



Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería

ISSN: 0718-3291

facing@uta.cl

Universidad de Tarapacá

Chile

Coureaux M., David; Sagaró Z, Roberto; Calzadilla R., Jorge; Mestra R., Álvaro; Llanes P, Luis
Influencia de la microestructura en el comportamiento tribológico de carburos cementados (WC-Co)
borados

Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería, vol. 23, núm. 2, abril, 2015, pp. 259-268

Universidad de Tarapacá

Arica, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=77236977010>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Influencia de la microestructura en el comportamiento tribológico de carburos cementados (WC-Co) borados

Influence of microstructure in the tribological behavior of cemented carbides (WC-Co) boronized

David Coureaux M.¹ Roberto Sagaró Z.¹ Jorge Calzadilla R.¹
Álvaro Mestra R.² Luis Llanes P.²

Recibido 9 de abril de 2013, aceptado 9 de julio de 2014

Received: April 9, 2013 Accepted: July 9, 2014

RESUMEN

En este trabajo se analiza la evolución microestructural y su influencia en el comportamiento tribológico de carburos cementados WC-Co modificados superficialmente mediante un tratamiento termoquímico de borado. El borado superficial de las muestras se realizó mediante el método de boración por polvos sólidos. La caracterización microestructural y tribológica consistió en la observación de la capa borada, y la determinación de propiedades tales como la microdureza superficial y la resistencia al desgaste en muestras boradas y no boradas. Los ensayos de desgaste se realizaron según configuración “block on ring”, utilizando como contraparte un acero AISI E52100. Los resultados han permitido evaluar la influencia de la microestructura en el espesor de la zona tratada, así como en sus propiedades superficiales en términos de microdureza y resistencia al desgaste. El borado superficial proporciona una mejora de la respuesta tribológica, siendo más evidente en las calidades más blandas. Finalmente, se analiza la correlación entre la tasa de desgaste y los parámetros microestructurales intentando identificar la microestructura óptima para la aplicación del borado superficial, con respecto a la resistencia al desgaste.

Palabras clave: Carburos cementados, camino libre medio de ligante, borado superficial, tasa de desgaste, mecanismos de desgaste.

ABSTRACT

This paper analyzes the microstructure evolution and its influence on tribological performance of WC-Co cemented carbide, with surface modified by a thermochemical borated treatment. This surface modification was implemented by the method of boronizing through solid powders. Microstructural and tribological characterization was done by inspection of the boronized layer, and the determination of the surface microhardness and wastage resistance were determined in boronized and non-boronized samples. The wastage tests were performed according to “block on ring” configuration, using AISI E52100 steel as counterpart. The results allowed for evaluation of the influence of microstructure on the treated area and on the surface properties in terms of micro-hardness and wastage resistance. The boronized surface presents an improvement of the tribomechanical properties, being more evident in the softer parts. Finally, the correlation between wastage rate and microstructural parameters was analyzed; attempting to identify the optimum microstructure for the application of boronized surface regarding to wastage resistance

Keywords: Cemented carbides, binder mean free path, boronizing, wear rate, wear mechanisms.

¹ Grupo Tribológico. Departamento Mecánica y Diseño. Facultad Ingeniería Mecánica. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba. E-mail: dcoureaux05@fim.uo.edu.cu; sagaro@fim.uo.edu.cu; calzadilla@dmm.uo.edu.cu

² Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España. E-mail: alvaro.mestra@upc.edu; luis.miguel.llanes@upc.edu

INTRODUCCIÓN

Los carburos cementados son materiales compuestos con combinaciones únicas de dureza y resistencia tanto mecánica como al desgaste. Tales propiedades les han convertido en uno de los materiales más empleados en las industrias de elaboración mecánica, la automoción, la industria del petróleo y la minería; cuyas exigentes condiciones de explotación condicionan el empleo de tales materiales [1-2].

Los carburos cementados del tipo (WC-Co) resultan una elección adecuada para condiciones de desgaste abrasivo y el mecanizado de aleaciones de aplicaciones en ingeniería. Durante la elaboración de piezas de acero sin embargo, reaccionan con componentes de estos últimos, sobre todo en aquellas circunstancias de altas velocidades de corte, todo lo cual redundará en un deterioro prematuro de la herramienta de corte producto del desgaste. Para tales propósitos se emplean combinaciones WC/TiC/TaC/Co, Ti/Ni y TiC/Ni/Mo a la par de recubrimientos PVD-CVD de TiN, TiCN, TiC, Al_2O_3 , TiAlN, CrN, Cr_2N , CrAlN [3-8], así como la implantación de iones Mo+C en superficies ya recubiertas por alguno de los recubrimientos mencionados [9]. Todos ellos, condicionados a un control exhaustivo del proceso, así como de las condiciones de la superficie del sustrato para lograr superficies libres de defectos, tales como poros, microgotas, baja adhesión al sustrato que puedan conllevar a un desconche o delaminación del recubrimiento, llegando así al final de la vida útil de la herramienta [8].

Los mecanismos de desgaste que aparecen en los carburos cementados varían con las condiciones de servicio, la composición química y su microestructura. Los principales mecanismos son la abrasión, la fractura frágil, la fatiga y la deformación plástica complementando procesos como la corrosión y la difusión [10]

El desgaste abrasivo por ejemplo, guarda gran relación con la dureza de la herramienta y por ende con aquellos parámetros microestructurales que influyen en el control de ésta en los carburos cementados [10-11]. Aun cuando el desgaste abrasivo de estos materiales puede estar relacionado con diversos factores, (ejemplo: inhibidores del crecimiento del tamaño del grano [11]), una gran influencia la presenta el camino libre medio de ligante (λ_{Co}). Bonny [10]

y Jia [12] coinciden que con el incremento de λ_{Co} existen mayores posibilidades de que partículas duras de la contraparte en contacto impacten y profundicen en la región del aglutinante, siendo también menor la dureza del material compuesto. Otro de los parámetros microestructurales de gran relevancia en la tasa de desgaste es el tamaño del grano (d_{WC}), parámetro que guarda relación con la dureza y la tenacidad del material.

Por otro lado, los espesores alcanzados por los procesos PVD y CVD generalmente llegan a alcanzar hasta 10 μm , lo cual es una limitante para determinadas aplicaciones tales como: perforación de roca y minería, en las cuales se necesitan espesores mayores de 10 μm . Espesores superiores a los demandados en las citadas aplicaciones pueden ser alcanzados por otras técnicas de modificación superficial entre las que destacan los tratamientos térmicos y termoquímicos [3].

El borado superficial, como es conocido, es un tratamiento termoquímico en el cual los átomos de boro se difunden hacia el interior de la superficie del material formando boruros de diferentes naturalezas y a los que se les atribuyen una alta dureza, resistencia al desgaste abrasivo y adhesivo de la superficie modificada [13-14]. El borado puede ser aplicado a un rango amplio de materiales que incluyen aceros [15-17], hierros fundidos [18], cermets [19], aleaciones de WC-Co hasta limitados niveles de Co (8%) y d_{WC} (2 μm) [3, 20]. Atendiendo a la versatilidad de las técnicas del borado y el desarrollo de nuevas ventanas microestructurales de carburos cementados (ultrafinas y nanométricas) en la industria del metal duro, resulta interesante extender el empleo de las técnicas del borado en los carburos cementados pretendiendo estudiar la influencia de parámetros microestructurales como el contenido de ligante y el tamaño de los carburos en las características mecánicas y tribológicas de la superficie modificada.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Se emplearon tres calidades de metal duro microestructuralmente diferentes, cuyas propiedades mecánicas han sido determinadas previamente (Tabla 1) [21]. La Figura 1 muestra las microestructuras reveladas por las micrografías

obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

Tabla 1. Parámetros microestructurales y propiedades mecánicas.

Calidad	M12	M23	H14
d_{WC} (μm)	0,39	1,13	1,64
% Co (peso)	10,5	16	22,4
λ_{Co} (μm)	0,15	0,54	1,09
E(GPa)	586	533	443
Dureza (GPa)	15,7	11,0	7,7
K_{Ic} (MPa $\cdot m^{0,5}$)	10,4	16,1	20,0
Densidad (g/cm ³)	14,42	13,96	13,11

Proceso de borado

Se emplearon probetas prismáticas de 5mmX9mmX11mm de las calidades estudiadas, las cuales fueron previamente desbastadas y pulidas siguiendo el protocolo propuesto por Sailer [22] hasta un acabado de 3 μm . El tratamiento fue realizado mediante el método de borado en paquete de polvos sólidos incorporados a un crisol de hierro fundido gris. El proceso de borado se llevó a cabo en un horno de muflas a una temperatura sostenida de 1000 °C durante 8 horas. Una vez boradas, las probetas se sacaron del baño líquido y se enfriaron dentro del horno para evitar el posible agrietamiento de la capa superficial [23]. La limpieza de las piezas consistió en la disolución de los restos de mezcla borizante por disolución en agua hirviendo durante 15 minutos.

Caracterización microestructural y mecánica de la superficie borada

La evaluación microestructural y medición de la superficie borada, así como la naturaleza y tipo de los boruros formados, se llevó a cabo a través de las técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EDX) y difracción de rayos X (XRD).

La determinación del perfil de microdureza de la superficie borada se determinó en un microdurómetro SHIMADZU M. La escala utilizada fue la HV_{0,2} con 10 s de aplicación de carga. En todas las muestras la microdureza se calculó como la media de los valores obtenidos en 10 indentaciones, y en cada una de éstas a partir de la media del valor de las dos diagonales de la huella.

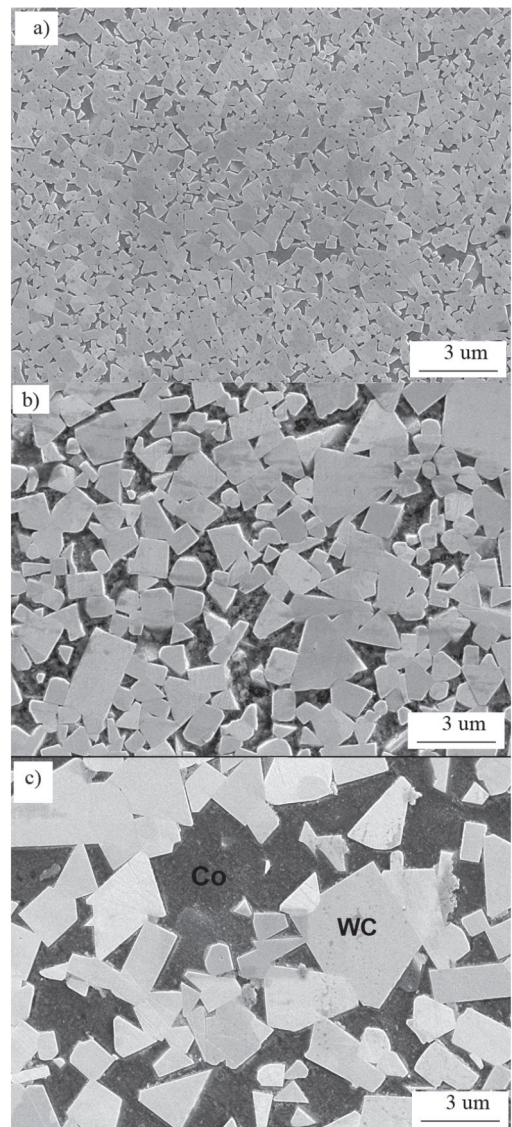


Figura 1. Micrografías MEB de las calidades estudiadas. a) Calidad M12, b) Calidad M23, c) Calidad H14.

Ensayos de fricción y desgaste

La caracterización tribológica de las muestras boradas y sin borrar se realizó en la máquina de ensayos TIMKEN, según la configuración *block on ring* mostrada en la Figura 2. En calidad de contracuerpo (anillo) se empleó un acero AISI E52100 con HRC= 62-65 y un acabado superficial correspondiente a Ra= 1,6 μm . Para la preparación previa de todas las muestras ensayadas se siguió un procedimiento análogo al seguido para el tratamiento termoquímico, y con una limpieza

final con acetona para evitar contaminación en las superficies a ensayar.

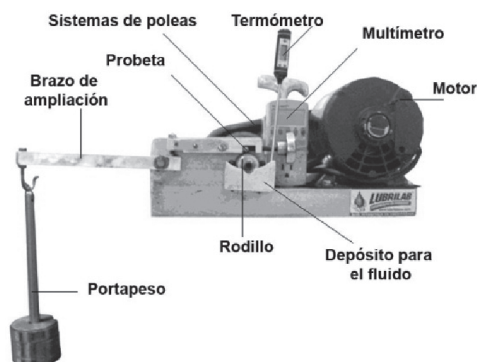


Figura 2. Tribómetro TIMKEN empleado en la caracterización tribológica.

Todas las experiencias se realizaron bajo condiciones de fricción lubricada en presencia del fluido de corte SC-313, cargas normales $F_N = 30, 50$ y 70 N, velocidades de deslizamiento $V = 1,5$ m/s y un recorrido de fricción (S) de 1800 m. Para la determinación cuantitativa del desgaste, los elementos del par tribológico fueron pesados antes y después de cada ensayo con un error de precisión de $0,0001$ g, con la finalidad de registrar el desgaste gravimétrico y volumétrico (w_v) de los materiales ensayados. Con estos datos experimentales la razón de desgaste (k_v) se determinó según la ecuación (1).

$$k_v = \frac{w_v}{F_N \times S} \quad (1)$$

Finalmente las muestras fueron desengrasadas en acetona mediante ultrasonido y observadas por microscopía óptica y MEB con la finalidad de analizar las huellas de desgaste y discernir el mecanismo dominante de desgaste.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización microestructural y mecánica de la superficie borada

El análisis de la microestructura, realizado mediante microscopía óptica de las distintas calidades, permite observar un cambio microestructural en la zona superficial. Dicho cambio revela una zona borada seguida del sustrato original según se muestra en la Figura 3. Como se puede observar en las imágenes, la capa borada aparece como una zona brillante

conteniendo boruros de diferente naturaleza. Los espesores de las capas varían en dependencia del camino libre de cobalto y el tamaño de los granos de carburo. Acorde con este comportamiento Sue indica un mayor espesor de la zona borada si existe un incremento del tamaño de los granos y/o el contenido de Co [3]. En tanto, Zhunkovskii indica no sólo encuentra espesores mayores a mayor contenido de Co, sino que el espesor depende además del tipo de activador [20]. Así por ejemplo la calidad H14, de mayor camino libre medio (más tenacidad) aparece como la de mayor espesor de la capa modificada (aproximadamente $90-100 \mu\text{m}$), mientras en el resto de las muestras el espesor de la capa disminuye, según aumenta la dureza en el sustrato (calidad M23, $50-55 \mu\text{m}$ y calidad M12, $15-20 \mu\text{m}$).

La Figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos X de la calidad H14 borada y no borada. Como se puede observar, esta capa modificada contiene compuestos de la forma CoWB. Adicionalmente aparece Al_2O_3 , proveniente del paquete de borar, en la matriz WC-Co. El primero de estos compuestos, que aparece de forma ortorrómbica, garantiza un compromiso importante entre dureza y tenacidad de la capa modificada con un significativo incremento de la resistencia al desgaste.

Los resultados experimentales de microdureza superficial indican un incremento de ésta en las muestras boradas respecto a las muestras no tratadas (Figura 5), resultados similares a los reportados por Er [15] que alcanzan mediante el borado a 950°C durezas de hasta 1648 y 1839HV en los aceros AISI 1008 y AISI 104 de una microdureza base de 130 y 225HV respectivamente. De igual manera Coureaux [16] indica un incremento de la microdureza superficial de un acero AISI 316L de hasta 1100HV . Asimismo, los resultados aquí entran en consonancia con lo indicado por Zhang [19] quien mediante el borado en cermets recubiertos con TiC, alcanza mayores valores de microdureza que en los cermets no tratados. En tanto, en comparación con otras modificaciones superficiales en los WC-Co, el borado aquí empleado resulta brindar niveles inferiores de microdureza según los 2700HV reportado por Talib [4] mediante un recubrimiento de TiCN. Sin embargo, el tratamiento desarrollado en este estudio alcanza un espesor de hasta 100mm por los $15 \mu\text{m}$ de recubrimiento TiCN obtenido mediante el PVD empleado por Talib.

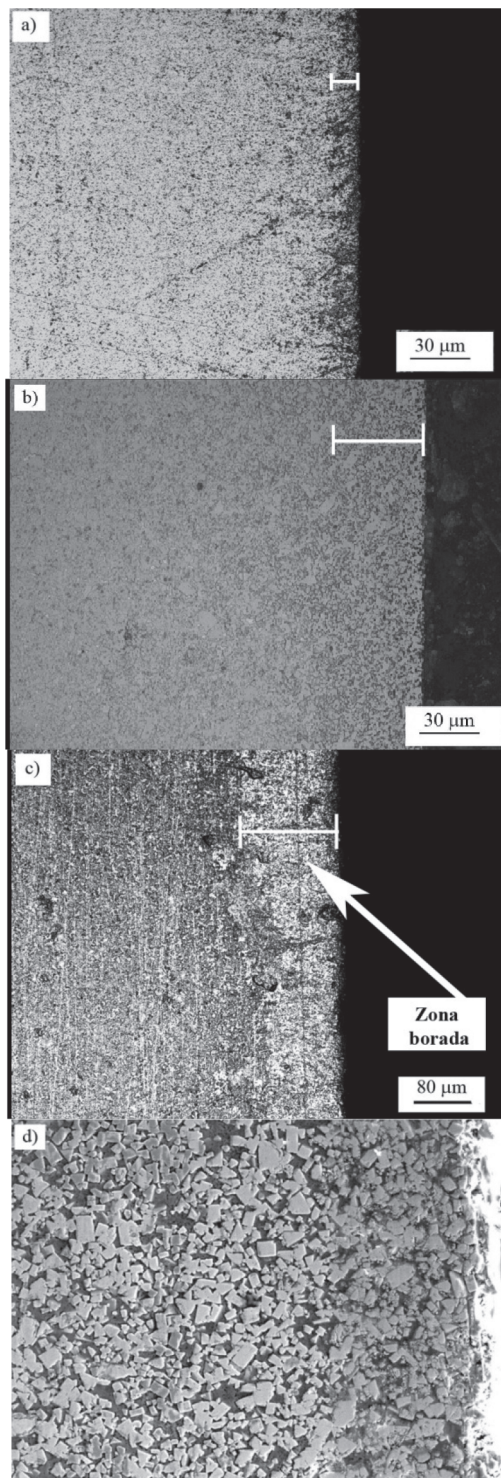


Figura 3. Micrografías ópticas de las muestras boradas. (a) Calidad M12, (b) Calidad M23, (c) Calidad H14, (d) Micrografía MEB calidad H14.

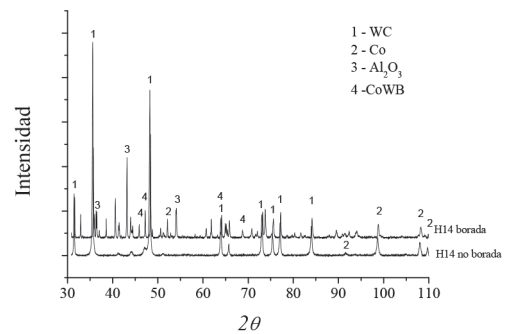


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X, calidad H14 tratada y no tratada.

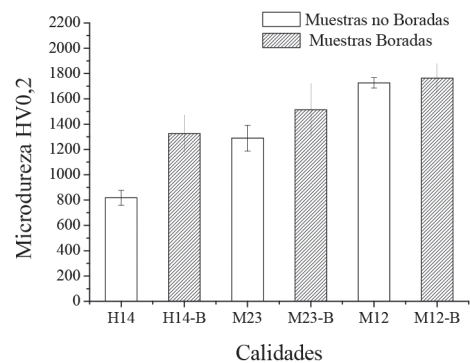


Figura 5. Microdureza superficial en las distintas calidades tratadas y no tratadas.

La diferencia relativa anteriormente comentada entre la microdureza superficial en las muestras tratadas y no tratadas, es a la vez cada vez mayor a medida que incrementa el tamaño de los carburos y/o el contenido de ligante metálico (comportándose del modo siguiente: calidad H14 un 60%; calidad M23 un 20% y calidad M12 un 2%), es decir, proporcional al camino libre de cobalto, λ_{Co} , Tabla 1). En consecuencia, en calidades con determinados contenidos del aglomerante (<10%) o tamaños de grano (<0,40 μm) en este trabajo la calidad M12, los incrementos de microdureza no son significativos, un comportamiento de esperar atendiendo a que un mayor contenido de la fase dura WC conlleva a la menor difusión de los átomos de boro a través del ligante metálico y con ello resulta menor el espesor de la capa borada, algo acorde a lo indicado por Er[15] con el aumento del contenido de C en los aceros AISI 1008 y AISI104. Lo anterior, pudiera indicar que existe un límite de la efectividad del tratamiento de borado, y por ende la no existencia de una mejora sustancial en cuanto a propiedades tribológicas.

Ensayos de desgaste

Resulta notable el efecto del tratamiento termoquímico en el desgaste volumétrico con relación a los materiales sin tratar, lo que se muestra en la Figura 6. En la misma, se observa que el incremento anteriormente comentado de la microdureza superficial del material producto del borado, brinda una mejora en la resistencia al desgaste en las calidades que exhiben un mayor incremento en la dureza superficial (H14 y M23), la cual es una propiedad clave en el desempeño de las herramientas de corte; un comportamiento análogo al anterior los manifiesta Talib en los insertos recubiertos con TiCN con respecto a los insertos de WC-Co no recubiertos[4]. Sin embargo, este comportamiento no resulta el mismo en la calidad de grano más fino (M12-B) a pesar del ligero aumento de la dureza superficial indicado anteriormente, lo que permite pensar en que se ha alcanzado una microestructura límite para realizar el tratamiento de borado de una manera efectiva (cuestión a estudiar en trabajos futuros), si se parte de lo señalado por Zhunkovskii [20] donde un incremento de la fase WC en la aleación conlleva a un menor espesor de la zona borada.

La observación de las huellas resultantes (Figura 7) indica un mayor desgaste en los materiales menos duros tanto en las muestras tratadas o no, siendo mayor esta tendencia al incrementarse la carga de contacto aplicada, lo cual es acorde a lo encontrado en estudios anteriores por Larsen [24], Jia [12], Talib[4] y Espinosa [11] quienes indican una resistencia al desgaste mayor a un incremento de la dureza superficial por la disminución del

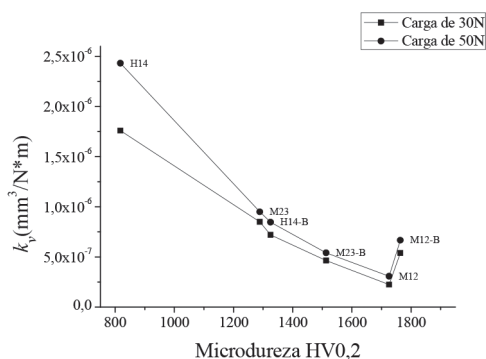


Figura 6. Razón de desgaste volumétrico con respecto a microdureza para carga de contacto de 30 y 50N.

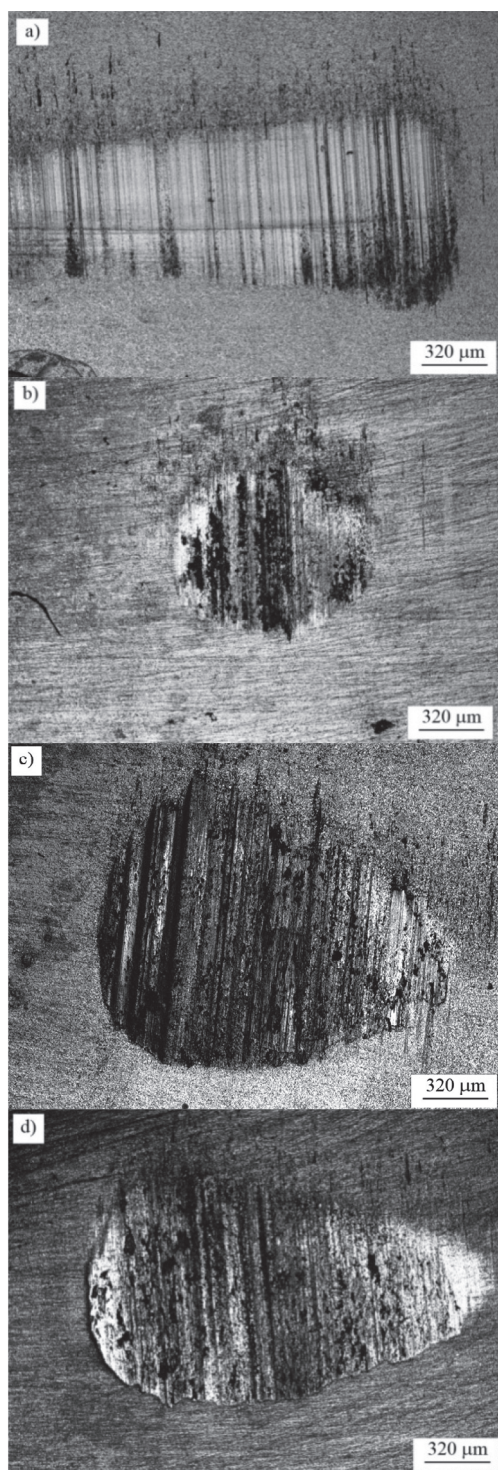


Figura 7. Huellas de desgaste (40x) obtenidas para cargas de contacto de 50N a) Calidad M23 sin tratar, b) Calidad M23 borada, c) Calidad H14 sin tratar, d) Calidad H14 borada.

tamaño los granos de WC y/o el contenido de Co. En tanto, en las muestras boradas todas las huellas resultan menores que en las no boradas, lo cual es un indicador de una mejora en las propiedades superficiales de estos materiales, en términos de dureza y resistencia al desgaste; hecho que concuerda con Talib [4], Casas [25] quienes encuentran una mejora en la resistencia al desgaste en los carburos cementados recubiertos.

La Figura 8 muestra detalles de las huellas de desgaste analizadas mediante MEB de las calidades M23 y H14 con y sin tratamiento termoquímico ensayadas bajo una carga normal $F_N = 50$ N. Como se observa aparecen surcos, ranuras y rayados producto del desgaste abrasivo (1), así como uniones adhesivas (2) transferidas desde la contraparte, aspecto que ha sido precisado por los análisis de EDX (Figura 7) y la caracterización cuantitativa de los elementos presentes en la huella. Como se aprecia la ocurrencia de estos procesos es más intensa, a juzgar por el daño ocasionado, en las muestras no boradas y en particular en la calidad H14, menos dura (Figura 8 (b)).

En cuanto al desgaste de ambas calidades boradas, el incremento de su dureza por la formación de los boruros mencionados anteriormente incrementan su resistencia al desgaste y la formación de uniones adhesivas transferidas desde el material del contracuerpo. La Figura 9 muestra los espectros EDX para la calidad H14 antes y después de friccionar.

De la Figura 9 se puede inferir que ha ocurrido una transferencia de material desde la contraparte metálica hacia el material de carburo cementado caracterizado por la presencia de elementos componentes del contracuerpo de acero AISI 52100 como es el caso de Fe, Cr y Mn, por ejemplo. La presencia de oxígeno también hace presumir la presencia de algunos óxidos de estos elementos que aparecen durante el proceso de fricción, que crean una capa friccionante que degrada el comportamiento tribológico tanto en muestras tratadas como no tratadas, disminuyendo su presencia y efecto una vez incrementa la dureza en el material. Este resultado es semejante al obtenido por Espinosa [11] que indica una menor existencia de capa friccionante generada por óxidos según disminuye el tamaño de grano (según existe un aumento de dureza).

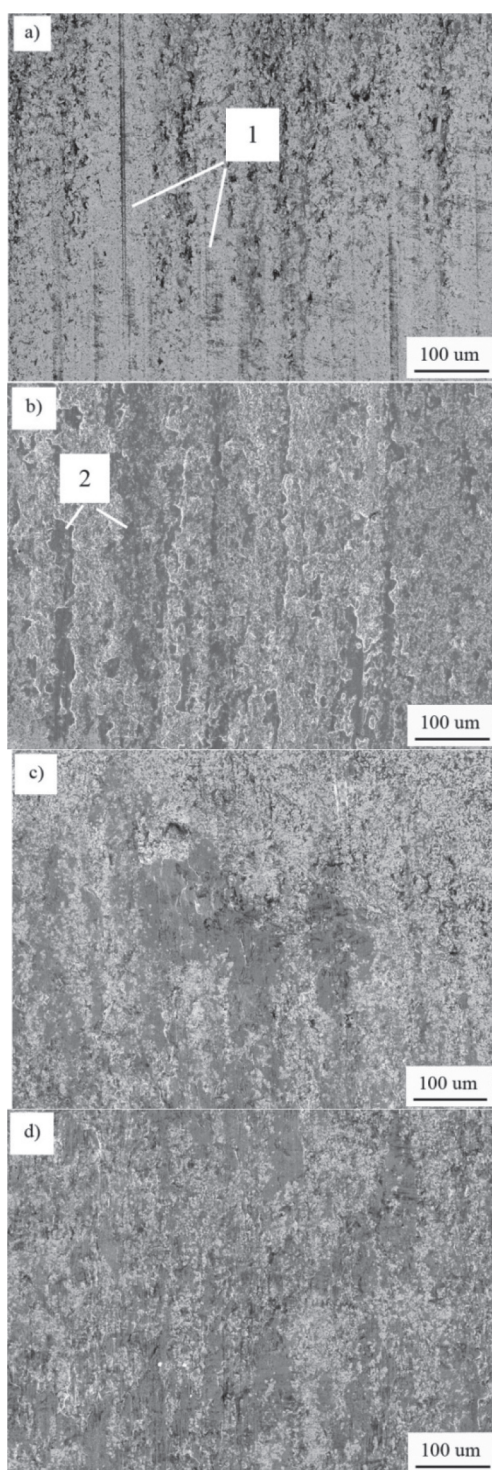


Figura 8. Micrografías de huella de desgaste (200X). (a) Calidad M23. (b) Calidad H14. (c) Calidad M23 borada. (d) Calidad H14 borada.

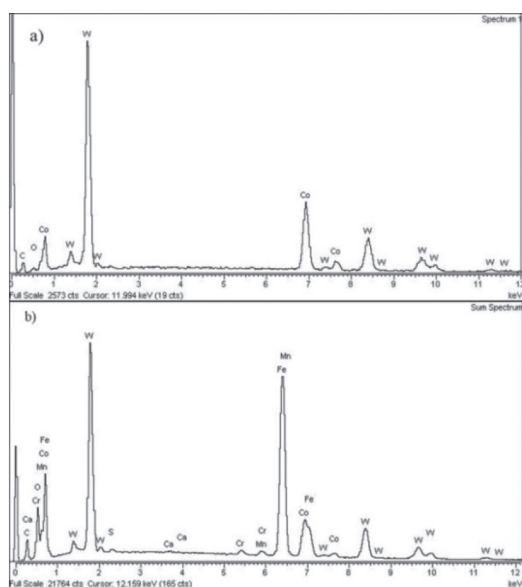


Figura 9. Espectros de EDX para la calidad H14 no borada. (a) Antes del ensayo de desgaste. (b) Después del ensayo de desgaste.

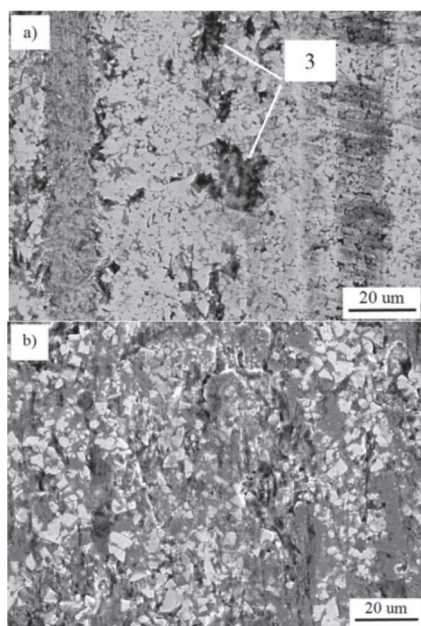


Figura 10. Micrografías MEB de la huella de desgaste, $F_N = 50\text{ N}$ (1000X). (a) Calidad M23. (b) Calidad H14. Obsérvese la pérdida de cohesión del esqueleto de carburo de tungsteno como resultado de la ruptura de la matriz de cobalto (3), así como la fractura de algunos granos de carburo.

La Figura 10 presenta imágenes MEB de las calidades M23 y H14 boradas en las que se muestra de forma clara los mecanismos de desgaste que prevalecen en las calidades de carburo cementados.

Es importante señalar además que el proceso de desgaste ocurre en estos materiales, tanto en las muestras boradas como en las no tratadas termoquímicamente, también como una combinación de 2 procesos al unísono y que son la pérdida de la integridad del ligante, o sea el deterioro de la matriz dúctil de Co y la consecuente liberación de partículas del enrejado de WC, un comportamiento similar a los encontrado por Larsen [23], Shipway [26], Casas [25], y Espinosa [11]. Se incluye además la fractura de algunos granos de WC, que puedan actuar como abrasivos libres en el par tribológico comportamiento en consonancia con los indicados por Bonny [10], Larsen [24], Casas [25], Shipway [26], y Espinosa [11]. La presencia de porosidades y cavidades más pronunciadas en la calidad H14 es evidencia de un daño más significativo caracterizado por una mayor separación de partículas de carburos del material.

CONCLUSIONES

Existe una influencia evidente en la microestructura en el espesor de la zona borada superficial, encontrándose un mayor espesor de capa con el incremento del contenido de cobalto y/o el tamaño de los granos.

El borado proporciona mejoras en las propiedades superficiales específicamente la dureza superficial, conllevando a un aumento en la resistencia al desgaste. Esta mejora es más evidente para materiales más tenaces, lo que hace posible en algunas de estas calidades de llegar a un compromiso interesante entre dureza superficial, resistencia al desgaste tenacidad y tenacidad.

Se denota un posible límite microestructural para el cual el borado superficial puede dejar de ser efectivo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (MAT2009-14461) y la Dirección General de Recerca del Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya (CIEFMA-Grup de

Recerca Consolidat 2009SGR 1285). Adicionalmente, D. Coureaux agradece la beca concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo.

REFERENCIAS

- [1] G.S. Upadhyaya. "Cemented tungsten carbides: production, properties and testing". New Jersey, USA. 1998.
- [2] A. Mukhopadhyay and B. Basu. "Recent developments on WC-based bulk composites". *Journal of Materials Science*. Vol. 46, pp. 571-589. 2011.
- [3] J.A. Sue. "Boronized wear resistant materials and methods". US patent N° 6,478,887 B1. 2002.
- [4] R.J. Talib, A.M. Zaharah, M.A. Selamat, A.A. Mahaidin and M.F. Fazira. "Friction and Wear characteristics of WC and TiCN-coated Insert in Turning Carbon Steel Workpiece". *Procedia Engineering*. Vol. 68, pp. 716-722. 2013.
- [5] T. Mac Ginley and J. Monaghan. "Modelling the orthogonal machining process using coated cemented carbide cutting tools". *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 118, pp. 293-300. 2001.
- [6] L.A. Dobrzański and M. Staszuk. "PVD and CVD gradient coatings on sintered carbides and sialon tool ceramics". *Manufacturing Engineering*. Vol. 43, pp. 552-576. 2010.
- [7] J. Ratajski, W. Gulbiński, J. Staśkiewicz, J. Walkowicz, P. Myśliński, A. Czyżniewski, T. Suszko, A. Gilewicz and B. Warcholiński. "Hard coatings for woodworking tools – a review". *Manufacturing Engineering*. Vol. 37, pp. 668-674. 2009.
- [8] P. Gselman, T. Bon, F. Zupani, P. Panjan and D.K. Merl. "Characterization of defects in PVD TiAlN coatings". Vol. 46, pp. 351-354. 2012.
- [9] B. Deng, Y. Tao, Y. Wang and P. Liu. "Study of the microstructure and tribological properties of Mo + C-implanted TiN coatings on cemented carbide substrates". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 228, pp. 2011-2014. 2013.
- [10] K. Bonny, P. De Baets, J. Vleugels, O. Van der Biest and B. Lauwers. "Tribological Characteristics of WC-Ni and WC-Co Cemented Carbide in Dry Reciprocating Sliding Contact". *Tribology Transactions*. Vol. 52, pp. 481-91. 2009.
- [11] L. Espinosa, V. Bonache and M.D. Salvador. "Friction and wear behaviour of WC-Co-Cr3C2-VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures". *Wear*. Vol. 272, pp. 1-184. October 3, 2011.
- [12] K. Jia and T.E. Fischer. "Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides". *Wear*. Vol. 20, pp. 206-214. 1996.
- [13] A. Kuper. "Plasma-assisted Boronizing," *Advanced Materials & Processes*. Vol. 161, Issue 3, pp. 20-22. March, 2003.
- [14] M.A. Bejar and E. Moreno. "Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels". *Journal Materials. Process. Technology*. Vol. 173, pp. 352-357. 2006.
- [15] Ü. Er and B. Par. "The Abrasive Wear Behaviour of Boronized and Untreated AISI1008 and AISI1045 Steels", pp. 207-212. 2004.
- [16] D. Coureaux Mustelier, R. Sagaró Zamora, J. Calzadilla Rosabal y C.M. Tabernero Maceira. "Boración del acero inoxidable AISI 316". *Minería y Geología*. Vol. 28 N° 4, pp. 41-55. 2012.
- [17] M. Ulutan, O.N. Celik, H. Gasan and U. Er. "Effect of Different Surface Treatment Methods on the Friction and Wear Behavior of AISI 4140 Steel". *Wear*. Vol. 26, pp. 251-257. 2010.
- [18] V.I. Dybkov, L.V. Goncharuk, V.G. Khoruzha, A.V. Samelyuk and V.R. Sidorko. "Growth kinetics and abrasive wear resistance of boride layers on Fe-15Cr alloy". *Materials Science and Technology*. Vol. 27, pp. 1502-1512. 2011.
- [19] X. Zhang, N. Liu, H. Yang and Y. Zheng. "Boronizing of nano-TiN modified TiC-based cermets". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 27, pp. 653-658. 2009.
- [20] G.L. Zhunkovskii, B.S. Navrotskii and Y.P. Kolosvetov. "Boronizing of cobalt and some cobalt base alloys". *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Vol. 11, pp. 880-890. 1972.
- [21] A. Góez, D. Coureaux, A. Ingebrand, B. Reig, E. Tarrés, A. Mestra, A. Mateo, E. Jiménez-Pique and L. Llanes. "Contact Damage and Residual Strength in Hardmetals".

- International Journal Refractory Metal and Hard Material. Vol. 30, pp. 121-127. 2012.
- [22] T. Sailer, M. Herr, H.G. Sockel, R. Schulte, H. Feld and L.J. Prakash. "Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals". International Journal Refractory Metal and Hard Material. Vol. 19, pp. 553-559. 2001.
- [23] A. Calik, F. Taylan, O. Sahin and N. Ucar. "Comparison of mechanical properties of boronized and vanadium carbide coated AISI 1040 steels". Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. Vol. 16, pp. 326-330. 2009.
- [24] J. Larsen-Basse. "Binder extrusion in sliding wear of WC-Co alloys". Wear. Vol. 105, pp. 245-256. 1985.
- [25] B. Casas, U. Wiklund, S. Hogmark and L. Llanes. "Adhesion and abrasive wear resistance of TiN deposited on electrical discharge machined WC-Co cemented carbides". Wear. Vol. 265, pp. 490-496. 2008.
- [26] P.H. Shipway, D.G. McCartney and T. Sudaprasert. "Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings". Wear. Vol. 259, pp. 820-827. 2005.