93	1845,53	3691,06
0,0160	0,33	-1593,26	-5459,71	1933,22	3866,45
0,0190	0,39	-1284,78	-5245,49	1980,36	3960,72
0,0220	0,46	-1027,46	-5014,99	1993,76	3987,53
0,0250	0,52	-814,50	-4774,49	1979,99	3959,99
0,0280	0,58	-639,43	-4529,53	1945,05	3890,10
0,0310	0,64	-496,36	-4284,81	1894,23	3788,45
0,0340	0,71	-380,02	-4044,10	1832,04	3664,08
0,0370	0,77	-285,84	-3810,28	1762,22	3524,44
0,0400	0,83	-209,90	-3585,47	1687,78	3375,57
0,0430	0,89	-148,88	-3371,07	1611,09	3222,18
0,0460	0,96	-100,03	-3167,94	1533,96	3067,91
0,0490	1,02	-61,05	-2976,50	1457,72	2915,45
0,0520	1,08	-30,08	-2796,81	1383,37	2766,73

Cabe destacar que siempre y cuando el esfuerzo generado, en las zonas locales del sustrato, no sobrepase el valor de resistencia a la fluencia del material local, la deformación plástica que podría presentarse en esa zona, no influirá en la huella residual que podría generarse. Sabiendo esto y evaluando, a la profundidad del sustrato, los esfuerzos generados no sobrepasen estos límites con las cargas utilizadas, por ende, se descarta que se hubiera presentado influencia del sustrato.

El valor del esfuerzo de fluencia aparente de la muestra de WC-12%Co es de 2658MPa y para la muestra de WC-12%Co + NTC es de 3987MPa, lo que supone un aumento de 50% con respecto a las muestras de WC-12%Co reforzados con nanotubos. En un análisis más profundo de lo encontrado en estos valores, se podría decir que las ecuaciones en las que se basa este método, consideran sólidos continuos por lo que haría falta un factor de corrección al considerar las discontinuidades. Enfocándonos en el efecto de los nanotubos de carbono, la tendencia que se observo es la de un aumento del esfuerzo de fluencia lo cual, se podría atribuir a la disminución de la porosidad debido a enlaces más fuertes entre las partículas de carburo de tungsteno, que a la vez representa una disminución de los concentradores de esfuerzo en el sólido, traduciéndose en un mejor comportamiento elástico, como también indico en su investigación *Zhou et al 2006*.

4.5 Tenacidad de Fractura

La técnica de microindentación Vickers fue usada para obtener la tenacidad de fractura de los recubrimientos. La indentación fue realizada en la sección transversal de cada recubrimiento en la región central de la capa superior (capa de interés) para minimizar los efectos de la intercara. A cada recubrimiento se le realizaron indentaciones con cargas preliminares de 1, 2, 3, 5, 10 y 20Kg durante 60s para determinar la carga mínima necesaria para que el recubrimiento, en el momento de la descarga, produzca grietas del tipo mediana radial en los vértices de la huella dejada por el indentador. Una vez determinada esta carga se realizaron 10 indentaciones Vickers de tal forma que una de sus diagonales quedara paralela a la intercara sustrato-recubrimiento. Las grietas producidas por la indentación, se propagan entre las laminillas (conocidas como grietas interlaminares) del recubrimiento, por lo que la propagación de las fisuras se da preferencialmente en la dirección paralela a la intercara sustrato-recubrimiento en forma interlamelar (figura 4.35).

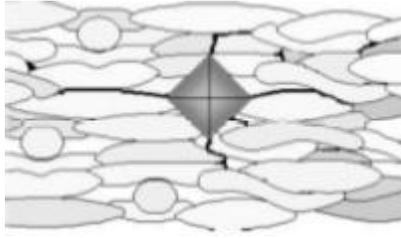


Figura 4. 35: Esquema de la formación de las grietas a través de las laminillas (splats) de un recubrimiento aplicado por proyección térmica, después de una indentación Vickers.

Para el cálculo de la tenacidad a la fractura aparente (K_{IC}), se utilizó el módulo de elasticidad (E) y la dureza Vickers (Hv) hallada anteriormente y la longitud de la grieta medida desde el centro de la indentación (c) y se usaron los modelos sugeridos por *Lawn, Evans y Marshall et al 1980* (Ecuación 4.4) y *Antis et al 1981* (Ecuación 4.5), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$K_{IC} = 0,0752 \frac{P}{C^{3/2}}$$

Ecuación 4.4

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} \frac{P}{C^{3/2}}$$

Ecuación 4.5

Donde K_{IC} , es la tenacidad a la fractura aparente en ($\text{MPa}\sqrt{\text{m.}}$), P es la carga utilizada para la indentación Vickers en Newton y c es la longitud de la grieta medida desde el centro de la indentación en mm.

Se realizaron 10 indentaciones a cada muestra y se utilizaron las huellas que presentaron grietas laterales, que cumplieran con un criterio geométrico básico el cual establece que la relación de la longitud de la grieta (c) y la longitud de la mitad de la diagonal de la huella (a) debe ser al menos 2,5 veces mayor ($c/a > 2,5$) para tener una correcta estimación de la tenacidad a la fractura.

La tabla 4.10 Muestra los valores de tenacidad a la fractura obtenidos para las muestras de WC-12%Co, así como la longitud de cada una de las grietas que cumplieron con el criterio para grietas de tipo mediana radial, la dureza Vickers y el módulo de elasticidad antes calculados. Se observa que la tenacidad promedio para el método LEM es de $2,58\text{MPa}\sqrt{m}$ y para el método de Antis es $3,08\text{MPa}\sqrt{m}$ para una carga de 20Kgf.

Tabla 4. 10: Tenacidad de fractura para condición WC-12%Co.

Hv(GPa)	C	a	C/a	Cond	TENACIDAD DE FRACTURA (Kc)	
					Lawn, Evans y Marshall (1980)	Antis (1981)
5,49	399,3	130,4	3,06	Cumple	2,02	2,42
6,70	309	114,4	2,70	Cumple	2,69	3,21
5,832	352,5	123,9	2,84	Cumple	2,37	2,83
6,42	310,3	116,3	2,66	Cumple	2,73	3,26
6,25	325,6	118,9	2,73	Cumple	2,57	3,08
6,33	358,4	124,5	2,87	Cumple	2,21	2,65
5,98	308,5	113,2	2,72	Cumple	2,85	3,41
6,024	303,1	119,3	2,54	Cumple	2,92	3,49
6,31	305,9	121,6	2,51	Cumple	2,81	3,36
6,12	326,5	126,3	2,58	Cumple	2,59	3,09
Promedio					2,58	3,08

La tabla 4.11 muestra los valores de tenacidad a la fractura obtenidos para las muestras de WC-12%Co + NTC, así como la longitud de cada una de las grietas que cumplieron con el criterio para grietas de tipo mediana radial, la dureza Vickers y el módulo de elasticidad antes calculados. Se observa que la tenacidad promedio para el método LEM es de $4,1\text{MPa}\sqrt{m}$ y para el método de Antis es $5\text{MPa}\sqrt{m}$ para una carga de 20Kgf.

Tabla 4. 11: Tenacidad de fractura para condición WC-12%Co + NTC.

Hv(GPa)	C	a	C/a	Cond	TENACIDAD DE FRACTURA (Kc)	
					Lawn, Evans y Marshall (1980)	Antis (1981)
6,31	275,8	109,6	2,516	Cumple	4,06	6,01
6,72	259,6	103,6	2,506	Cumple	4,30	5,14
6,51	295,6	114,5	2,582	Cumple	3,60	4,30
7,08	256,8	102,5	2,505	Cumple	4,26	5,09
6,69	263,5	104,3	2,526	Cumple	4,22	5,04
6,85	275,2	106,2	2,591	Cumple	3,90	4,66
6,41	263,3	104,2	2,527	Cumple	4,31	5,15
6,56	269,5	105,6	2,552	Cumple	4,12	4,92
7,01	265,6	105,1	2,527	Cumple	4,07	4,86
6,32	266,6	103,6	2,573	Cumple	4,26	5,09
6,95	270,9	106,3	2,548	Cumple	3,97	4,74
				Promedio	4,10	5,00

Comparando ambas condiciones se puede observar un aumento en un 58,9% utilizando el modelo Lawn-Evans-Marshall y en un 62,3% utilizando el modelo de Antis. También se aprecia que los valores obtenidos para ambas condiciones, por el modelo de Antis son mayores que lo obtenidos por el modelo LEM. Debido a que ambas condiciones tienen el mismo tamaño de partícula, podemos atribuir el aumento de la tenacidad de fractura a la presencia de los nanotubos de Carbono, ya que estos aumentan la fuerza de los enlaces entre las partículas de Carburo de Tungsteno, y ocasiona que la grieta presente mayor dificultad de propagación.

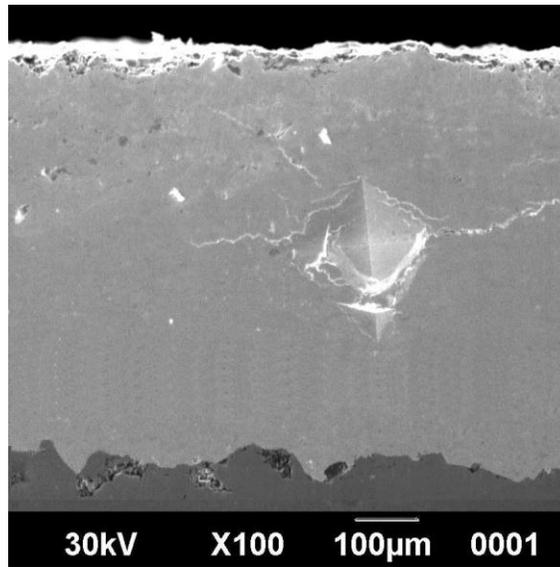


Figura 4. 36: Indentacion Vickers para tenacidad de fractura, WC-12%Co.

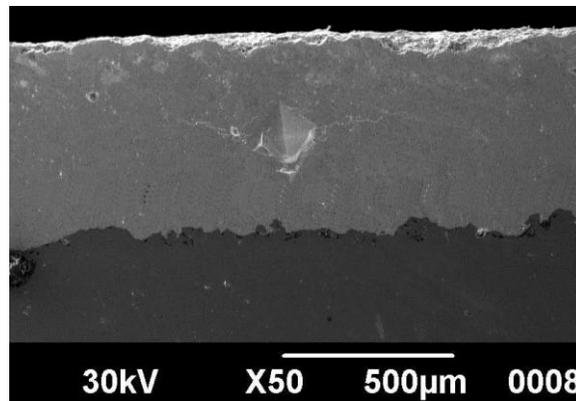


Figura 4. 37: Indentacion Vickers para tenacidad de fractura, WC-12%Co + NTC.

Como se observa en la figura 4.37, existe una disminución de grietas alrededor de la indentación que no son del tipo mediana-radial por lo tanto no proporcionan ninguna información al modelo utilizado. Esta disminución se puede atribuir a la presencia de nanotubos de carbono que dificulta la propagación de grietas. También se puede observar que no se produjo grietas perpendiculares al sustrato-recubrimiento.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, encontrados durante la realización del presente estudio, se generan las siguientes conclusiones:

- La heterogeneidad en la distribución del tamaño de partícula, debido al proceso de molienda, influyó en la calidad del recubrimiento durante el proceso de deposición, que trajo como consecuencia, que la temperatura de deposición no fuese la idónea para llevar al estado pastoso de las partículas de menor tamaño, por lo cual estas fueron fundidas totalmente, lo que podría provocar una mayor descarburación en el sistema.
- La disminución del tamaño de partícula juega un papel importante en esta propiedad debido a que se produce una mayor densificación de los recubrimientos por su interacción en la fase aglomerante.
- Se evidenció un aumento de 25.68% en la dureza de las muestras reforzadas con nanotubos con respecto a las muestras sin nanotubos debido a que al reforzar las muestras con nanotubos de carbono generan uniones más fuertes entre las partículas de WC produciendo un aumento de la dureza.
- Se evidenció un aumento del módulo de elasticidad de la muestra WC-12%Co + NTC debido a que los nanotubos de carbono poseen un alto módulo de elasticidad ocasionando que se mantengan como resortes extremadamente firmes ante cualquier tipo de esfuerzo y de llegarse a deformar drásticamente vuelven a su forma original.

- La tendencia que se observó es un aumento del esfuerzo de fluencia en las muestras de WC-12%Co + NTC en un 50% la cual se podría atribuir a la presencia de los nanotubos de carbono que producen una disminución de la porosidad debido a enlaces más fuertes entre las partículas de carburo de tungsteno, que a la vez representa una disminución de los concentradores de esfuerzo en el sólido, traduciéndose en un mejor comportamiento elástico.
- Comparando ambas condiciones se puede observar un aumento de la tenacidad de fractura para la condición WC-12%Co reforzados con nanotubos de carbono. Debido a que ambas condiciones tienen el mismo tamaño de partícula, podemos atribuir el aumento de la tenacidad de fractura a la presencia de los nanotubos de carbono, ya que estos aumentan la fuerza de los enlaces entre las partículas de carburo de tungsteno, y ocasiona que la grieta presente mayor dificultad de propagación.

RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos y las limitaciones, encontradas durante la realización del presente estudio, se generan las siguientes recomendaciones, a objeto de aportar sugerencias que permitan el desarrollo a futuro de alternativas para mejorar estos depósitos.

- Tratar en lo posible de automatizar el proceso de deposición.
- Los polvos utilizados deberían tener un mayor control de calidad en cuanto a la distribución de tamaños de partículas.
- Realizar un estudio de Difracción de rayos X para identificar las fases presentes y poder cuantificar el valor del índice de descarburización aproximado.
- Comparar estos resultados del módulo de elasticidad con pruebas realizadas utilizando técnica nano indentación instrumentada.
- Tomar en cuenta las grietas generadas en lugares distintos a las esquinas de las huellas que no son incluidas en el modelo de agrietamiento Mediano Radial para estimar su influencia en los valores de tenacidad de fractura.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anstis G., Chantikul P., Lawn B., Marshall D. (1981) Journal American Ceramics Society. Vol 9 pp. 533-543
2. ASTM E 1019-11. (2011) Standard Test Method for determination of carbon, sulfur, nitrogen and oxygen and steel, iron, nickel, and cobalt alloys by various combustion and fusion techniques. Annual Book of ASTM Standard.
3. ASTM E3-01. (1998) Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens.
4. ASTM E 384-11. (2011) Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. Annual Book of ASTM Standard-
5. Cha S., Hong S., Ha G., Kim B. (2001) "Mechanical properties of WC-10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol 19 pp. 397-403
6. Chiaaia B., (2001) "Fracture mechanism induced in a brittle material by a hard cutting indenter", Torino, International Journal of Solids and Structures. Vol 38 pp. 7747-7768
7. Chivavibul P., Wanatabe M., Kuroda S., Kawanita J., Komatsu M, Sato K., Kitamura J. (2010) "Effect of Powder Characteristics on Properties os warm-sprayed WC-Co coating", Journal of Thermal Spray Technology. Vol 19 pp. 81-89.
8. Evans A., Charles E. (1976) "Fracture toughness determinations by indentation". Journal American Society. Vol 59 pp 371-372.

9. García. C. F., Cuetos M. J. (2001) “Recubrimientos de proyección por plasma” pp. 25-59.
10. Gonzáles. H. A. (2008) “Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno” pp. 29-59.
11. Haller M., Engineer Staff., (1992) “Cemented Carbides: Techniques and Microstructures”, ASM Handbook, Vol 9 pp. 513.
12. Hernandez C. (2012). Efecto del tiempo de mezclado sobre la tenacidad de fractura por indentación de recubrimientos de WC-12Co reforzados con 0,35% en peso de nanotubos de carbono obtenidos mediante proyección térmica de alta velocidad. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela.
13. Karpiola K., (2004). “High temperature oxidation of metal, alloy and cermet powder in HVOF spraying process”. Helsinki University of Technology Publication in Materials Science and Metallurgy
14. Kear B., Skandan G., Sadangi K. (2001) “Factors Controlling decarburization in HVOF sprayed Nano-WC/Co Hardcoating”, Scripta Materiala. Vol 44 pp. 1703-1707.
15. Kuser B., Novinski E., (1992) “Thermal Spray Coating”. Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM Handbook. Vol 18 pp. 1686.
16. La Barbera, J. G. (2008). Comportamiento a la Fatiga del Acero SAE 1045 recubierto con Colmonoy 88 depositado por Termorrociado HVOF: Efecto de la Distancia de Rociado. Trabajo de Tesis Doctoral. Caracas: Tesis de Doctorado. Universidad Central de Venezuela

17. Lawn B., Swain M. (1975) "Microfracture beneath point indentations in the brittle solids". *Journal Of Materials Science*. Vol 10. pp. 113.
18. Lima R. S., Kruger S. E., Lamouche G., Marple B. R. (2005) Elastic Modulus Measurements Via Laser-Ultrasonic and Knoop Indentation Techniques in Thermally Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, No 1 pp. 52-60.
19. Ma R., Wu J., Wi B., Liang J., Wu D. (1988) "Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramics". *Journal of Materials Science*. Vol 33 pp. 5243-5246.
20. Marshall, D. B., Tatsuo, N., Evans, A. G. (1982) "A simple method for determining elastic-modul-to-hardness ratio using Knoop Indentation measurements. *Journal of the American Ceramic Society*
21. Niihara K., Morena R., Hasselman D. (1983) "Fracture Mechanics of Ceramics". Vol 5 pp. 97-105.
22. Poole C., Owens F. (2003). "Introduction to nanotechnology". Editorial Wiley
23. Rocha E., Díaz S. (2008) "Determinación de la tenacidad de fractura mediante indentación Vickers". *Ingenierías* Vol 11 No 39. Pp. 52-58.
24. Santana Y. (2008). Estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales a base de carburo de tungsteno. Trabajo de Tesis Doctoral. Caracas: Tesis de Doctorado. Universidad Central de Venezuela
25. Shi X., Yang H., Wang S., Shao G., Duan X (2008) "Fabrication and properties of WC-10Co cemented carbide reinforced by multi-walled carbon nanotubes", Elsevier. Vol 486 pp. 489-495.

26. Shigley, J. E., Mischke, C.R. y Budynas, R.G. (2004) "Mechanical Engineering Design". 7th edition. McGraw-Hill.
27. Shetty D., Wright I., Mincer P., Clauer A. (1985) Journal of Materials Science. Vol 20 pp. 1873-1882.
28. Singh V., Díaz R., Balani K., Agarwal A., Seal S. (2009) "Chromium carbide-CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties". Sciencedirect. Vol 57 pp. 335-344.
29. Spiegler R., Schumauder S. Sigl L. (1990) "Fracture Toughness Evaluation of WC-Co Alloys by Indentation Testing", Journal of hard materials, Vol 1.
30. Stewart D. A., Shipway P. H., McCartney D. G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coating: Comparison between nanocomposite and conventional starting powders. Acta Materialia. Vol. 48, 200, pp. 1593-1604.
31. Watanabe M., Owada A., Kuroda S., Gotoh Y., (2006) "Effect of WC size on interface fracture toughness of WC-Co HVOF sprayed coating". Ibaraki, Surface and Coating Technology. Vol 201 pp. 619-627.
32. Woodman R., Klotz D., Dowding R. (2005) "Evaluation of a dry ball-milling technique as metal for mixing boron carbide and carbon nanotube powders". Ceramics International. Vol 31 pp. 765-768
33. Zhang F. Shen J., Sun J. "Processing and properties of carbon nanotubes nano WC-Co composites". Materials Science and Engineering. Vol 381 pp. 86-91.
34. Zhou J., Li Y., Zhu R., Zhang Z. (2004) "The grain and porosity dependent elastic moduli and yield strength of nanocrystalline ceramic" Materials Science and Engineering (2006) pp 445-446, 717-724.