Estudio por emisión acústica del comportamiento a flexión de recubrimientos WC-Co obtenidos por plasma atmosférico^(·)

F. Segovia*, E. Klyatskina*, V. Bonache*, M. D. Salvador*, E. Sanchez**, V. Cantavella** y C. Bloem***

Resumen

Los recubrimientos de cermet WC-Co proyectados por plasma se utilizan en un amplio rango de aplicaciones industriales, principalmente por su resistencia al desgaste, incluso en medio corrosivo. El objetivo de este trabajo es analizar la respuesta mecánica de los recubrimientos de metal duro mediante ensayos de flexión a 3 y 4 puntos aplicando el método de emisión acústica para determinar las tensiones críticas de fallo. Se ha observado el efecto del nivel de carga soportado en el daño estructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. La emisión acústica ha permitido relacionar el grado de dañado con el nivel de tensiones y, así, entender el mecanismo de fallo de los recubrimientos.

Palabras claves

Recubrimiento por plasma. Nanomateriales. Cermet. Emisión acústica. Fractura.

Acoustic emission study on flexural behaviour of WC-Co coatings obtained by atmospheric plasma spray

Abstract

Plasma sprayed cermet coatings WC-Co are used in a wide range of industrial applications, mainly due to their wear resistance even in corrosive environments. The objective of this work is to analyze mechanical response of hard metal coatings by means of three- and four-points bend tests applying acoustic emission technique to determine failure critical strength. It has been observed the effect of supported charge level in structural damage by means of optical microscopy and scanning electron microscopy. Acoustic emission has allowed us to relate damage level to stresses level and then to understand coatings failure mechanism.

Keywords

Plasma spray coating. Nanomaterials. Cermet. Acoustic emission. Fracture.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de cermet WC-Co se han revelado muy efectivos en componentes y piezas sometidos a severas condiciones de desgaste, producto del magnífico balance entre la alta dureza que proporcionan los carburos y la tenacidad de la matriz de cobalto que actúa de aglomerante, buena adherencia al sustrato base sobre el que se proyectan y baja porosidad^[1]. Las tecnologías más apropiadas para la obtención de estos recubrimientos son la proyección térmica de alta velocidad HVOF y la de plasma, tanto atmosférico como de vacío, debido al alto rendimiento y bajo coste económico^[2 y 3]. En la tecnología de proyección por plasma, se obtiene una elevada

energía por medio de un arco que disocia e ioniza un gas inerte. Así, se forma el estado de plasma que permite velocidades de proyección de 600 m/s y temperaturas de 10⁴ K. En esas condiciones, el material a proyectar se funde y acelera hacia la pieza, sobre la que queda adherido por impacto y solidificación rápida. El proceso HVOF también consigue disponer de alta energía mediante una combustión controlada de gases. Éstos producen un flujo de alta temperatura, 3.400 K, dotando a las partículas de material proyectable de una velocidad superior a 700 m/s^[4]. Son numerosos los trabajos donde se estudia la relación entre dureza y propiedades frente al desgaste de los recubrimientos obtenidos por HVOF^[4-10], pero existen pocos estudios sobre los obtenidos por plasma atmosférico APS^[4 y 11].

(·) Trabajo recibido el día 25 de octubre de 2006 y aceptado en su forma final el día 16 de marzo de 2007.

* Instituto de Tecnología de Materiales ITM. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n. 46022 Valencia. Elkl1@doctor.upv.es.

** Instituto de Tecnología Cerámica ITC. Universidad Jaime I. Campus Riu Sec. 12006 Castellón.

*** Departamento de Tecnología y Diseño. Facultad de Ingeniería. Universidad de los Andes. Mérida 5101. Venezuela.

El avance en nanomateriales ha permitido disponer de polvos de dimensiones inferiores a 1 micrómetro, que deben de reconstituirse en agregados de tamaño micrométrico para que la proyección sea viable^[12 y 13]. Los polvos nanoestructurados abren las puertas a la obtención de recubrimientos de características mecánicas mejoradas cuando se aplican tecnologías de proyección de alta energía, tanto HVOF como APS, lo que implica que el polvo de origen nanométrico se muestre mas resistente a sufrir calentamiento hasta fusión, reacciones de descarbonización, oxidación, o recombinación dando fases frágiles que debilitarán el comportamiento en servicio del material^[14 y 7].

El comportamiento mecánico de los recubrimientos puede seguirse a través de la técnica del ensayo no destructivo llamada emisión acústica. La emisión acústica se basa en la detección de las ondas elásticas generadas por la deformación instantánea del material cuando está sometido a cargas y deformaciones. También es capaz de detectar fenómenos de orden micrométrico como movimiento de dislocaciones, microagrietamiento y delaminación, tanto en piezas de materiales monolíticos como de material compuesto, o recubiertas de finas capas superficiales de distinto grado de fragilidad. Las ondas emitidas por estos fenómenos llegan a los sensores piezoeléctricos donde se transforman en señales eléctricas. El equipo procesa estas señales y las transforma en datos de amplitud, número de eventos, energía y duración de los mismos, lo que permite evaluar el estado y la integridad del recubrimiento bajo la acción del nivel de tensiones al que está expuesto^[14 y 15]. El objetivo del presente trabajo consiste en establecer las diferencias de comportamiento mecánico a flexión, asistiendo con la técnica de emisión acústica, entre recubrimientos convencionales y nanoestructurados de WC-Co obtenidos por plasma atmosférico de arco de alta energía, APS.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Equipo de proyección térmica por plasma atmosférico de alta potencia

Los recubrimientos se obtuvieron mediante un equipo que consta de una pistola F4-MB de Sulzer-Metco, movida por un robot IRB 1400 de ABB. El rango de intensidad del equipo de plasma varía desde 300 hasta 900 A, equivalentes a un potencia de 19 a 56 kW. Los parámetros de proyección evaluados en experiencias previas^[16] sirvieron para ajustar las condiciones óptimas de obtención de estos recubrimientos (Tabla I).

Tabla I. Parámetros de proyección

Table I. Projection parameters

Intensidad del arco (A)	750
Caudal de Ar primario (l /min) ^a	65
Caudal de H ₂ secundario (l/min) ^a	3,0
Caudal de Ar portador (l/min) ^a	4,5
Caudal de polvo (g/min)	30
Diámetro de la boquilla (mm)	1,8
Distancia de proyección (mm)	130
Velocidad de barrido (m/min)	1

^a Volumen referido a litros en condiciones normales o estándar.

2.2. Materiales empleados

Para la realización del presente trabajo se emplearon dos tipos de polvo comercial de carburo de wolframio recubierto de cobalto: micrométrico 72 F-NS de Sulzer-Metco, y nanométrico Infralloy S7412 de Inframat AM formado por partículas de tamaño comprendido entre 40-80 nm en un 95 %, con una pequeña fracción de tamaños mayores que llegan hasta 500 nm. La granulometría de ambos, listos para proyectar, varió de 15 a 45 µm para el micrométrico y de 5 a 45 µm para el polvo nanométrico una vez reconstituido o nanoestructurado. La composición de ambos correspondió a 88 % en peso de WC y 12 % de Co, con una pureza de 99,9 %. Se proyectaron sobre chapa de acero inoxidable AISI 316L de 1,99 mm de espesor, granallada con corindón hasta rugosidad de $1,69 \pm 0,04$ µm, dando lugar a recubrimientos micrométricos de espesor 110 ± 10 µm, y nanométricos de 80 ± 20 µm. En ambos, la rugosidad media resultó ser prácticamente igual: $8,9 \pm 0,6$ µm.

2.3. Caracterización microestructural de los polvos y recubrimientos

La morfología de los dos tipos de polvo fue observada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mediante un equipo Jeol 6300 (Fig. 1). Para la caracterización de los recubrimientos por microscopía óptica se utilizaron cortes transversales del acero recubierto que fueron desbastados y pulidos con pasta de diamante hasta 0,25 µm, y observados con un microscopio Nikon modelo Microphot FX. La porosidad se determinó con ayuda de un sistema de visión artificial adaptado al microscopio óptico, compuesto por una cámara Sony Exwave-Had, una tarjeta Matrox-

Figura 1. Polvos para proyección: a) micrométrico, b) nanométrico reconstituido.

Figure 1. Powders to projection: a) micrometric, b) reconstituted from nano- particles.

Meteor II/STD del tipo *grabe framer* para captura y digitalización de la imagen y el programa procesador de imágenes Visilog 5 con una escala de 256 tonos de grises. Se siguió el protocolo de la norma ASTM E 2109-01 para la evaluación de la porosidad. La figura 2 forma parte del grupo de imágenes que se tomaron para la obtención de los resultados que figuran en la tabla II.

Se constató la existencia de fases presentes mediante Difracción de Rayos X proporcionada por un equipo Bruker Theta modelo D8 Advance, con un barrido de 20° a 90° (2θ) sobre la superficie tanto de una muestra del polvo como de los recubrimientos de WC-12Co. La identificación de fases se asignó con la base de datos de la ICDD PDF-2 (2004). La determinación de la microdureza HV se realizó con un equipo Matsuzawa MHT2, con carga de 50 y 500 g mantenida durante 15 s.

Figura 2. Discontinuidades del recubrimiento: a) micrométrico, b) nanométrico, observables por microscopía óptica.

Figure 2. Defectology of coatings: a) micrometric, b) nanometric, observed by optical microscopy.

2.4. Caracterización mecánica a flexión

Los ensayos de flexión se practicaron en una máquina universal de ensayos Instron 4202, bajo la modalidad de tres y cuatro puntos. Las muestras se colocaron con la capa de recubrimiento sobre el útil de apoyo. Las dimensiones de las probetas fueron 49 ± 1 mm de largo y $8,0 \pm 0,5$ mm de ancho. La relación longitud entre apoyos / espesor de muestra se man-

Tabla II. Porosidad en volumen de los recubrimientos

Table II. Fraction of voids in the coatings

Recubrimiento	Porosidad %
Micrométrico	9 ± 2
Nanométrico	8 ± 1

tuvo en 16:1. En el ensayo a 4 puntos (Fig. 3) la distancia entre los dos rodillos de carga y los de apoyo correspondió a una relación 1:2.

Los registros de emisión acústica E.A. se obtuvieron sincronizadamente con los de flexión mediante un equipo emisión acústica Vallen AMSY-5. Se aplicaron sensores de emisión acústica del tipo AEP4, que operan a una frecuencia de resonancia de 150 kHz, preamplificación de 34 dB y umbral de detección 40 dB. El ensayo de flexión concluyó al observar visualmente delaminación del recubrimiento, una vez llegado el período no lineal de cargas y deformaciones. Por condicionamientos del ensayo y el pequeño tamaño de las muestras, los captadores o sensores se colocaron simétricamente sobre la base soporte del útil de flexión (Fig. 3). Cabe indicar al respecto que otros autores situaron los captadores sobre la probeta por no existir condicionamientos de espacio entorno al útil de carga, al ser sus probetas de mayor espesor, anchura y longitud^[1, 2 y 17].

3. RESULTADOS

3.1. Microestructura

Los recubrimientos procedentes de polvos micro y nanométricos presentan una microestructura con la porosidad típica en este tipo de proyección térmica (Fig. 2). Los datos de la tabla II muestran una porosi-

dad ligeramente menor en los recubrimientos de procedencia nanoestructurada, 8 % frente a 9 %, si bien la variabilidad de ésta en los micrométricos es superior al ser la desviación estándar de ± 2 %. Los valores obtenidos resultan ser superiores a los referidos por otros autores para recubrimientos por plasma y HVOF^[1, 4, 10, 11 y 18]. El recubrimiento obtenido con polvo micrométrico evidencia discontinuidades lineales (Fig. 2) en mayor cantidad que el nanométrico reconstituido, con una longitud entre 25 y 50 μm . Éstas, son producto de la solidificación rápida y contracciones térmicas propias de la proyección por plasma APS. Algunas de ellas están concatenadas entre sí o a través de la porosidad. La interfase metal-recubrimiento también exhibe una buena adherencia y escasa de porosidad.

Los recubrimientos proyectados modifican la microdureza superficial del sustrato de acero AISI 316L más allá del propio tratamiento de granallado. El sustrato granallado aumenta su dureza desde $175 \pm 8 \text{ HV}_{50\text{g}}$ en el interior hasta $221 \pm 13 \text{ HV}_{50\text{g}}$ muy cercana a la interfase (Fig. 4). En los sustratos granallados y recubiertos con ambos tipos de polvo WC-Co, la dureza llega a ser $430 \pm 40 \text{ HV}_{50\text{g}}$ a $12 \pm 3 \mu\text{m}$ de la interfase del recubrimiento. Este fenómeno coincide con las observaciones realizadas por Higuera^[4 y 18] en recubrimientos de WC-NiCrFeSiB o de aleación NiCrFeSiB sobre acero AISI 310. En este trabajo, el endurecimiento decae mas acentuadamente llegados a la profundidad de $50 \pm 10 \mu\text{m}$, aunque todavía son apreciables los efectos endurecedores de la proyección a profundidades entre 100 y 150 μm .

Los valores de microdureza $\text{HV}_{50\text{g}}$ que se alcanzan son 760 ± 40 para el recubrimiento basado en polvo micrométrico, y 840 ± 50 para el nanoestructurado.

Figura 3. Útil de flexión a 4 puntos, con los captadores fijados a la base.

Figure 3. Four-points bending device and sensors fixed at the base.

Figura 4. Variación de la microdureza del sustrato AISI 316L desde la interface del recubrimiento de WC-12Co.

Figure 4. Microhardness profile of AISI 316L stainless steel substrate from the WC-12Co coating-substrate interface.

Estos valores se asemejan a los obtenidos por Higuera^[4 y 18] pero son inferiores a los publicados por Tu^[19] y Zhu^[20] debido, no solo a defectos locales como porosidad, discontinuidades y microgrietas de origen térmico, más abundantes en el recubrimiento con polvo micrométrico, sino también a cambios microestructurales sucedidos durante la proyección. El análisis de los espectros de DRX de las materias primas (Fig. 5) y recubrimientos (Fig. 6) revela la aparición de fases frágiles tipo W_3Co_3C y W_2C que no existen en los polvos de partida, y que son producto de la descomposición del WC y reacción con el Co, en concordancia con los resultados obtenidos por otros investigadores^[3, 8, 13, 17 y 19-23]. Al comparar los recubrimientos de la presente investiga-

Figura 5. Espectros de DRX del polvo micrométrico y nanoestructurado.

Figure 5. XRD spectra of nanometric (top) and micrometric powders (bottom).

Figura 6. Espectro de DRX de los recubrimientos con polvo nanoestructurado y micrométrico.

Figure 6. XRD spectra of coatings from: nanometric (top) and micrometric powders (bottom).

ción con los de los trabajos antes referenciados, podemos indicar que la microestructura observable por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados BSE (Fig. 7) presenta WC de morfología poligonal de tonalidad gris, desde tamaño de dimensiones nanométricas hasta tamaño superior a 1 μm , embebido en una matriz de cobalto mucho mas oscura^[3 y 24]. La presencia de W_2C se aprecia por las formas globulares procedentes de la fusión y descomposición del WC, y de una tonalidad ligeramente mas clara que la del WC^[3 y 21]. En los difractogramas de ambos tipos de

Figura 7. Recubrimiento con polvo nanométrico: a) imagen por electrones retrodispersados BSE, b) detalle de los distintos tipos de carburos.

Figure 7. Coating from restructured nanometric powder: a) BSE image, b) detail of dissimilar carbides.

recubrimientos aparece un ensanchamiento de banda desde 35° a 47° aproximadamente, superpuesta con los picos de ese segmento, que los trabajos consultados atribuyen a una fase cuasi amorfa, altamente distorsionada, y/o nanocristalina de Co-W-C, también procedente de la fusión con descomposición y posterior enfriamiento brusco^[3, 18, 21 y 25-28]. La imagen de electrones retrodispersados hace que su tonalidad sea algo menos oscura que la matriz de cobalto debido a un mayor contenido en átomos de mayor peso atómico como es el wolframio. Cuando cobalto, wolframio y carbono consiguen cristalizar dan lugar a las fases intermetálicas del tipo W_3Co_3C , con picos a 39,92° y 42,48°, solapándose el primero de ellos con el de 39,78° del W_2C . Estas fases cristalizadas ricas en wolframio y cobalto presentan una morfología alargada y de tonalidad más clara distinguible de la más oscura del cobalto.

En proyecciones de alta energía como es el plasma, y en menor medida con HVOF, la oxidación de al-

guno de los elementos de la matriz metálica es factible^[4, 5, 18 y 28]. Para proyección térmica de polvos de Co-WC también se ha reportado la formación de CoO ^[1 y 21], con picos de DRX 36,75° y 42,68°. En el presente trabajo, la microscopía electrónica de barrido no ha permitido detectar su existencia en ambos recubrimientos. Es muy probable que el pico de baja intensidad a 36,90° en el espectro del recubrimiento nanométrico corresponda a dicho óxido, mientras que para el micrométrico, dicho pico queda oculto por solape con las señales que proporcionan la fase rica en Co-W-C y W_2C .

3.2. Caracterización mecánica

La sollicitación mecánica a flexión a 3 y 4 puntos da lugar a registros tensión-tiempo de ensayo como los que se muestran en las figuras 8 y 9. En ellas también

Figura 8. Comportamiento en flexión a 4 puntos de muestras con recubrimiento: a) nanoestructurado, b) micrométrico, con sus espectros de EA.

Figure 8. Four-points bending test behaviour on coated coupons from: a) nanometric powder, b) micrometric powder, with their AE spectra.

Figura 9. Comportamiento en flexión a 3 puntos de muestras con recubrimiento: a) nanoestructurado, b) micrométrico, con sus espectros de EA.

Figure 9. Three-points bending test behaviour on coated coupons from: a) nanometric powder, b) micrometric powder, with their AE spectra.

aparecen incluidos los espectros de emisión acústica EA, representando cada punto la amplitud del evento detectado durante la carga del material. La configuración del equipo revela la aparición de un evento de más de 40 dB cada vez que el recubrimiento sufre algún tipo de discontinuidad por efecto de las tensiones que operan sobre él. Como se observa, los espectros se diferencian claramente siendo mas intenso en los recubrimientos micrométricos por ser de mayor espesor y mas frágiles. El análisis de las probetas flectadas indica que la destrucción de los recubrimientos transcurre en tres fases: (1) formación de microfisuras; (2) propagación de grietas; y (3) colapso por delaminación, las que se asocian, respectivamente, a las zonas 1, 2 y 3 del registro de flexión (Figs. 8 y 9). Dicho comportamiento es coherente con el mecanismo de fallo propuesto por Miguel^[1], Dalmás^[2] y Richard^[29].

La zona 1 corresponde siempre al comportamiento lineal carga-deflexión de la muestra. El espectro de EA muestra durante ese período poca actividad, escasos eventos de una amplitud entre 40 y 45 dB. El recubrimiento manifiesta una microestructura de carburos dispersos en la matriz de cobalto y placas lisas o *splats* de la fase frágil Co-W-C (Fig. 10). Se observa la buena unión del recubrimiento al sustrato de acero inoxidable. A este nivel de tensiones, las microfisuras iniciales aparecen generalmente cercanas a las zonas en forma de *splats*, fruto de una menor tenacidad de estas fases y de las tensiones residuales producidas durante la formación del recubrimiento^[17 y 29]. Se define una tensión S_1 para la aparición de microgrietas cuando se registren, al menos, dos eventos procedentes de los dos captadores. Se ha observado que son de una amplitud entre 40 y 45 dB, y que en algunos casos llega hasta 48-50 dB. Otros autores indican diferencias en los valores máximos de amplitud entre 50 y 65 dB, alcanzados en el inicio de agrietamiento de capas de CW-Co de varios centenares de micrómetros de espesor^[1, 2 y 29].

La zona 2 se localiza en el final del comportamiento lineal e inicio del no lineal (Figs. 8 y 9). Esta etapa todavía no presenta gran número de eventos pero respecto a la etapa anterior aumenta la cantidad de éstos. Ello es debido al crecimiento de grieta a lo largo del espesor (Fig. 11). Se define la tensión, S_2 , para el crecimiento de grieta cuando en el espectro de EA aparece una cantidad significativa de eventos, al menos, tres, en un rango de amplitud entre 40 a 50 dB. Investigaciones al respecto refieren amplitudes máximas entre 70 y 100 dB para espesores entre dos y cuatro veces superiores a los de los recubrimientos del presente trabajo^[1, 2 y 29].

La zona 3 se localiza en el campo no lineal de altas cargas y deflexiones (Figs. 8 y 9). El espectro de EA

Figura 10. Recubrimiento con polvo: a) nanométrico, b) micrométrico. Zona 1 del ensayo de flexión a 4 puntos.

Figure 10. Coating from: a) nanometric, b) micrometric powder. Four-points bending test: zone 1.

muestra una importante actividad acústica, alcanzando amplitudes máximas entre 50 y 60 dB, dependiendo del tipo de recubrimiento y ensayo. Los resultados de diferentes investigadores refieren amplitudes entre 70 y 95 dB^[1, 2 y 29]. El intenso aumento en la cantidad de eventos se relaciona con el colapso del recubrimiento, con agrietamiento masivo a lo largo del espesor y posterior delaminación de la interfase metal-recubrimiento (Fig. 12). Definimos la tensión para el colapso o delaminación S_3 como aquella que presenta la máxima cantidad de eventos inmediatamente rebasada la zona 2, alcanzando algunos de éstos amplitudes superiores a 48-50 dB.

Son escasos los estudios en los que se aborda la resistencia de recubrimiento en términos de tensión necesaria para el agrietamiento y delaminación final^[1, 2, 17 y 29]. De los registros de carga a flexión y de

Figura 11. Recubrimiento de polvo: a) nanométrico, b) micrométrico. Zona 2 del ensayo de flexión a 4 puntos.

Figure 11. Coating from: a) nanometric, b) micrometric powder. Four-points bending test: zone 2.

Figura 12. Recubrimiento de polvo: a) nanométrico, b) micrométrico. Zona 3 del ensayo de flexión a 4 puntos.

Figure 12. Coating from: a) nanometric, b) micrometric powder. Four-points bending test: zone 3.

EA se determinan los valores de las tensiones antes definidas, las que se presentan en la tabla III. En primer lugar, se observa que las tensiones de inicio de microgrieta, S_1 , propagación de grieta, S_2 , y delaminación, S_3 , son mas elevadas en los recubrimientos nanométricos reconstituidos que en los micrométricos convencionales. Dicha relación es válida tanto para la modalidad de ensayo a flexión a 3 puntos como a 4 puntos. Ello es debido a que los recubrimientos de polvo nanométrico presentan una mejor distribución de carburos y menor tamaño de éstos que los micrométricos. La dureza en las zonas de cobalto ricas en WC de los recubrimientos nanoestructurados presenta un valor medio $1.490 \pm 180 \text{ HV}_{50g}$ mientras que la de los micrométricos es $1.220 \pm 130 \text{ HV}_{50g}$. También sucede que en los nanométricos se produce

Tabla III. Tensiones de fallo de los recubrimientos WC-12Co sobre acero AISI 316L

Table II. Failure stresses of WC-12Co coatings on the steel AISI 316L

	Tensión (MPa)	Nano	Micro
Ensayo de flexión a 4 puntos	S_1	269 ± 57	219 ± 46
	S_2	352 ± 29	274 ± 36
	S_3	431 ± 47	397 ± 38
Ensayo de flexión a 3 puntos	S_1	133 ± 15	80 ± 10
	S_2	256 ± 56	205 ± 28
	S_3	426 ± 08	407 ± 13

un menor grado de descomposición del WC seguido de solubilización de éstos en la matriz de cobalto (*splats*) por una parte, y precipitación de carburo W_2C , por otra. Esta cuestión se evidencia tanto con los valores de dureza encontrados en las zonas de cobalto ricas en WC como en las zonas de *splats* ricas Co-W-C. En efecto, la dureza de esas fases en el recubrimiento de polvo nanométrico reconstituido es $1.090 \pm 160 \text{ HV}_{50g}$, y la del micrométrico $790 \pm 80 \text{ HV}_{50g}$. Este es un aspecto controvertido y que merece mayores esfuerzos en su esclarecimiento, pues son varios los autores que indican que la presencia de fases W-Co-C y W_2C , producto de la descarburización, es mas intensa en los recubrimientos nanométricos debido a la mayor relación superficie/volumen de las partículas de WC en el polvo nanoestructurado y al menor tamaño de las partículas aglomeradas^[27] y que la mayor dureza de los recubrimientos nanoestructurados se debe al endurecimiento de la matriz por solución sólida de wolframio y carbono en el cobalto y a la formación de fases duras como W_2C pero también de naturaleza más frágiles^[21 y 27]. Consecuentemente, el recubrimiento nanométrico debe proporcionar tensiones de fallo menores que las del micrométrico, en virtud de la naturaleza más frágil de esas fases. Al no ser así en este trabajo, solo cabe interpretar los resultados de forma que el recubrimiento nanoestructurado retiene una parte importante del contenido de WC sin descomponer y con tamaños de orden nanométrico y/o submicrométrico, tal como existen en polvo originario. Por tanto, se aprecia menor carácter frágil y menor nivel de tensiones térmicas residuales en los recubrimientos obtenidos con polvo nanométrico reconstituido que con el micrométrico.

Los valores obtenidos del ensayo de flexión a 4 puntos son mayores que los obtenidos a 3 puntos, tanto para los recubrimientos nanométricos como para los micrométricos. Tal efecto se justifica por que este último ensayo concentra más las tensiones bajo la línea de carga. Además, el ensayo a 4 puntos es de flexión pura, sin presencia de la componente cortante que si se da en el de 3 puntos. Así, la carga se distribuye mejor entre los dos rodillos de carga, el recubrimiento responde mejor a un estado tensional sencillo y sin componente cortante, proporcionando un resultado más próximo a las propiedades resistentes reales del material. De esta forma, el ensayo a 4 puntos se revela más fiable y adecuado para evaluar las tensiones de fallo de los recubrimientos WC-Co, y en el seguimiento de las distintas etapas hasta colapso final.

4. CONCLUSIONES

La emisión acústica permite seguir las tres etapas del mecanismo de fallo: aparición de microgrietas, su propagación y colapso final o delaminación, y definir las tensiones características a las que sucede cada una de estas etapas durante la sollicitación a flexión de los recubrimientos metal-cerámicos.

En los dos tipos de recubrimientos, el ensayo de flexión a 4 puntos favorece valores de tensión de fallo más altos que el de 3 puntos, a causa de la configuración propia de cada ensayo. Los recubrimientos nanométricos se colapsan a tensiones mayores que los micrométricos, lo que es debido a una microestructura más homogénea y un menor grado de descomposición del WC.

Los espectros de EA de recubrimientos micrométricos contienen mayor cantidad de eventos en razón de un mayor espesor y microestructura menos tenaz, lo que produce mayor cantidad de agrietamiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno de la Generalitat Valenciana su apoyo por la financiación del Proyecto Interdisciplinar: "Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones frente a desgaste transferible al sector cerámico valenciano", que ha permitido la colaboración del ITM con el ITC. Así mismo, quieren manifestar su agradecimiento a la Universidad Politécnica de Valencia por la ayuda recibida para la estancia sabática post-doctoral del Dr. Carlos Bloem.

REFERENCIAS

- [1] J.M. MIGUEL, J.M. GULEMANY, B.G. MELLOR Y Y.M. XU, *Mater. Sci. Eng.* A352 (2003) 55-63.
- [2] D. DALMAS, S. BENMEDAKHENE, C. RICHARD, A. LAKSIMI, G. BÉRANGER Y T. GRÉGOIRE, *Chim. Chem.* 4 (2001) 345-350.
- [3] C. VERDON, A. KARIMI Y J.L. MARTIN, *Mater. Sci. Eng.* A246 (1998) 11-24.
- [4] V. HIGUERA, F.J. BELZUNCE Y S. POVEDA, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 347-351.
- [5] F.J. BELZUNCE, V. HIGUERA, Y S. POVEDA, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 39 (2000) 333-336.
- [6] M. WATANABE, A. OWADA, S. KURODA Y Y. GOTOH, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 619-627.

- [7] E. CELIK, O. CULHA, B. UYULGAN, N.F. AKAZEM, I. OZDEMIR Y A. TURK, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 4.320-4.328.
- [8] J.M. GUILLEMANY, S. DOSTA Y J.R. MIGUEL, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1.180-1.190.
- [9] J.A. PICAS, A. FORN, R. RILLA Y E. MARTIN, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1.178-1.181.
- [10] J.A. PICAS, A. FORN, R. RILLA Y E. MARTIN, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 197-201.
- [11] G. XIE, X. LIN, K. WANG, X. MO, D. ZHANG Y P. LIN, *Corros. Sci.* (2006) In press.
- [12] Z.G. BAN Y L.L. SHAW, *Acta Mater.* 49 (2001) 2.933-2.939.
- [13] J. HE Y J.M. SCHOENUNG, *Mater. Sci. Eng. A336* (2002) 274-319.
- [14] A. ROQUES, M. BROWNE, J. THOMPSON, C. ROWLAND Y A. TAYLOR, *Biomater.* 25 (2004) 769-778.
- [15] N.A. SEMASHENKO, V.I. SHPORT, B.N. MARIN, A.I. PEKARSH, V.I. MURAVIE Y A.I. EVSTIGNEEV, *Akysticheskaya Emissiya V Eksperimentalnom Materialovedenii*, Ed. Mashinostroenie, Moscú, Rusia, 2002, pp. 9-16.
- [16] E. SÁNCHEZ, V. CANTAVELLA, M.D. SALVADOR, V. BONACHE, V. AMIGÓ, N. VALERO Y F. SAPIÑA, *Actas IX Cong. Nac. Materiales*, vol. 2, Vigo, España, 2006, p.1.199.
- [17] P. BANSAL, P. H. SHIPWAY, S. B. LEEN Y L.C. DRIVER, *Mater. Sci. Eng. A*, 430 (2006) 104-112.
- [18] V. HIGUERA, F.J. BELZUNCE Y J. RIBA, *Rev. Metal. Madrid* 42 (2006) 444-445.
- [19] D. TU, S. CHANG, S. CHAO Y C. LIN, *J. Vac. Sci. Technol. A3* (6) (2003) 2479-2482.
- [20] Y. C. ZHU, C. X. DING Y P. STRUTT, *Ceram. Int.* 27 (2001) 669-674.
- [21] M.F. MORKS, Y. GAO, N.F. FAHIM, F.U. YING-QING Y M.A. SHOEIB, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 66-71.
- [22] M.E. VINAYO, F. KASSABJI Y J. GUYONNE, *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985) 2.483-2.489.
- [23] H. LI, K.A. KHOR, L.G. YU Y P. CHANG, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 96-102.
- [24] J. HE Y J.M., SCHOENUNG, *Surf. Coat. Technol.* 157 (2002) 72-79.
- [25] J.M. GUILLEMANY, J. NIN, C. LORENZANA, J.M. MIGUEL Y J.R. MIGUEL, *Bol. Soc. Ceram. Vidrio* (2004) 483-487.
- [26] M.P. PLANCHE, H. LIAO, B. NORMAND Y C. CODDET, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2.465-2.473.
- [27] J.M. GUILLEMANY, S. DOSTA, J. NIN Y J.R. MIGUEL, *J. Thermal Spray Technol.* 14 (2004) 405-413.
- [28] Z.G. BAN Y L.L. SHAW, *J. Thermal Spray Technol.* 12-1 (2003) 112-119.
- [29] C.S. RICHARD, G. BERANGER, J. LU, J.F. FLAVENOT AND T. GREGOIRE, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 284-294.