

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

présentée par

Maribel SUAREZ FERNANDEZ

pour l'obtention du

TITRE DE DOCTEUR EN MECANIQUE

intitulée

**Etude de la corrosion et du frottement
de revêtements obtenus par projection thermique.**

Soutenue le **14 décembre 2009** devant le jury d'examen :

Directeurs: **Jacky LESAGE**, Professeur, Université de Lille I
Mariana STAIA, Professeur, UCV (Caracas)

Co-encadrant: **Michel TRAISNEL**, Professeur, Université de Lille I

Rapporteurs: **Linda GIL DE FUENTES**, Professeur, UNEXPO (Puerto Ordaz)
Edoardo BEMPORAD, Professeur, Université de Roma Tre

Membres: **Gema GONZALEZ**, Professeur, IVIC (Caracas)
Yucelys SANTANA, Professeur, UCV (Caracas)
Eric LE BOURHIS, Professeur, Université de Poitiers

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
DOCTORADO EN INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

Maribel SUAREZ FERNANDEZ

*Trabajo de Tesis Doctoral a ser presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela para optar al Título de
Doctor en Ciencia de la Ingeniería*

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTE LA CORROSIÓN Y DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

Defensa el 14 diciembre de 2009 delante del jurado del examen:

Directores de Tesis: **Jacky LESAGE**, Profesor, Universidad de Lille I
 Mariana STAIA, Profesor, UCV (Caracas)

Ponentes: **Linda GIL DE FUENTES**, Profesor, UNEXPO (Puerto Ordaz)
 Edoardo BEMPORAD, Profesor, Universidad de Roma Tre,
 Italia

Miembros: **Gema GONZALEZ**, Profesor, IVIC (Caracas)
 Yucelys SANTANA, Professeur, UCV (Caracas))
 Michel TRAISNEL, Profesor, Universidad de Lille
 Eric LE BOURHIS, Profesor, Universidad de Poitiers

Titre en français :

ETUDE DU COMPORTEMENT ETUDE DE LA CORROSION ET DU FROTTEMENT DE REVETEMENTS OBTENUS PAR PROJECTION THERMIQUE.

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de la corrosion et du frottement du revêtement CrNi-9,5%C déposé par projection thermique sur l'acier SAE 1010. Les études ont été réalisées sur les revêtements bruts de déposition et après traitements thermiques à l'argon dans une gamme de températures variant entre 600 et 900 °C. Il a été trouvé que le revêtement était principalement constitué de Cr₃C₂ et NiCr en rapport avec la température de traitement.

Il a été montré que la réponse du matériau revêtu au cours d'essais potentiodynamiques dans une solution à 3.5% NaCl dépend fortement de l'épaisseur du revêtement et de l'évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques. Il a été ainsi montré que le traitement réalisé à 900°C sur le revêtement de 450 µm d'épaisseur permettait de réduire de 97% la densité de courant de corrosion. Cela résulte d'un phénomène de diffusion à l'état solide qui conduit à une meilleure cohésion inter-lamellaire empêchant la solution de corrosion de pénétrer. Le principal mécanisme de corrosion est galvanique et résulte de la différence remarquable entre les propriétés électrochimiques de la matrice et de celles des carbures existants dans le revêtement.

Durant les essais de frottement sous une charge de 5 N du matériau revêtu contre une bille d'alumine, on observe un changement progressif du mécanisme de frottement passant d'adhésif/abrasif à abrasif, principalement, lorsque la température du traitement augmente. Toutefois, les constantes de frottement sont du même ordre de grandeur, environ 10⁻⁶ mm³/N.m, ce qui indique un comportement satisfaisant du point de vue tribologique.

Titulo en español:

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTE LA CORROSIÓN Y DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

Resumen:

En el presente trabajo se estudio el comportamiento ante la corrosión y el desgaste de recubrimientos de CrNi9,5%C depositados sobre un acero SAE 1010 usando la técnica de proyección térmica de plasma al vacío (VPS). Los estudios se realizaron para los recubrimientos tanto en condición de cómo depositados como tratados térmicamente, en atmósfera de argón, a temperaturas de recocido de 600°, 800° y 900°C. Se encontró que el recubrimiento tiene Cr₃C₂ y NiCr como fases mayoritarias, independiente de la temperatura del tratamiento. La respuesta de los sistemas recubiertos durante los ensayos potencio-dinamicos en solución acuosa de 3.5% NaCl indicó una significativa dependencia tanto del espesor, como de los cambios microestructurales producidos en función de la temperatura de tratamiento térmico. Se determinó que el tratamiento térmico realizado a 900°C, para un recubrimiento de 450µm de espesor, ha permitido una reducción de aproximadamente un 97% del valor de la densidad de corriente, como resultado del aumento en la cohesión interlamelar obtenida debido al fenómeno de difusión en estado sólido, lo cual impide la penetración de la solución agresiva. En este caso, el mecanismo principal de daño se debe al proceso de corrosión galvánica, como consecuencia a la diferencia apreciable existente entre la naturaleza electroquímica de la matriz de Ni con respecto a los carburos. La respuesta del sistema recubierto contra alumina durante los ensayos de desgaste deslizante bajo 5N de carga normal indica que tiene lugar un cambio progresivo del mecanismo combinado de desgaste adhesivo y abrasivo hacia un mecanismo mayormente abrasivo, a medida que la temperatura del tratamiento termico aumenta. Sin embargo, las constantes de desgaste determinadas para todos los ensayos llevados a cabo se encontraron del orden de 10⁻⁶ mm³/N.m, indicando un comportamiento satisfactorio desde el punto de vista tribologico.

English title:

A STUDY ON THE CORROSION AND WEAR OF COATINGS OBTAINED BY THERMAL SPRAY

Abstract:

The present work has been devoted to the study of the corrosion and wear behaviors of CrNi-9.5%C coatings deposited onto a SAE 1010 steel substrate by a vacuum plasma thermal spray process. The studies were carried out with the coatings both in the as-deposited condition and after heat treatment in argon, at temperatures varying between 600° to 900°C. It has been found that the coatings contained mainly Cr₃C₂ and NiCr, irrespective to the heat treatment temperature.

It has been shown that the response of the coated systems during the potentiodynamic tests in a 3.5% NaCl solution depends strongly, besides the coating thickness, on the microstructural coating evolution that occurs during heat treatment. It has been found that the heat treatment performed at 900°C, for the 450 µm coating thickness, allowed the reduction of approximately 97% of the corrosion current density, as a result of a solid-state diffusion phenomenon, which produced a higher lamellar cohesion, impeding the penetration of the corrosive solution. The main corrosion mechanism has been attributed to the galvanic corrosion phenomenon, as a consequence of the remarkable difference between the electrochemical properties of the matrix and those of the existing carbides in the coating.

During the sliding tests, the coated systems rubbed against alumina under a 5 N normal load, indicated a progressive change in the mechanism, from a mixed adhesive and abrasive, to a predominant abrasive as the heat treatment temperature increases. However, the wear constants were found to be of the order of approximately of 10⁻⁶ mm³/N.m, indicating that a satisfactory behavior from the tribological point of view.

RESUME FRANÇAIS ETENDU

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement en corrosion et l'usure de revêtements CrNi-9,5%C déposés sur un acier SAE 1010 en utilisant la technique de projection thermique plasma sous vide (VPS), en visant les épaisseurs de 300 et 450 μm . Ces études ont été menées sur les revêtements bruts de projection et après traitements thermiques en atmosphère argon à des températures de recuit de 600°, 800° et 900°C.

Les microstructures des systèmes substrat-revêtement ont été caractérisés en utilisant les techniques de Microscopie Electronique à Balayage (MEB), de diffraction des rayons X et avec une sonde micro-analytique (EPMA) reliée à un spectromètre de dispersion de longueurs d'onde de rayons X (WDS). L'objectif étant d'étudier l'effet des traitements thermiques sur les processus de diffusion des différents éléments constitutifs du revêtement. De plus, nous avons évalué la dureté superficielle de tous les systèmes substrat-revêtement au moyen d'essais d'indentation Vickers, en appliquant une charge de 300 g appliquée pendant une durée de 15 s.

Le comportement avant corrosion a été évalué sur les courbes de polarisation après corrosion des revêtements dans une solution électrolytique de NaCl à 3.5%. Les produits de corrosion formés à la surface des échantillons testés ont été analysés par spectrométrie X (EDX) relié à un MEB. La résistance à l'usure par glissement à sec a été étudiée par l'essai au frottement « ball on disc », en appliquant une charge de 5 N sur une distance de 1000 m. La bille utilisée est une sphère en alumine de 6 mm de diamètre. Le profil de la trace d'usure a été évalué par profilométrie optique qui a permis de calculer le volume usé et la constante d'usure. Un des principaux aspects évalués dans ce travail, a été les évolutions structurales et microstructurales des revêtements avec la température du post-traitement thermique. Nous avons aussi montré à partir de ces différentes caractérisations que la différence d'épaisseur du revêtement n'influence pas les résultats microstructuraux obtenus. Les phases

majoritairement identifiées dans les profils obtenus par diffraction des rayons X, ont été les carbures Cr_3C_2 , formés dans une matrice NiCr.

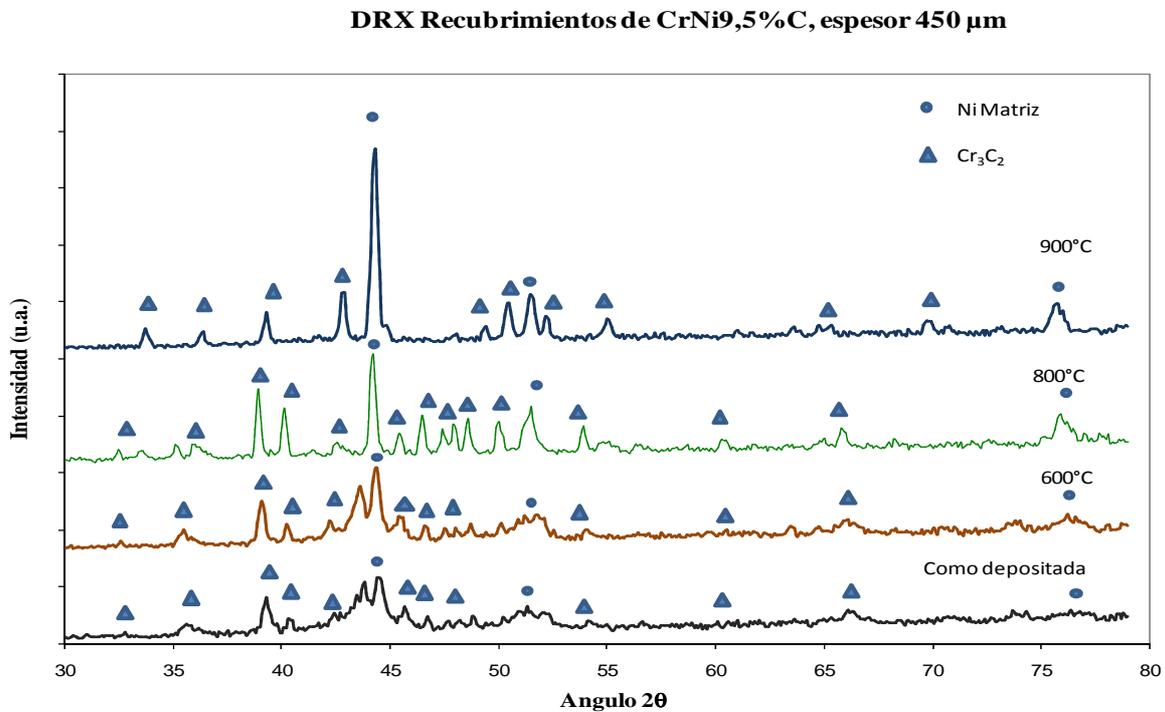


Figure 1. *Résultats de diffraction X des revêtements CrNi 9,5%C bruts de projection et traités thermiquement.*

La **Figure 1** présente les diffractogrammes qui montrent bien l'évolution des phases avec la température du traitement thermique, pour les échantillons qui ont une épaisseur de revêtement de 450 μm . On peut observer qu'au fur et à mesure que la température du traitement thermique augmente, il se produit la recristallisation de la matrice, ce qui se traduit par l'apparition de pics bien définis accompagnés d'une augmentation de leurs intensités. En effet, l'augmentation de l'intensité des pics relatifs aux carbures de chrome, fait suite au processus de formation de nouveaux carbures qui se créent et qui précipitent à partir du Cr et du C, ces éléments existants en excès dans la solution métastable de NiCr. L'étude microstructurale effectuée par MEB des revêtements bruts de projection montre en général un revêtement avec une faible porosité, entre de 1 et 2%, avec des lamelles bien

adhérentes entre-elle. En plus, nous avons observé des petites fissures inter-lamellaires, qui pourraient être associées aux contraintes résiduelles produites pendant le processus de déposition du revêtement et par la solidification postérieure. Nous trouvons également, qu'au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, le nombre de ces fissures est plus élevé. D'autre part, quant à la composition des phases, les revêtements bruts de projection (**Figure 2**), montrent une grande variation dans l'échelle des gris, que l'on a directement relié à la teneur en chrome dans la phase NiCr (une plus grande quantité de chrome plus sombre est visible dans cette phase), laquelle varie suite au changement marqué dans la composition de la matrice, qui fait suite aussi au processus de dissolution des carbures existants dans la poudre initiale qui a été projetée.

De plus, nous avons observé qu'avec l'augmentation de la température de traitement, la précipitation de nouveaux carbures se produit avec une morphologie et une taille qui varient avec la température du traitement thermique. Dans les revêtements traités à 900°C, on a observé avec une plus grande définition la présence de la matrice de Ni indiquée par un contraste de phase plus clair qui entoure les carbures. La recristallisation de la matrice est alors démontrée, par le changement dans le contraste de cette phase observée avec les électrons rétrodiffusés et aussi avec la diminution de la distance interplanaire du pic de Ni (**Figure1**). Ceci est dû à la réduction du Cr et du C dans sa composition. D'autre part, à 800°C, nous avons observé la diffusion du nickel vers le substrat, tandis qu'à 900°C on observe en plus la diffusion du fer du substrat vers le revêtement.

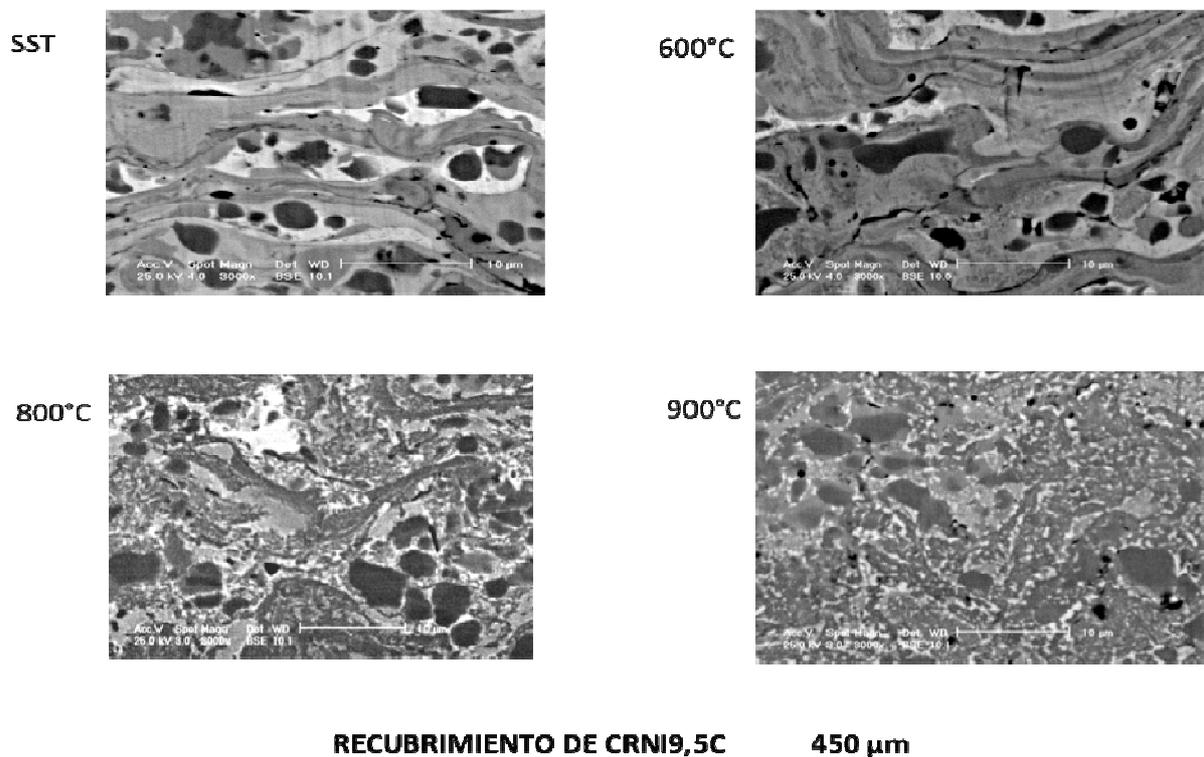


Figure 2. *Evolution de la microstructure du revêtement de CrNi-9,5%C avec la température du traitement thermique.*

Un traitement thermique additionnel effectué à la température de 1100°C, a produit une forte stratification du revêtement, avec la présence de fer dans la couche inférieure et l'absence de nickel, comme le montre la **Figure 3**. La concentration maximale de fer qui a diffusé depuis le substrat en acier vers la couche inférieure du revêtement stratifié est approximativement de 20%. La concentration de fer diminue de 20% jusqu'à une concentration approximativement de 1-2% à la surface du revêtement, renforçant ainsi l'effet de barrière qu'ont les carbures de chrome dans la diffusion du fer vers cette dernière.

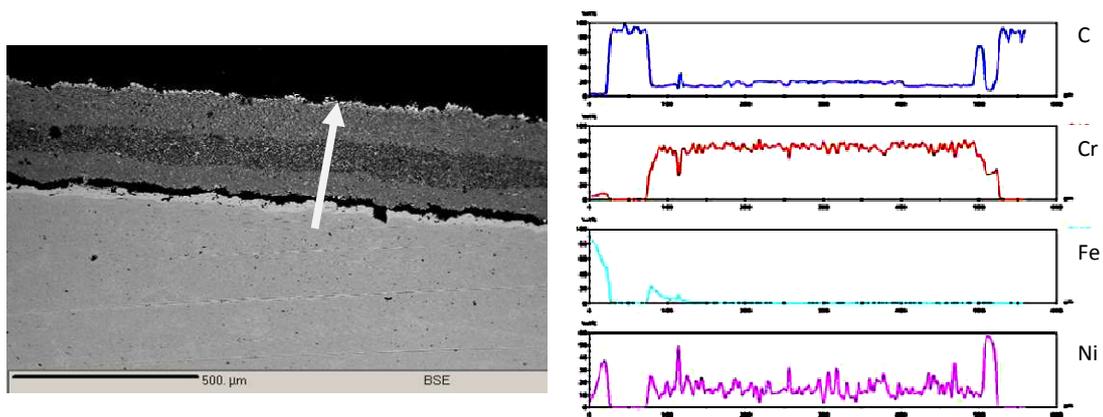


Figure 3- *Microstructure du revêtement de CrNi-9,5%C traité thermiquement à 1100°C et le profil de concentration en éléments au travers du revêtement.*

Il est intéressant de noter que la caractérisation microstructurale des revêtements de 450 µm traités à 1100°C révèle un décollement du revêtement de son substrat (**Figure 3**) qui n'est observé pour les revêtements de plus faibles épaisseurs. Ce décollement est probablement dû à la nature et à la valeur des contraintes résiduelles présentes dans les revêtements projetés. En effet, dans le processus de projection thermique par plasma, les contraintes résiduelles sont principalement de traction, lesquelles sont générées au fur et à mesure que les particules de poudre se déposent sur le substrat, puisque la vitesse d'impact est faible et que le coefficient de dilatation du substrat est plus grand que celui du revêtement. Ces contraintes résiduelles augmentent au fur et à mesure que l'épaisseur du revêtement augmente. Lorsque la température de traitement de 1100°C est atteinte, les contraintes résiduelles de traction se relaxent. De plus, à cette température, de nouveaux efforts thermiques apparaissent, causés par la différence des coefficients d'expansion thermique entre le substrat et le revêtement, lesquels aussi peuvent être en partie relaxés, ce qui produit la création de ce décollement.

D'autre part, en ce qui concerne les valeurs de dureté obtenues sur les échantillons revêtus dans toutes les conditions de traitement, nous avons observé que lorsque la température du traitement augmente, la dureté diminue de 25% pour 900°C

comparée à la valeur de dureté initiale.

Dans l'étude du comportement de ces revêtements en corrosion, nous avons aussi montré une dépendance significative de l'épaisseur et de la microstructure en fonction de la température de traitement thermique

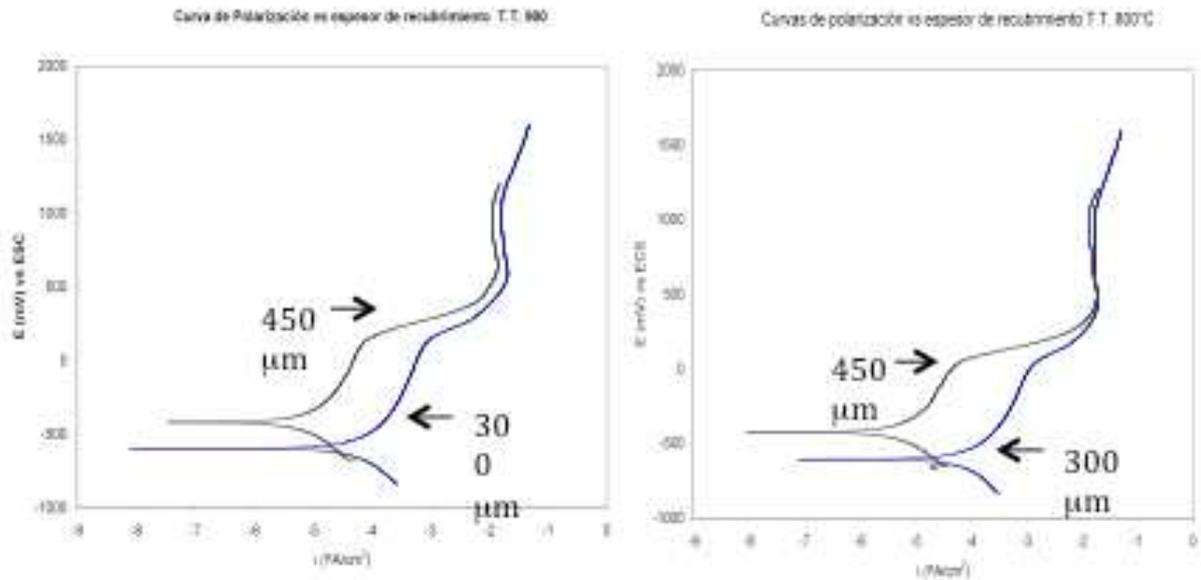


Figure 4. Influence de l'épaisseur du revêtement sur les courbes de polarisation anodique du système revêtu traité à 900°C (a) et 800°C (b).

Un des résultats parmi les plus importants de cette recherche, est le fait que le traitement thermique effectué à 900°C, sur le revêtement de 450 μm d'épaisseur, permet une réduction considérable des valeurs caractéristiques obtenues à partir des courbes de polarisation anodique (**Figure 4**). En effet, nous avons montré que cette réduction est de $E_{corr} = -592.6$ mV et $i_{corr} = 223.5$ μA/cm², pour le revêtement sans traitement thermique et une épaisseur de 300 μm à $E_{corr} = -419,4$ mV et $i_{corr} = 6$ μA/cm², correspondant au revêtement de 450 μm d'épaisseur, c'est-à-dire une réduction de la valeur de la densité de courant d'environ 97%. Cette réduction est principalement due à la résistance à la pénétration de la solution agressive grâce aux changements microstructuraux qui favorisent la cohésion interlamellaire. Le seul mécanisme de dommage trouvé dans ce cas résulte de la corrosion galvanique, liée à

une microstructure hétérogène et à la différence notable entre la nature électrochimique de la matrice et des carbures, ces derniers étant plus nobles.

En résumé, nous pouvons conclure que les traitements effectués à des températures supérieures à 600°C modifient les courbes de polarisation anodiques vers des valeurs plus petites de la densité de courant et vers des potentiels plus nobles, bien qu'il n'existe pas de véritable passivation. En effet, malgré que dans quelques zones de la courbe, la densité de courant n'augmente pas radicalement, nous n'avons jamais atteint une passivité complète. Ce phénomène, peut être expliqué en prenant en considération la nature hétérogène du revêtement multiphasé produit par les changements microstructuraux. La formation et la croissance de nouveaux carbures de chrome dans le revêtement, suite à l'accroissement de la température de traitement à 800°C, produit un nombre plus élevé de microcellules galvaniques en contact avec la solution agressive. Toutefois, au fur et à mesure que la température augmente (900°C), le nombre de microcellules galvaniques semble diminuer suite à la croissance des carbures et à leur union, ainsi que par la diffusion le Ni vers le substrat. D'autre part, l'augmentation de la cohésion entre les lamelles au fur et à mesure que la température augmente conduit à une réduction de la corrosion active le long de leurs frontières. Il semble alors que le traitement produit deux effets opposés sur le comportement à la corrosion, en tous cas pour ce revêtement, indiquant que le système est principalement conditionné par la capacité que présente le revêtement à empêcher le libre cheminement du liquide corrosif vers le substrat.

La réponse au frottement par glissement du système revêtu contre l'alumine montre que, pour les revêtements traités à 900°C et à 600°C, les valeurs des coefficients de friction à la fin de l'essai sont respectivement de 0,7 et 0,78. En plus, étant donné le contact adhésif initial entre la bille et le revêtement, il se produit des « débris », qui avec leur intégration ultérieure dans la matrice du revêtement, conduisent à une augmentation des efforts tangentiels qui contribuent à une augmentation de la valeur du coefficient de friction. C'est pourquoi le processus d'abrasion initiale dit de

« deux corps » se transforme en un processus abrasif à « trois corps ». Le mécanisme d'usure change donc graduellement avec l'accroissement de la température des traitements, entre une usure adhésive et abrasive et un mécanisme plus abrasif (**Figure 5**). En effet, pendant le contact entre la bille et le revêtement traité thermiquement, il se produit aussi un processus de rupture d'une plus grande quantité de carbures, qui se sont formés et qui ont coalescés pendant les traitements. Toutefois, les constantes d'usure déterminées pour tous les essais ont été trouvées de l'ordre de $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, indiquant un comportement satisfaisant du point de vue tribologique.

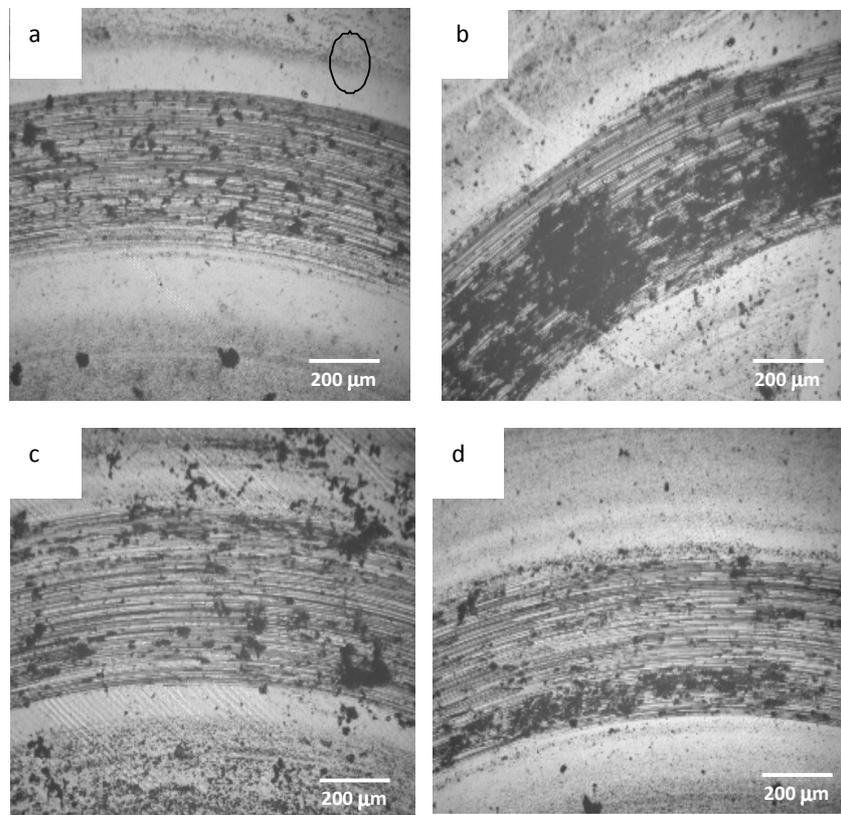


Figure 5. Photographies en MEB des pistes d'usure du revêtement CrNi-9,5%C (450 μm) pour les conditions suivantes: (a) éprouvette sans traitement; (b) traité à 600°C; (c) traité à 800°C et (d) traité à 900°C.

A mi hijo Alejandro Wilarturo
A mi esposo Wilfrido

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del convenio de Doble Titulación entre la Universidad Central de Venezuela (UCV) y la Universidad de Ciencia y Tecnología de Lille 1 (USTL1), financiado a través del Programa de Cooperación de Postgrado (PCP)- Revestimiento de Materiales entre el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT- Venezuela) y el Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Francia).

Quiero expresar mis agradecimientos:

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela y, especialmente, al Centro de Ciencia e Ingeniería de Nuevos Materiales y Corrosión (CENMACOR).

A mi tutora Profa. Mariana Staia quiero dar el más profundo y sincero agradecimiento por haberme permitido desarrollar este trabajo, así como sus sabios y oportunos consejos para lograr la culminación del mismo.

Al Profesor Elí Saúl Puchi Cabrera por su ayuda y aporte en el presente trabajo.

Al Laboratorio de Mecánica de Lille de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Lille 1, y especialmente a los Profesores J. Lesage y D. Chicot por su apoyo en la realización de este trabajo.

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) por el financiamiento recibido a través de los proyectos FONACIT-UCV F-2001000600 y FONACIT-CNRS 39270, entre la UCV y la Universidad de Poitiers, Francia.

Al Instituto EMPA, Suiza por haber realizado los recubrimientos utilizados en el presente trabajo.

A la comisión de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, en especial al Prof. Manuel Martínez , Sra Yoreima y Sra Ana por todo el apoyo brindado, paciencia y ayuda para la realización de los tramites administrativos.

Al Prof. Edwuin Carrasquero y Profa. Katterine Silva por brindarme su amistad, darme toda la ayuda y consejos durante la realización del presente trabajo

A mi amigo Prof. José Balbino por su amistad y ayuda.

A la Profa. Sonia Camero, por darme toda la ayuda para la culminación de la tesis, así como sus sabios consejos y su amistad.

A la Profa Anna Di Prinzio por todo el apoyo brindado, su amistad y ayuda en la realización de este trabajo.

Al Centro de Microscopia Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y en especial a su personal Tec. Samuel Garci e Ing. Gelin Mejias.

A todo el personal Docente, Técnico y Administrativo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por haberme apoyado y ayudado en la realización del presente trabajo.

A mi mamá y a mi hijo Alejandro que tuvieron paciencia en el tiempo que se realizo el trabajo dándome apoyo en todo momento.

Quiero expresar mi agradecimiento a mi esposo Wilfrido, por su incondicional ayuda, su gran paciencia y comprensión en todo momento.

A Dios Todopoderoso.

ÍNDICE

Resumen

Índice de Figuras

Índice de Tablas

CAPITULO 1

Introducción

CAPITULO 2

2.- Fundamento Teórico	41
2.1.- Procesos de Proyección Térmica	41
2.1.1.- Proyección Térmica de Plasma al Vacío (VPS)	44
2.2.- Características generales de los depósitos proyección térmica	45
2.3.- Características de la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de proyección térmica	48
2.3.1.- Características de la microestructura de recubrimientos de CrNiC obtenidas por proyección térmica	48
2.3.2.- Características de la microestructura de recubrimientos obtenidos por proyección térmica	51
2.4.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos	53
2.4.1.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos CrNiC	53
2.4.2.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.	55

2.5.- Comportamiento ante el desgaste de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica	57
2.5.1.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la resistencia al desgaste deslizante en los recubrimientos por proyección térmica	62
2.6.-Corrosión de recubrimientos obtenidos por proyección térmica	63
2.6.1.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre los procesos corrosivos en los recubrimientos por proyección térmica	78
CAPITULO 3	80
3.- Procedimiento Experimental	80
3.1.- Caracterización Microestructural de los Recubrimientos	82
3.2.- Tratamientos Térmicos	82
3.3.- Montaje de las secciones transversales	83
3.4- Ensayo de Dureza	85
3.5.- Caracterización de la Microestructura de los Recubrimientos	85
3.6.- Difracción de Rayos X	85
3.7.- Ensayos de Desgaste	85
3.8.- Evaluación óptica de las huellas de desgaste	87
3.9.- Evaluación de las huellas de desgaste deslizante por Microscopía Electrónica de Barrido	88
3.10.- Evaluación por Perfilometría de las huellas de desgaste deslizante	88
3.11.- Ensayos electroquímicos	89
3.12.- Evaluación de productos de corrosión	90

CAPITULO 4	91
4.- Resultados experimentales de recubrimientos de CrNi9,5%C obtenidos mediante de proyección térmica por plasma al vacío	91
4.1.-Difracción de Rayos X de los recubrimientos de CrNi9,5%C	91
4.2.- Caracterización microestructural de los recubrimientos de CrNi9,5%C	91
4.2.1.- Caracterización de la sección transversal de muestras de CrNi9,5%C con espesor de 300µm	100
4.2.2.- Caracterización de la sección transversal de muestras de CrNi9,5%C con espesor de 450µm.	106
4.3.- Resultados de los estudios empleando la microsonda electrónica CAMECA SX100	112
4.4.- Cálculo de los coeficientes de difusión a partir de los perfiles de concentración.	121
4.5.- Dureza y perfiles de dureza de los recubrimientos de CrNi9,5%C	151
4.6.- Estudio electroquímico de los recubrimientos de CrNi9,5%C	152
4.7.- Caracterización morfológica de los productos de corrosión	156
4.8.- Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas	165
4.8.1.- Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas del recubrimiento CrNi9,5% con un espesor de 300µm	165
4.8.2.-Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas del recubrimiento CrNi9,5% con un	173

espesor de 450µm	
4.9.- Comportamiento del recubrimiento ante el desgaste deslizante en seco de los recubrimientos de CrNi 9,5%C	176
CAPITULO 5	182
5.- Discusión de Resultados	182
5.1.- Discusión de los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural y microestructural	182
5.2.- Discusión de resultados obtenidos mediante los ensayos potenciodinámicos	191
5.3.- Discusión de los resultados obtenidos mediante los ensayos de desgaste empleando el tribómetro bajo la configuración bola sobre disco	199
CAPITULO 6	210
Conclusiones	210
CAPITULO 7	213
Recomendaciones	213
CAPITULO 8	214
Referencias Bibliográficas	214

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO 2	41
Figura 2.1.- Esquema de los diferentes procesos de proyección térmica	42
Figura 2.2.- Diferentes tipos de alimentación de acuerdo a la técnica de proyección térmica a emplear.	43
Figura 2.3.- (a) Requerimientos de fuente de energía/calor. (b) esquema del proceso de obtención de recubrimientos térmica	43
Figura 2.4.- Esquema del proceso de proyección térmica de plasma al vacío: (1) entrada de gases, (2) ánodo, (3) medio de vacío, (4) generador de arco (5) entrada de inyección de polvo, (6) generador de plasma	45
Figura 2.5.- Representación esquemática de la formación microestructural característica de los recubrimientos de proyección térmica.	46
Figura 2.6.- Morfología de un splat de alúmina obtenida por la técnica de HVOF: a] topografía en 3D de un splat. [b] Microscopia de barrido del splat sobre un substrato de acero inoxidable [c] Microscopia de barrido de la sección transversal de un splat sobre un substrato de sílice	47
Figura 2.7.- (a) muestra la fractura de un splat sobre un substrato de acero inoxidable; (b) vista superior de un splat sobre un substrato de aluminio. Se observan las grietas en las áreas que presentan una estructura de granos	48
Figura 2.8.- Fotomicrografía de la sección transversal de un recubrimiento de CrNiC en donde: A) matriz de NiCr, (B) Carburos, (C) óxidos de cromo, (D) poros y (E) grietas	49

Figura 2.9.- (a) EDX de los polvos de CrNiC; (b) EDX de un recubrimiento de CrNiC obtenido por la técnica de proyección térmica	50
Figura 2.10.- Patrones de difracción de rayos X para: (a) polvos; (b) recubrimiento	51
Figura 2.11.- Patrones de difracción de rayos x de polvos y recubrimientos como depositados mediante la técnica de HVOF	52
Figura 2.12.- Patrones de difracción para el recubrimiento obtenido por WC-17Co HVOF antes y después del tratamiento térmico	56
Figura 2.13.- Variación de la porosidad del recubrimiento Ni-Cr-Mo-B como-depositado y del recubrimiento con tratamiento térmico	57
Figura 2.14.- Fotomicrografía de la huella de desgaste deslizante bajo una carga de 35N: (a) huella de desgaste después del ensayo; (b) detalle de la huella del material sinterizado (c) huella de desgaste del recubrimiento de WC-12%Co; (d) detalle de la huella de desgaste del recubrimiento; (e) sección transversal del recubrimiento en la zona de la huella de desgaste indicando el deterioro del recubrimiento	60
Figura 2.15.- Velocidad de desgaste de los recubrimientos de WC-Co como función del tamaño de grano	61
Figura 2.16.-Velocidades de corrosión de carburos en soluciones buffer cubriendo un intervalo de pH desde 1-11	66
Figura 2.17.- Curvas de polarización para carburos cementados en una solución 0,01M H ₂ SO ₄ y 0,99M Na ₂ SO ₄	67

Figura 2.18.- Resistencia a la corrosión de varios grados de carburos a temperatura ambiente (NaCl 0,5 N, CH ₃ COOH 1 N, NaOH 1 N, HCl 6 N, H ₂ SO ₄ 2N, HNO ₃ 6N)	67
Figura 2.19.- Extensiva pérdida de la fase dura de carburo por corrosión en la intercara carburo/matriz	68
Figura 2.20.- Diagrama esquemático que muestra el mecanismo de ataque corrosivo del recubrimiento después de la polarización anódica	69
Figura 2.21.- Curva de polarización anódica en solución salina artificial a 18°C de los recubrimientos WC-Co-Cr y WC-Co	70
Figura 2.22.- Ataque corrosivo sobre la superficie de los recubrimientos (a) WC-Co y (b) WC-Co-Cr obtenidos por la técnica de HVOF después de la polarización anódica en solución salina	70
Figura 2.23.- (a) Corrosión localizada en la matriz de cobalto y (b) Corrosión de la matriz de NiTi	72
Figura 2.24.- Comparación de los potenciales a circuito abierto de los constituyentes de los materiales del recubrimiento y el sustrato en soluciones aireadas de H ₂ SO ₄ 5%	73
Figura 2.25.- Curvas de polarización potenciodinámica de varios recubrimientos en solución aireada 5% H ₂ SO ₄	74
Figura 2.26.-Mecanismos considerados en la literatura de los recubrimientos basados WC, a) corresponde a la corrosión de la matriz y b) corrosión de la matriz y la fase dura	75
Figura 2.27.-Mecanismo de corrosión para recubrimientos de WC-Co-Cr obtenidos por la técnica de HVOF	76

Figura 2.28.-Ataque localizado alrededor de la interfase entre las partículas duras y la matriz después de realizar una curva de polarización anódica en una solución de 3,5% de NaCl en un recubrimiento proyección térmica de WC-Co-Cr	78
Figura 2.29.-Curva de polarización potenciodinámica de recubrimientos obtenidos por proyección térmica mediante la técnica de HVOF en una solución de 1M H ₂ SO ₄	79
CAPITULO 3	80
Figura 3.1.- Esquema general del procedimiento experimental para los recubrimientos de CrNi9,5%C obtenidas mediante la técnica de proyección térmica de plasma al vacío	80
Figura 3.2- Esquema de las muestras recubiertas de CrNi9,5%C	81
Figura 3.3.- a) cortadora de disco de diamante, b) Sistema de montaje de la muestra en la cortadora	82
Figura 3.4.- a) Equipo utilizado como embutidora, y b) Pulidora de muestras	83
Figura 3.5.- Equipo de Microidentación Estática LECO M400-TT	84
Figura 3.6.- Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido	85
Figura 3.7.- Sistema computarizado para ensayo desgaste acelerado (Ball on Disk), (a) y (b) vistas frontal y superior del equipo, (c) componentes del equipo, (d) Portamuestra y (e) montaje de la muestra y detalle del montaje de la contraparte	86
Figura 3.8.- Lupa estereográfica marca Nikon	87
Figura 3.9.- Sistema de analizador de imágenes marca LECO modelo IA-3001	87

Figura 3.10.-Perfilómetro de interferometría óptica marca Zygo, modelo NewView 200	88
Figura 3.11.- Dibujo esquemático de la huella de desgaste en el par tribológico	89
Figura 3.12.- Vista general del potencióstato, conectado con la celda electroquímica	90
Figura 3.13.- Porta-cupón para colocar los recubrimientos a ser evaluados	90
CAPITULO 4	91
Figura 4.1.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300 μm , en condición de cómo depositada	92
Figura 4.2.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300 μm , tratada térmicamente a 600°C	93
Figura 4.3.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300 μm , tratada térmicamente a 800°C	94
Figura 4.4.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300 μm , tratada térmicamente a 900°C	95
Figura 4.5.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450 μm , en condición de cómo depositada	96
Figura 4.6.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450 μm , tratada térmicamente a 600°C	97
Figura 4.7.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450 μm , tratada térmicamente a 800°C	98
Figura 4.8.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450 μm , tratada térmicamente a 900°C	99

Figura 4.9.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300 μ m espesor) sin tratamiento, con los respectivos EDX de las fases presentes	101
Figura 4.10.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300 μ m espesor) tratado térmicamente a 600°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes	102
Figura 4.11.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300 μ m espesor) tratado térmicamente a 800°C y con sus respectivos EDX de las fases presentes	103
Figura 4.12.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300 μ m espesor) tratado térmicamente a 900°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes	104
Figura 4.13.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) sin tratamiento térmico y con sus respectivos EDX en las fases presentes	107
Figura 4.14.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) tratadas térmicamente a 600°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes	108
Figura 4.15.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) tratadas térmicamente a 800°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes	110
Figura 4.16.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) tratadas térmicamente a 900°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes	110
Figura 4.17.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento como recibido	112

Figura 4.18.- Perfiles de Fe, Ni, Cr and C para recubrimientos sin tratamiento térmico realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento	113
Figura 4.19.- Mapas de los elementos estudiados para el recubrimiento sin tratamiento térmico realizadas a la intercara substrato-recubrimiento	113
Figura 4.20.-Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C	114
Figura 4.21.- Perfiles de Fe, Ni, Cr and C para recubrimientos tratados térmicamente a 800°C realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento	114
Figura 4.22.- Mapas de Cr y Ni realizadas a la intercara substrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado a 800°C	115
Figura 4.23.- Perfiles de Fe, Ni, y Cr para recubrimientos tratados térmicamente a 850°C realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento	115
Figura 4.24.- Mapas de los elementos C, Ni, Cr y Fe realizadas a la intercara substrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado térmicamente a 850°C	116
Figura 4.25.-Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C	117
Figura 4.26.- Perfiles de Ni, Fe and Cr a través de la intercara recubrimiento-substrato para el recubrimiento tratado a térmicamente a 900°C	117
Figura 4.27.- Mapas de los elementos Ni y Cr realizadas a la intercara substrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado térmicamente a 900°C	118

Figura 4.28.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados y el perfil de composición de los elementos a través del recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C	118
Figura 4.29.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C	119
Figura 4.30.- Perfiles de concentración de Cr, Ni y Fe determinados a partir de la mitad de la capa intermedia hasta la superficie del acero para la muestra tratada termicamente a 1100°C	119
Figura 4.31- Mapas de los elementos C, Ni, Cr y Fe para el recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C (el mapa del carbono corresponde al material de embutición)	120
Figura 4.1.32.- Perfiles de Cromo a través de la intercara recubrimiento substrato en función de la temperatura del tratamiento	125-131
Figura 4.33.-Perfiles de Níquel a través de la intercara recubrimiento substrato en función de la temperatura del tratamiento	132-138
Figura 4.34- Perfiles de Hierro a través de la intercara recubrimiento substrato en función de la temperatura del tratamiento	139-145
Figura 4.35.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 850°C	146
Figura 4.36.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 900°C	147
Figura 4.37- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 1100°C	147
Figura 4.38.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 850°C	148

Figura 4.39.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 900°C	148
Figura 4.40.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 1100°C	149
Figura 4.41.- Variabilidad de los perfiles de Fe en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 850°C	149
Figura 4.42.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 900°C.	150
Figura 4.43.- Variabilidad de los perfiles de Fe en el recubrimiento tratado termicamente a la a la temperatura de 1100°C	150
Figura 4.44.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la respuesta a la corrosión evaluado a partir de las curvas de polarización del recubrimiento CrNi9,5%C (espesor de 300µm)	153
Figura 4.45.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la respuesta a la corrosión evaluado a partir de las curvas de polarización del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450µm	155
Figura 4.46.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300µm de espesor) sin tratamiento térmico, (a) la muestra sin corroer; (b) muestra corroída; (c) morfología de la capa de productos ; (d) detalle de la capa de productos	157
Figura 4.47.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300µm de espesor) tratado térmicamente a 600°C; (a) muestra sin corroer, (b) muestra corroída (c) morfología de la capa de productos y (d) detalle de las capas de productos	158

- Figura 4.48.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300 μ m de espesor) tratado térmicamente a 800°C: (a) muestra sin corroer; (b) muestra corroída; (c) morfología superficial de los productos de corrosión; (d) detalle de los productos de corrosión 159
- Figura 4.49.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C tratada térmicamente a 900°C (300 μ m de espesor): (a) muestra sin corrosión; (b) muestra corroída; (c) morfología superficial de los productos de corrosión; (d) detalle de la capa de productos 160
- Figura 4.50.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450 μ m de espesor) sin tratamiento térmico: (a) la muestra sin corrosión, (b) detalle de las picaduras y corrosión micro galvánica (c) capa de productos de corrosión y (d) detalle de la zona corroída 161
- Figura 4.51.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450 μ m de espesor) tratado térmicamente a 600°C: (a) muestra sin corrosión; (b) detalle del ataque localizado; (c) capa de productos; (d) detalle de la capa de productos 162
- Figura 4.52.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450 μ m de espesor) tratada térmicamente a 800°C : (a) muestra sin corrosión; (b) detalle de ataque localizado; (c) muestra corroída; (d) detalle de la capa de productos 163
- Figura 4.53.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450 μ m de espesor) tratado térmicamente a 900°C: (a) muestra sin corrosión; (b) muestra corroída ; (c) detalle de la capa de productos; (d) detalle de porosidades

- Figura 4.53.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450 μ m de espesor) tratado térmicamente a 900°C: (a) muestra sin corrosión; (b) muestra corroída ; (c) detalle de la capa de productos; (d) detalle de porosidades. 164
- Figura 4.54.- Secciones transversales de muestras corroídas de CrNi9,5% sin tratamiento térmico (espesor de 300 μ m): (a) penetración de solución en el recubrimiento; (b) parte superior del recubrimiento corroído; (c) parte media del recubrimiento corroído, (d) detalle de (a); (e) intercara hasta donde penetró la solución en el recubrimiento; (f) detalle de la zona no afectada 166
- Figura 4.55.- Fotomicrografía MEB de la parte superior del recubrimiento sin tratamiento térmico corroído y los análisis EDX correspondientes a las dos zonas indicadas (espesor de 300 μ m) 167
- Figura 4.56.- (a) Fotomicrografía MEB indicando la zona hasta donde penetró la solución; (b) análisis EDX realizado en la zona no afectada inferior cercana a la interfase recubrimiento-substrato 168
- Figura 4.57.- Secciones transversales de la muestra corroída del recubrimiento CrNi9,5% tratada térmicamente a 600°C (espesor de 300 μ m): (a) vista general del ataque; (b) distancia del ataque ocurrido en el recubrimiento; (c) detalle de la intercara recubrimiento-acero; (d) detalle de la zona superficial corroída; (e) detalle de la zona presentada en (d) 169
- Figura 4.58.- Fotomicrografía MEB de la sección transversal corroída de los recubrimientos tratados a 600°C y el análisis elemental practicado en los círculos indicados en la fotomicrografía 170

Figura 4.59.-	(a) Fotomicrografías MEB, en modo de electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C y corroído (espesor de 300µm); (b) detalle del daño en la intercara metal-recubrimiento; (c) ataque del recubrimiento cercano superficie; detalle de la fotomicrografía (c).	171
Figura 4.60.-	(a) Fotomicrografía de la sección transversal indicando el daño al recubrimiento tratado térmicamente a 900°C y corroído (espesor de 300µm); (b) detalle del ataque por el medio corrosivo en la superficie del recubrimiento	171
Figura 4.61.-	Perfiles de los elementos presentes en la sección transversal del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C y corroído (espesor de 300µm)	172
Figura 4.62.-	Fotomicrografías MEB de la intercara recubrimiento-substrato correspondiente a la sección transversal del recubrimiento tratado térmicamente a 600°C (espesor de 450µm) y corroído (modo electrones retrodispersados)	173
Figura 4.63.-	(a) Fotomicrografía de la sección transversal de la muestra tratada a 800°C y 450µm de espesor, (b) detalle de la intercara que se formó con los EDX de las respectivas zonas	174
Figura 4.64.-	(a) Sección transversal de muestras corroídas de CrNi9,5% tratada térmicamente a 900°C y corroída (espesor de 450µm); (b) detalle del daño en la superficie, (c) detalle de las dos zonas; (d) detalle de la intercara recubrimiento-acero; (e) análisis por EDX de las dos zonas indicadas en (e)	175
Figura 4.65.-	Perfil de los elementos de la sección transversal corroída del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C (espesor de 450µm)	176

Figura 4.66.- Variación de los coeficientes de fricción del recubrimiento de CrNi 9,5%C (espesor de 450µm) sometido a varias temperaturas de tratamiento térmico en función de la distancia de deslizamiento	177
Figura 4.67.- Topografía y perfiles de las huellas de desgaste del recubrimiento de CrNi9,5%C (450µm) para las siguientes condiciones: (a) muestra sin tratamiento; (b) tratada 600°C; (c) tratada a 800°C; (d) tratada a 900°C	178
Figura 4.68.- (a) Fotomicrografía MEB de la huella de desgaste del recubrimiento sin tratamiento térmico, indicando las características morfológicas de los “debris”; (b) EDX análisis de los varios puntos indicados en (a)	180
CAPITULO 5	182
Figura 5.1.- Difractogramas del recubrimiento de CrNi9,5C (espesor 450µm) obtenidas a varias temperaturas de tratamiento térmico	183
Figura 5.2.-Evolución de la microestructura del recubrimiento de CrNi9,5C con la temperatura del tratamiento térmico.	185
Figura 5.3.- Microestructura del recubrimiento de CrNi9,5C tratado térmicamente a 1100°C. Se presenta detalle de la microestructura correspondiente a las zonas a y b, el perfil de concentración a través del recubrimiento y los mapas de concentración del Fe, C y Cr en la región inferior del recubrimiento	186
Figura 5.4.- Variación de la dureza Vickers del recubrimiento de CrNi9,5C función de la temperatura del tratamiento térmico	189
Figura 5.5.- Morfología de la superficie corroída de los recubrimientos en función del tratamiento térmico	194

Figura 5.6.- Influencia del espesor sobre las curvas de polarización anódica del sistema recubierto y tratado a: (a) 900°C ; (b) 800°C	196
Figura 5.7.- Variación de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento para las muestras bajo estudio, indicando la frecuencia de los cambios bruscos en los valores de los coeficientes para las condiciones extremas de temperatura de tratamiento térmico (25°C y 900°C, respectivamente)	200
Figura 5.8.- Fotomicrografías por MEB de las huellas de desgaste del recubrimiento de CrNi9,5%C (450 μm) para las siguientes condiciones: (a) muestra sin tratamiento; (b) tratada 600°C; (c) tratada a 800°C; (d) tratada a 900°C.	202
Figura 5.9.- Huellas de desgaste del: (a.) recubrimiento sin tratamiento; (b) recubrimiento tratado térmicamente a 900°C	203
Figura 5.10.- Constantes de desgaste de los recubrimientos tratados térmicamente y sin tratar	204
Figura 5.11.- Gráfico de esfuerzo efectivo de von Mises a través del espesor de la muestra recubierta con NiCr - Cr ₂ Cr ₃ de 450 μm de espesor desarrollado bajo indentación esférica	208
Figura 5.12.- Fotomicrografía correspondiente a la huella de desgaste, correspondiente a los recubrimientos de CrNi9,5%C de 450μm de espesor y tratados térmicamente a 900°C, utilizando como contraparte una bola de alúmina. a) Huella general, b) detalle de las grietas interlamelares y formación de ranuras debido a la deformación plástica del recubrimiento	209

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO 2

Tabla 2.1.- Velocidad de corrosión de carburos en inmersión en diversos medios electrolíticos	66
---	----

CAPITULO 3

Tabla 3.1.- Parámetros de deposición del recubrimiento CrNi9,5% C.	81
--	----

CAPITULO 4

Tabla 4.1.- Cuantificación de elementos constituyentes del recubrimiento CrNi9,5%C	121
Tabla 4.2.- Posición a partir de la cual comienza el proceso difusivo (μm) para varias muestras de los recubrimientos de CrNi9.5C tratados térmicamente	122
Tabla 4.3.- Valores de dureza superficial con respecto a los tratamientos térmicos	151
Tabla 4.4. Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización correspondientes al recubrimiento de CrNi9,5%C (espesor de $300\mu\text{m}$)	154
Tabla 4.5.- Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización correspondientes al recubrimiento de CrNi9,5%C con espesor de $450\mu\text{m}$	155
Tabla 4.6.- Valores del volumen de desgaste y de la constante de desgaste para recubrimientos de CrNi9,5% C . (Contraparte – bola de Al_2O_3 de 6mm diámetro)	179

Tabla 4.7.- Resultados de los análisis EDX realizados en los puntos indicados en la Figura 4.69	181
CAPITULO 5	182
Tabla 5.1.- Valores de las áreas de la sección transversal de las huella de desgaste y de las constantes de desgaste correspondientes a recubrimientos de CrNi9,5%C con espesor de 450 μm . (Contraparte – bola de Al_2O_3 de 6 mm diámetro)	205
Tabla 5.2.-Constantes elásticas del sistema recubierto	206
Tabla 5.3.- Resultados de los parámetros de contacto Hertziano utilizando las ecuaciones 5.1 y 5.2.	207

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos duros, en general, son los más utilizados en la industria para la protección y modificación de las superficies, dando a éstas, resistencia a la abrasión, erosión, corrosión y protección térmica, de esta forma se obtiene una mayor vida útil en los componentes mecánicos. Los recubrimientos en general requieren de una buena adhesión, compatibilidad con el sustrato tanto química, como con referencia a los coeficientes de expansión térmica y, baja porosidad. La selección de los procesos de recubrimiento debe ser además compatible con las limitaciones físicas del sustrato tales como temperatura, geometría, etc

De los recubrimientos duros que existen en el mercado, los depositados mediante proyección térmica, han demostrado una gran capacidad para cubrir los requerimientos mecánicos antes mencionados. La proyección térmica, consiste en utilizar materiales metálicos, cerámicos y algunos polímeros en forma de polvos o alambres los cuales son atomizados y depositados en estado fundido o semifundido, sobre un sustrato previamente preparado. Siendo por ejemplo, los recubrimientos combinados de carburo tungsteno con otros elementos como por ejemplo el cromo, cobalto, níquel, etc. Los que han mostrado un buen comportamiento frente al desgaste. [Kawakita *et al.* 2003]

Los recubrimientos más utilizados industrialmente son los recubrimientos a base de WC, aunque estos tipos de recubrimientos son una buena alternativa, y son conocidos por su alta resistencia al desgaste, presentan una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 450°C, a partir de esta temperatura los carburos pueden presentar

descarburización con pérdida en sus propiedades mecánicas, esta degradación también afecta su resistencia al desgaste. En contraste con estos recubrimientos los CrNi-Cr₂C₃ presentan un buen comportamiento a altas temperaturas, estos recubrimientos minimizan el desgaste y la corrosión, tienen bajo coeficiente de fricción y buena estabilidad térmica por encima de los 850°C. [Roy *et al.* 2006, Guilemany *et al.* 2002]

En ingeniería, en situaciones de desgaste pueden ocurrir reacciones químicas y electroquímicas con el medio. El desgaste se puede presentar de varias formas como erosión, abrasión, deslizamiento o frotamiento, estos procesos pueden ser referidos como corrosión por desgaste. Típicos ejemplos incluyen el desgaste de componentes mecánicos que operan en procesamiento de minerales, en atmósfera marina, en la industria del papel, manejo de combustibles, industria petrolera y petroquímica, etc. En cada una de estas situaciones esta presente o se genera un medio agresivo, el cual puede atacar la superficie metálica. Por lo tanto se ha hecho necesario buscar nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas y mecánicas que los hagan resistentes a condiciones de trabajo en extremo severas.

Algunos investigadores [Suegama *et al.* 2002], han reportado que los recubrimientos de Cr₂C₃-NiCr presentan una buena resistencia a la abrasión, debido principalmente a la resistencia y estabilidad de la fase dura presente, la cual provee mayor resistencia a la corrosión de la matriz NiCr.

Durante los procesos de proyección térmica ocurren modificaciones de las fases presentes en la materia prima inicial, puede ocurrir oxidación de las partículas permitiendo la formación de óxido y los Cr₃C₂ se descompone en grafito y Cr₇C₃, esta fase presenta peores propiedades tribológicas que el carburo inicial, de la serie de carburos (Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ y Cr₃C₂) el Cr₃C₂ presenta las mejores propiedades mecánicas y mejor resistencia al desgaste. En el proceso de solidificación una parte de la fase NiCr solidifica con una estructura amorfa o nanocristalina debido a la alta velocidad de enfriamiento. [Guilemany, *et al.* 2002]

Usando adecuados tratamientos térmicos se ha encontrado que mejora las propiedades tribológicas de estos recubrimientos, ya que incrementan la adhesión debido a

los procesos difusivos entre el recubrimiento y el sustrato. Algunos autores [Bolelli *et al.* 2008], encontraron que tratamientos térmicos de 1 hora, a una temperatura de 600°C, mejoraban las propiedades de los recubrimientos debido a la precipitación de fases secundarias las cuales reforzaban y mejoraban sus propiedades tribológicas.

En cuanto a la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos esta la provee la matriz de NiCr presentado propiedades de recubrimiento tipo barrera, lo cual ayuda a no observar ataques en la intercara recubrimiento-sustrato. Se debe considerar además que su resistencia a la corrosión va a depender de la ausencia de poros, hoyuelos, microgrietas, etc., ya que estos defectos pueden permitir la entrada del medio agresivo hasta el metal base, formándose un par galvánico, con ataque del sustrato y pérdida de las propiedades del recubrimiento. Es importante hacer notar que cuando tenemos daño causado por desgaste, la velocidad de corrosión se acelera debido a la presencia de las partículas y material que es removido

En la literatura [Bolelli *et al.* 2008], se han realizado algunos estudios sobre la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por proyección térmica y sometidos a tratamientos térmicos. Estos procesos pueden mejorar la resistencia a la corrosión de recubrimientos metálicos por proyección térmica debido a los cambios microestructurales, remoción de defectos tales como poros y bordes de las lamellas, este último limita la capacidad de pasivación del recubrimiento.

Otra de las grandes ventajas de los tratamientos térmicos es la disminución de los esfuerzos residuales, lo cual impide que el recubrimiento sufra de delaminación y agrietamiento. Se ha reportado [Khameneh *et al.* 2006], que la disminución de los esfuerzos residuales incrementa la resistencia al desgaste de los recubrimientos, ya que incrementan los esfuerzos residuales compresivos de los mismos.

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar como afecta los tratamientos térmicos la microestructura, así como los procesos de difusión de recubrimientos CrNi9,5%C, obtenidos por la técnica de proyección térmica VPS (Vacuum Plasma Sprayed) con dos espesores 300µm y 450µm, y relacionar estos cambios microestructurales con su resistencia a la corrosión y al desgaste deslizante.

CAPITULO 2

2. Fundamento Teórico

2.1. Procesos de Proyección Térmica

Los procesos de proyección térmica, tal como han sido definidos por la **ASM**, agrupan un número de técnicas en donde materiales metálicos, cerámicos y algunos polímeros, en forma de polvos o alambres, son atomizados y depositados en estado fundido o semifundidos sobre un sustrato para la formación de un recubrimiento (ver Figura 2.1).

En los últimos años, los procesos de proyección térmica se han establecido como un método de protección a nivel industrial y, entre sus aplicaciones, se pueden citar la restauración dimensional de piezas desgastadas y su uso como barreras térmicas, como conductor térmico, como conductores eléctricos o de resistencia, para protección electromagnética, para el incremento o retraso de radiación, para la protección contra varias formas de desgaste tales como abrasión, erosión y rayado, y para propósitos decorativos, entre otros. Metales, aleaciones, óxidos de metal, carburos, mezclas de cerámicos y metal, en forma de alambres, cilindros y polvos pueden ser depositados sobre diversos sustratos [Fig. 2.2]. Estos recubrimientos son empleados en muchas industrias incluyendo la aeroespacial, agricultura, automóviles, minería, papel, refinerías, químicas, biomédicas, etc. Los procesos son fáciles de usar, con un costo bajo de operación y contribuyen a un aumento apreciable de la vida útil de los componentes [Hernan *et al.* 1996].

La mayor ventaja de los procesos de proyección térmica es la amplia variedad de materiales que pueden ser usados como recubrimiento, pero tienen como requisito la propiedad de fundirse sin descomponerse. La segunda gran ventaja es la capacidad de la mayoría de los procesos de proyección térmica de poder aplicar recubrimientos sin llegar a calentar significativamente el sustrato. De este modo, materiales con alto punto de fusión pueden ser aplicados y finalmente maquinados. [ASM. 2004]

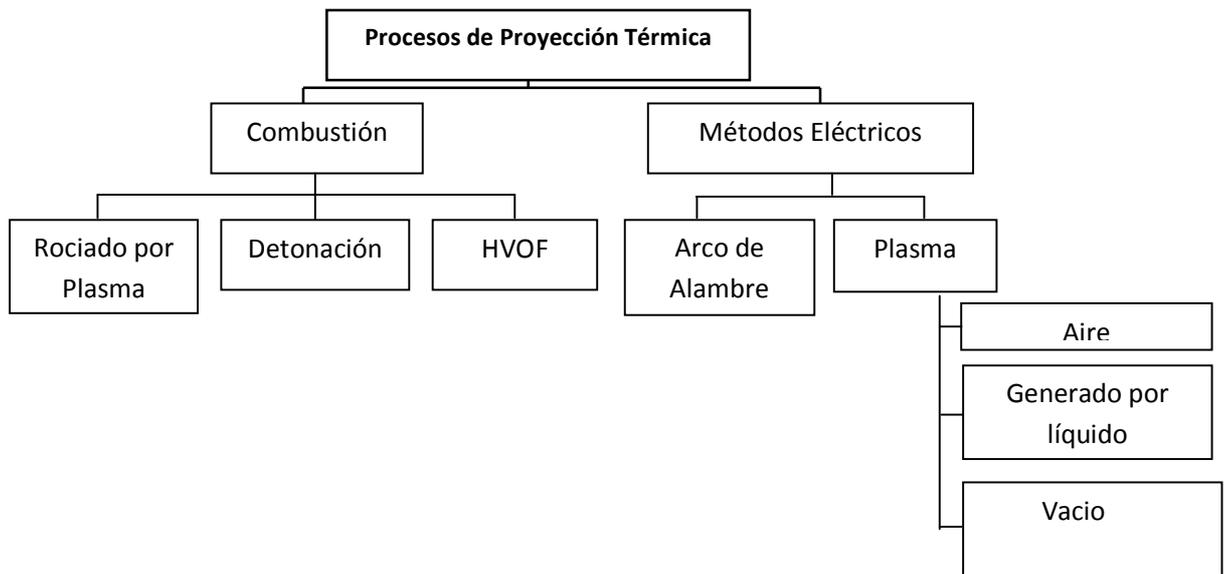


Figura. 2.1.- Esquema de los diferentes procesos de proyección térmica [Bunshad. 2001]

Los procesos de proyección térmica permiten la obtención de recubrimientos con espesores mayores de 50 μm . Una amplia gama de materiales pueden ser rociados térmicamente para una gran variedad de aplicaciones, con una excelente calidad asegurada mayormente debido a la introducción de nuevas técnicas de rociado, mejoras en los procesos de deposición, el empleo de nuevas o mejores técnicas de producción de polvos y el uso de mejores procedimientos de aseguramiento de calidad. [Hernan *et al.* 1996, Kawakita *et al.* 2003].

El principio de la proyección térmica consta en fundir el material de alimentación (alambre o polvo) (Fig. 2.3), acelerar este material ya fundido o semifundido e impactarlo sobre un substrato, donde rápidamente se solidifica formándose así el recubrimiento. Para esto se necesita una fuente de calor y un medio para acelerar el material. [H. Hernan *et al.* 1996].

En la Figura 2.3, se puede observar un esquema del proceso de proyección térmica; el material de alimentación, en forma de polvo o sólido es fundido y propulsado en el efluente de la flama. La alta temperatura para fundir es activada químicamente (a través de la combustión) o eléctricamente (en arco), estos métodos aceleran las partículas hacia el substrato, donde el material solidifica formando un deposito. Cuando estos materiales en formas de gotas semifundidas chocan con la superficie se forma un *splat*, que es resultado de este impacto, los choque sucesivos de las partículas vienen a formar el revestimiento. [Hernan *et al.* 1996].

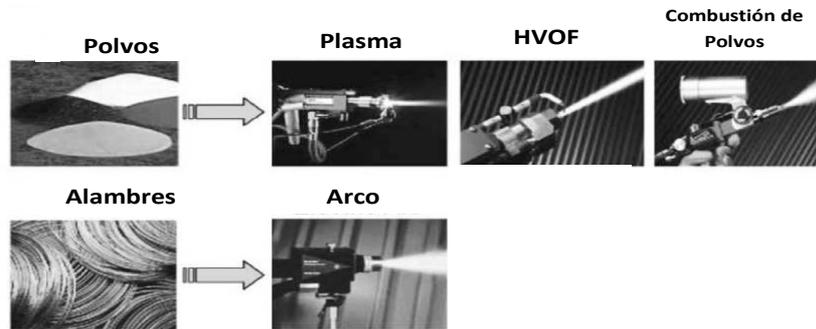


Figura 2.2.- Diferentes tipos de alimentación de acuerdo a la técnica de proyección térmica a emplear.

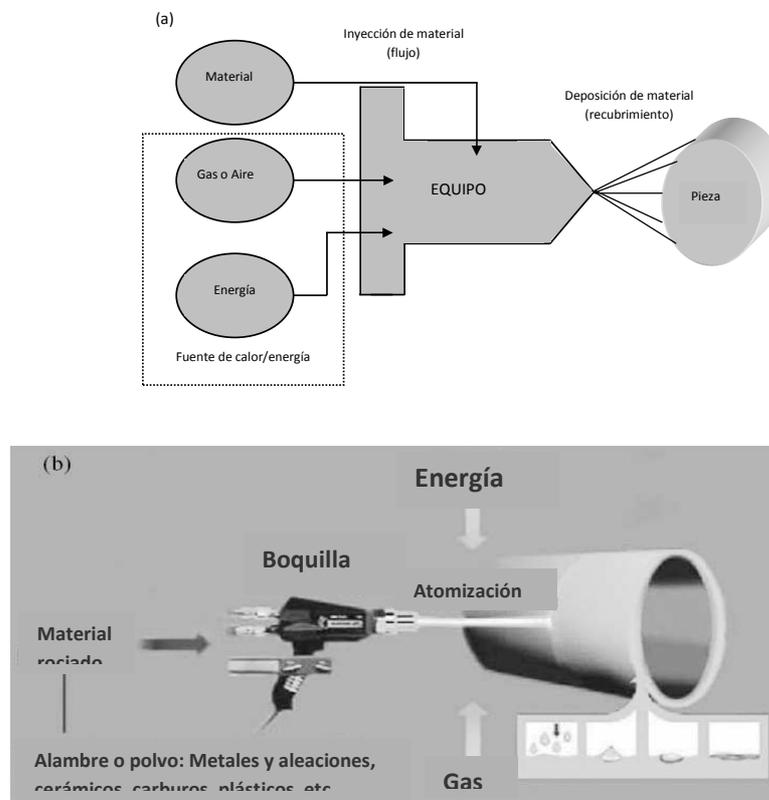


Figura 2.3.- (a) Requerimientos de fuente de energía/calor. (b) esquema del proceso de obtención de recubrimientos térmica. [Bunshad. 2001].

Tal como se puede observar de la Figura 2.2, existen varias técnicas de deposición que se clasifican, generalmente, en función del modo de suministro del calor necesario para la fusión del material que será depositado y la naturaleza del ambiente en el cual se realiza el proceso.

Sin embargo, teniendo en cuenta que en el presente trabajo los recubrimientos bajo estudio han sido obtenidos mediante la técnica de proyección térmica mediante plasma a al vacío [VPS], a continuación se realizará una breve descripción de este método.

2.1.1. Proyección Térmica de Plasma al Vacío (VPS)

La técnica de deposición proyección térmica de plasma al vacío (VPS) fue desarrollada alrededor de 1973, con la finalidad de obtener depósitos de recubrimientos resistentes a las altas temperaturas, para producir depósitos puros de cobre o tantalito para aplicaciones electrónicas. [Pawlowski. 2008]. Actualmente esta técnica de deposición es muy usada debido a la alta velocidad de recubrimiento sobre los 500m/s y su elevada temperatura 15000°K [Luo *et al.* 2007], debido a la larga longitud del cañón (250 mm) y la reducida transferencia de calor se utiliza presiones mas bajas con respecto a las otras técnicas lo que se traduce en recubrimientos mas uniformes [Alcalá *et al.* 2001].

El equipo de VPS se puede observar en la Figura 2.4 el equipo trabaja con una mezcla de gases, que son argón mezclado con hidrogeno, helio o nitrógeno, la velocidad del flujo es de 90 a 200slpm, la velocidad del flujo de plasma está entre los 1500 a3500 m/s. [Pawlowski. 2008].

Los recubrimientos tienen una baja porosidad alrededor de 1 a 2%, la fuerzas de enlace son bastante altas alrededor de 80MP, y los espesores del recubrimiento van desde 150 hasta 500µm. [Pawlowski. 2008].

Scrivani *et al* (2003), estudiaron las propiedades de los recubrimientos de CoNiCrAlY, obtenidos por tres técnicas de deposición APS, VPS y HVOF, encontraron que en relación a la microestructura los recubrimientos obtenidos por APS presentaron altas cantidades de partículas sin fundir, los recubrimientos obtenidos por HVOF también presentó partículas sin fundir y en el caso de los recubrimientos obtenidos por VPS no se observaron. Los depósitos que obtuvieron por la técnica de VPS fueron muy densos, debido a que la técnica de proyección es más rápida y la energía cinética acoplada con la entalpia del plasma producen un mejor recubrimiento En cuanto a

la microdureza encontraron que para las tres técnicas la microdureza fueron del mismo orden de magnitud

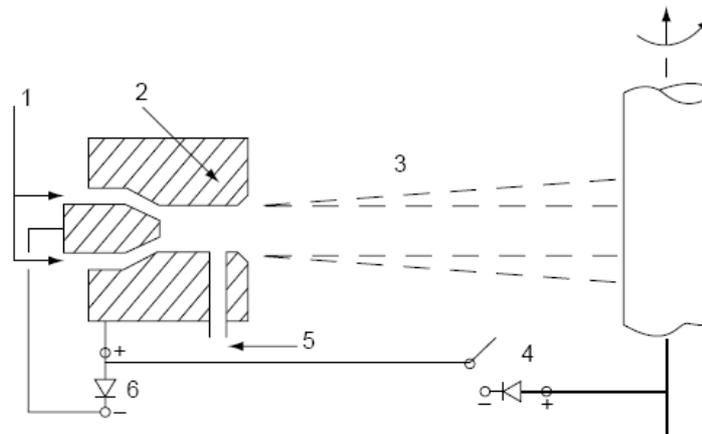


Figura 2.4.- Esquema del proceso de proyección térmica de plasma al vacío: (1) entrada de gases, (2) ánodo, (3) medio de vacío, (4) generador de arco (5) entrada de inyección de polvo, (6) generador de plasma [Pawlowski. 2008].

Brand *et al* (1997), realizaron estudios donde se compararon el comportamiento de deposición por las técnicas de HVOF y VPS de recubrimientos nanoestructurados de aleaciones basadas en hierro, con respecto a la formación de óxidos, ya que al incrementar la cantidad de óxidos en los recubrimientos, disminuye las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, por lo que en el caso de los recubrimientos obtenidos por VPS al no presentaron óxidos sus propiedades mecánicas fueron mejores que los recubrimientos obtenidos por HVOF.

2.2. Características generales de los depósitos proyección térmicas

La microestructura del depósito de proyección térmica está basada en la solidificación de muchas gotas fundidas individuales, formando un *splat*, que resulta cuando una gota de material fundido, de 10 μm de diámetro, choca en la superficie, aplanándose y solidificándose. La agrupación de estos *splats* forma el depósito.

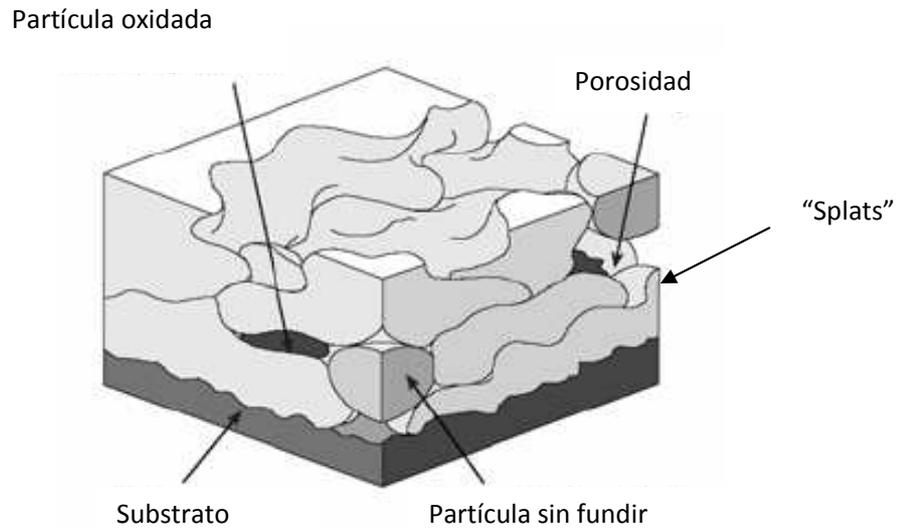


Figura 2.5.- Representación esquemática de la formación microestructural característica de los recubrimientos de proyección térmica. [Vencl *et al.* 2006]

En la Figura 2.5 se presenta un corte transversal donde se puede observar la microestructura típica de un recubrimiento, la cual tiene porosidades, partículas sin fundir, inclusiones y óxidos.

Los *splats* son enlazados de forma compresiva y adhesiva, lo cual resulta como consecuencia de la alta velocidad de impacto y la rápida solidificación de las partículas fundidas, cuyos tamaños oscilan entre 10-100 μm . La morfología de un *splat* se presenta en la Figura 1.9. Las propiedades físicas y el comportamiento de tales depósitos es dependiente de los esfuerzos cohesivos entre los *splats*, el tamaño y la morfología de los mismos, de la porosidad, la cantidad de grietas y defectos generados y finalmente de la estructura de granos ultrafinos dentro de los mismos *splats*. Los aspectos físicos y mecánicos de formación de *splats* dependen de la temperatura, la viscosidad, la tensión superficial de los *splats*, sus interacciones con el sustrato, etc. Por otro lado, la morfología de los *splats* depende de una variedad de factores donde los más importantes son la velocidad de la partícula, temperatura, diámetro y perfil de anclaje del sustrato, velocidad de enfriamiento, criterios de solidificación, nucleación y crecimiento de cristales, formación de fases, etc., [Bunshad. 2001, García *et al.* 2001]

Perry *et al.* (2002) estudiaron el fenómeno de formación de los *splats* de alúmina sobre varios sustratos. La Figura 2.6 muestra el modelo en 3D de formación y solidificación de un simple *splat*. Cada columna dentro de un simple *splat* es producido por un plano frontal de solidificación alrededor de múltiple sitios de nucleación en la intercara *splat-splat* y sustrato-intercara *splat*. Como se observa en la Figura 2.6, los discos presentan un hueco en el centro lo cual fue característico en todos los discos independientemente del sustrato. Por otro lado los *splats* obtenidos por HVOF no presentaron grietas en la superficie, a excepción de pequeñas áreas que exhiben estructuras de granos.

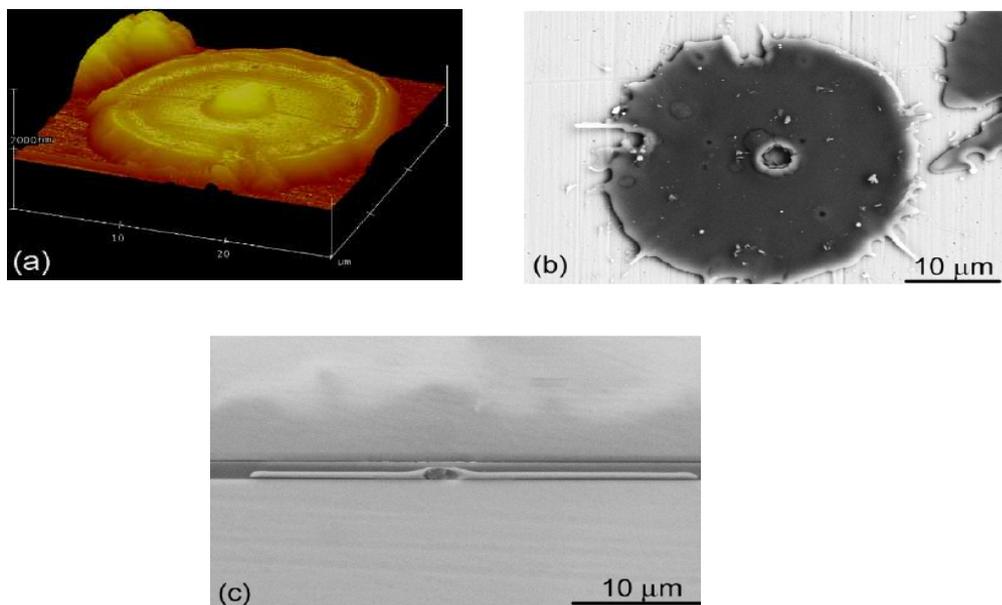


Figura 2.6.- Morfología de un *splat* de alúmina obtenida por la técnica de HVOF: a] topografía en 3D de un *splat*. [b] Microscopia de barrido del *splat* sobre un sustrato de acero inoxidable [c] Microscopia de barrido de la sección transversal de un *splat* sobre un sustrato de sílice [Perry *et al.* 2002].

La Figura 2.7 corresponde a la fotomicrografía de la sección transversal de un depósito fracturado de alúmina obtenido por la técnica de plasma. Se puede observar la morfología de los granos columnares debido a altas velocidades de solidificación. Los modelos de microestructura desarrollados durante los procesos de solidificación sugieren una nucleación heterogénea de las

fases sólidas seguidas de un crecimiento columnar. La formación de fases metaestables es frecuente [Perry *et al.* 2002].

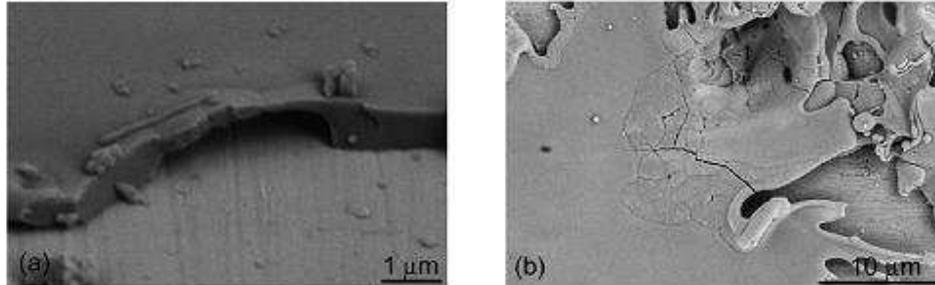


Figura 2.7.- (a) muestra la fractura de un *splat* sobre un sustrato de acero inoxidable; (b) vista superior de un *splat* sobre un sustrato de aluminio. Se observan las grietas en las áreas que presentan una estructura de granos [Perry *et al.* 2002].

2.3. Características de la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de proyección térmica.

2.3.1. Características de la microestructura de recubrimientos de CrNiC obtenidas por proyección térmica.

Los recubrimientos a base de CrNiC presentan buenas propiedades tribológicas en condiciones de trabajo severas tales como altas temperaturas, medios ambientes agresivos. Como ejemplo, se podría nombrar su uso en la fabricación de las aspas de turbina a vapor o de los tubos de los intercambiadores de vapor en plantas de energía. Estos recubrimientos mantienen alta resistencia al desgaste, así como resistencia a la corrosión por encima de los 980 °C, contribuyendo a un incremento considerable en la vida útil de estos componentes. Diferentes estudios indican que el Cr_2O_3 es un óxido protector que se forma preferiblemente a altas temperaturas. [Guilemany *et al.* 2002]

La microestructura típica de los recubrimientos de CrNiC obtenidos por proyección térmica esta compuesta de varias fases las cuales presentan diferentes tonalidades de grises hasta el negro, tal como se puede observar en la Figura 2.8. En esta Figura, las fases de color gris oscuro corresponden a los carburos de cromo (Cr_3C_2 y Cr_7C_3), mientras el color negro corresponde a los óxidos (Cr_2O_3), que generalmente se ubican en los bordes de los *splats*. La matriz de níquel

es de tono gris más claro y contiene Cr y C disueltos. Los carburos se distribuyen de forma heterogénea en la matriz metálica y la morfología varía en un amplio rango desde dendrita gruesa hasta finas partículas redondas. Algunos de los *splats* están enriquecidos con partículas de carburos, mientras otras aparecen con una morfología simple de dendritas con color brillante (fase metálica), o una fina fase eutectoide. También, se observa una estructura lamellar de color gris claro. [Tao *et al.* 2009, Guilemany *et al.* 2002, Guilemany *et al.* 2006, Celik *et al.* 2005].

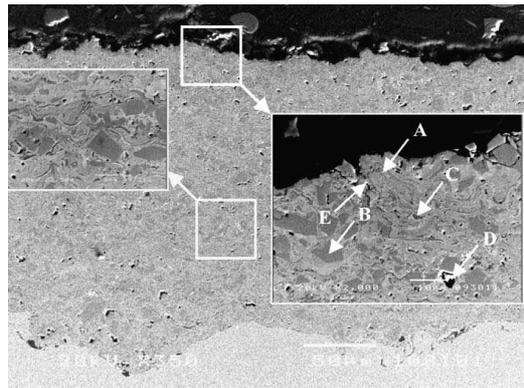


Figura 2.8.- Fotomicrografía de la sección transversal de un recubrimiento de CrNiC en donde: A) matriz de NiCr, (B) Carburos, (C) óxidos de cromo, (D) poros y (E) grietas. [Guilemany *et al.* 2006].

Durante los procesos de deposición ocurren modificaciones tanto desde punto de vista de la estructura, como de la composición de las fases presentes en los polvos. La oxidación de las partículas tiene lugar en la flama permitiendo así la formación de óxidos. El Cr_3C_2 se descompone en grafito y Cr_7C_3 , el cual presenta propiedades tribológicas inferiores a los carburos iniciales. En otros casos, el carbón puede oxidarse formando CO y CO_2 . Estos procesos son promovidos de por el exceso de oxígeno. Se ha reportado que durante el proceso de rociado del polvo, los contenidos de Cr y C se incrementan en la región metálica fundida, debido a la disolución de carburos. La serie de carburos (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 y Cr_3C_2) el Cr_3C_2 es el que posee mejores propiedades mecánicas y los recubrimientos con gran contenido de este carburo presenta mejor resistencia al desgaste. [Guilemany *et al.* 2002]. En el proceso de solidificación, una parte de la matriz de NiCr solidifica con una estructura amorfa o nanocristalina debido a la velocidad de enfriamiento. En la Figura 2.9 se puede observar un espectro típico de difracción de rayos X de un recubrimiento de CrNiC

obtenido mediante la deposición por proyección térmica. [Guilemany *et al.* 2002, Matthews *et al.* 2009, Marcano *et al.* 2008, Guilemany *et al.* 2006].

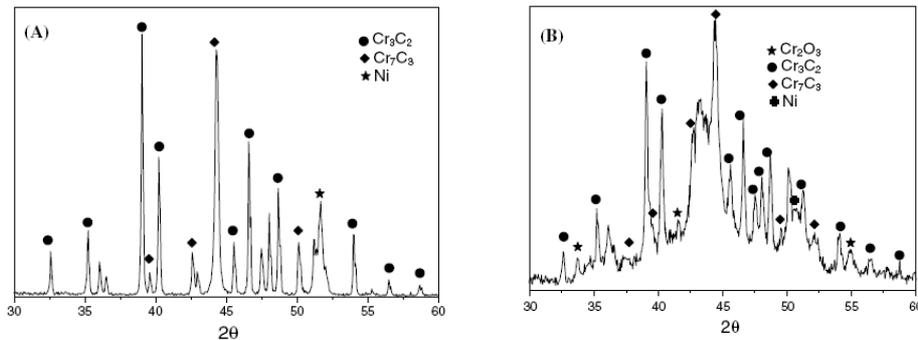


Figura 2.9.- (a) EDX de los polvos de CrNiC; (b) EDX de un recubrimiento de CrNiC obtenido por la técnica de proyección térmica [Guilemany *et al.* 2006].

Por otro lado, se determinó que cuando los contenidos de cromo llegan a valores críticos, la capa continua de Cr_2O_3 que se forma sobre la superficie del recubrimiento presenta fuertes enlaces asegurándole así una alta protección. [Tao *et al.* 2009]

Staia *et al.* (2001), evaluaron el efecto sobre la microestructura de los recubrimientos Cr_3C_2 -NiCr obtenidos por la técnica de proyección térmica por plasma variando la presión de deposición entre 300-1200 mbars, en una atmósfera controlada de nitrógeno. Encontraron que las condiciones de deposición tienen una influencia considerable sobre la microestructura. Las fases identificadas, empleando la técnica de difracción de rayos X, fueron Cr_3C_2 Ni-Cr, Cr_7C_3 y CrO_2 , además de la fase carboniturada, la cual depende de la fracción de C y N en el recubrimiento. Evaluaron valores de alta dureza de 2296 HV_{50} , especialmente en recubrimientos que contenía una mayor cantidad de carburos que de nitruros.

2.3.2. Características de la microestructura de recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

Los recubrimientos a base de carburo de tungsteno (WC) obtenidos mediante la técnica HVOF presentan una excelente resistencia al desgaste. Estas propiedades mayormente se deben a la alta velocidad con que salen las partículas semifundidas durante el proceso de rociado.

De los patrones de difracción de rayos X (Figura 2.10), que corresponden a los polvos iniciales y a los recubrimientos, respectivamente se puede observar la presencia de W, W_2C y WC. Sin embargo, en el recubrimiento se observa la existencia de una fase amorfa, característica a los procesos de enfriamiento fuera de equilibrio. Se encontró, que estos recubrimientos van a tener una estructura porosa abierta, con disolución de WC dentro del aglutinante y van a presentar una alta relación de carburos finos en un área superficial mayor, con aumento en la cinética de disolución. [Shipway *et al.* 2005].

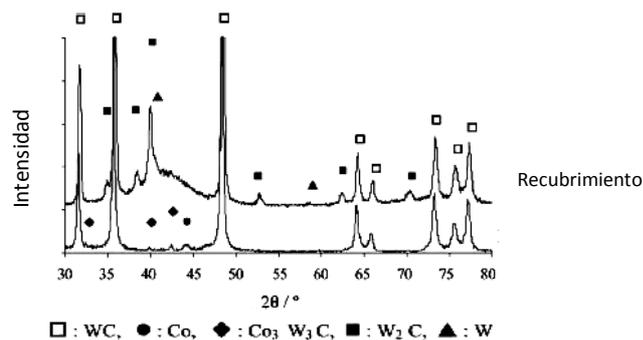


Figura 2.10.- Patrones de difracción de rayos X para: (a) polvos; (b) recubrimiento [Shipway, *et al.* 2005].

Durante el rociado, la fase de cobalto aglutina las partículas de WC-Co fundidas con lo cual los granos de WC pueden ser disueltos dentro del metal líquido resultando en una solución de tungsteno y carbón en cobalto. Cerca de la superficie externa de las partículas del polvo, hay una mayor disolución de los granos del WC, promovidos por el retiro del carbón de la solución fundida debido a la reacción con el oxígeno de los gases circundantes para formar monóxido de carbono. Debido al impacto y subsiguiente enfriamiento, el W_2C y W pueden precipitar desde el líquido, con algún remanente líquido, formando una matriz amorfa que contiene tungsteno, carbón y cobalto. Las diferencias en las concentraciones de tungsteno y carbón en la fase aglutinante pueden ser

observados cualitativamente en el microscopio de barrido, en imagen de electrones secundarios. Todas las áreas basadas en la fase aglutinante son fases amorfas con tungsteno y carbón disueltos en este, pero las regiones brillantes (región rica en tungsteno) de la fase aglutinante se cree que se originan desde la superficie de las partículas de polvo [Cho *et al.* 2006].

En la Figura 2.11, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los polvos y los recubrimientos depositados. Se observa que los recubrimientos contenían W_2C y W , los cuales se forman a partir de WC debido a la pérdida de carbón durante el proceso de deposición. En el caso de los recubrimientos Cr, el W metálico no fue detectado [Cho *et al.* 2006]

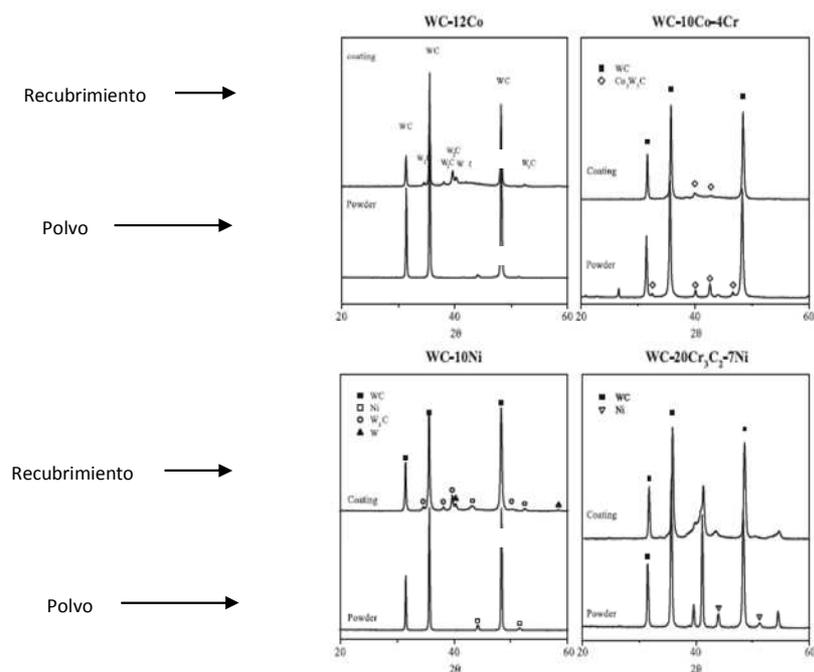


Figura 2.11.- Patrones de difracción de rayos x de polvos y recubrimientos como depositados mediante la técnica de HVOF [Cho *et al.* 2006].

El tungsteno combinado con el carbono forma dos carburos cuya estructura es hexagonal compacta (hcp), particularmente el WC y W_2C , según se muestra en la Figura 2.12. El cobalto es hcp por debajo de $700\text{ }^\circ\text{K}$ y fcc por encima de esta, pero un significativo aumento de fases fcc es frecuentemente retenido en el sinterizado del $WC-Co$. El carburo de tungsteno puro (WC) en

ausencia de cobalto no puede ser fundido en condiciones atmosféricas estándar, pero en cambio se puede descomponer en una fase líquida y una de grafito por encima de 2780°C [Loverlock *et al.* 1998].

Para las aleaciones de WC-Co, el contenido de cobalto, carbono y el tamaño de grano del carburo son los factores más importantes que influyen en la estructura y propiedades mecánicas de los materiales a base de carburos cementados. El contenido de carbono es cuidadosamente controlado durante la sinterización de los carburos cementados, pues ya que una pequeña deficiencia del contenido de carbono da como resultado la formación de un carburo complejo frágil, tal como las fases eta (η) ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$) en estas aleaciones [Li *et al.* 1996]

2.4. Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos

2.4.1. Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos CrNiC

Los tratamientos térmicos, en general, incrementan tanto la adhesión del recubrimiento debido a los procesos difusivos entre el recubrimiento y el sustrato, así como su dureza [Guilemany *et al.* 2002].

Después de realizar los tratamientos térmicos para estos tipos de recubrimientos, se han encontrado en los recubrimientos de CrNiC se evidencia de acuerdo a EDX encontrados en la literatura [Tao *et al.* 2009], en el caso de recubrimientos como depositados las fases presentes son mayormente NiCr (fcc) y Cr_7C_3 . En el caso del óxido de cromo, debido a su bajo contenido, los picos que le corresponde en los espectros de difracción de rayos X no son claramente identificados. Cuando los recubrimientos son tratados térmicamente se puede notar cambios en los espectros de difracción de rayos X, tales como la presencia de nuevas fases como el Cr_{23}C_6 , la cual es la forma más estable de los carburos de cromo y es considerado como el producto de la interacción entre el Cr_7C_3 y los átomos de cromo en el recubrimiento. Con procesos térmicos continuos, los picos de NiCr tienden a incrementarse [Tao *et al.* 2009].

En los procesos de solidificación una parte de la matriz de NiCr solidifica con una estructura amorfa o nanocristalina debido a la alta velocidad de enfriamiento. Con los tratamientos térmicos también existen cambios microestructurales, tales como cambios en los

carburos iniciales, los cuales tienden a redondearse perdiendo su forma facetada y se tendrá nuevas producciones de carburos, donde en este caso la matriz de Ni no actúa como aglutinante [Guilemany *et al.* 2002].

La precipitación de los carburos y su desarrollo durante el tratamiento térmico ocurre a lo largo del recubrimiento durante las primeras 50 horas de tratamiento, tal como ya se describió en la literatura [Tao *et al.* 2009]. La estructura encontrada generalmente se puede clasificar en tres tipos característicos: una fase metálica dendrítica, un compuesto metal-carburo y láminas eutécticas, donde la proporción encontrada de cada una depende del tratamiento térmico aplicado.

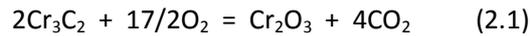
La mayor cantidad de nuevas fases de carburos mediante la precipitación, después de un tratamiento térmico, ocurre preferencialmente en los *splats* cuya microestructura corresponde a un compuesto metal-carburo. Los mecanismos de disolución de los carburos de cromo pueden ocurrir por la difusión de carbono dentro de la matriz metálica debido que el coeficiente de difusión del carbono en el níquel [$D_{C-Ni} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 730-1200°C] es mucho más alto que la de cromo en níquel [$D_{Cr-Ni} = 6 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 850-1020°C]. Debido a este fenómeno de nucleación preferencial, los recubrimientos tratados térmicamente presentan una microestructura más uniforme que los recubrimientos sin tratamiento térmico [Tao K. *et al.* 2009].

Los valores de dureza de los recubrimientos van a depender de dos factores diferentes tales como la cantidad y el tamaño de los precipitados, así como la cohesión del recubrimiento.

Precipitados pequeños y perfectamente distribuidos dan mayores valores de dureza que precipitados de gran tamaño y mal distribuidos. También, se debe tomar en consideración que la disolución de algunos de los precipitados durante un proceso de tratamiento térmico posterior puede generar una disminución en los valores de dureza [Guilemany *et al.* 2003]

En sus investigaciones Tao *et al.* (2009), evaluaron el efecto del tiempo del tratamiento térmico a 650°C en aire sobre la microestructura de los recubrimientos NiCrC, encontrando que la dureza se incrementaba inicialmente a las 10 horas de tratamiento y posteriormente se estabilizaba, siendo mayor el valor de dureza que los recubrimientos sin tratamiento. Este incremento lo atribuyeron a la precipitación, tamaño, distribución y comportamiento de los precipitados formados, el cual tiene efecto sobre el comportamiento mecánico de los materiales.

En otros estudios realizados empleando recubrimientos de CrNiC obtenidos mediante el proceso HVOF y tratados térmicamente [He *et al.* 2000] se determinó un ligero incremento en la dureza que fue atribuido a la precipitación de un óxido, el cual se forma por un proceso de oxidación interna responsable de la precipitación y dispersión de partículas de Cr₂O₃ durante el tratamiento térmico, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Algunos autores [Matthews *et al.* 2003, Guilemany *et al.* 2002], realizaron estudios de tratamientos térmicos a varias temperaturas en recubrimientos de CrNiC obtenidos empleando las técnicas de HVOF y HVOF, en dos tipos de atmósferas (aire y argón) y encontraron que los recubrimientos tratados en aire presentaron mayores valores de dureza, debido a un proceso de oxidación interna que tiene lugar, en comparación con los obtenidos por HVOF.

También, se ha encontrado en algunos de los estudios [Guilemany *et al.* 2002] que el incremento en la dureza se pudiera asociar a la presencia de la fase Cr₃C₂ y su fina distribución en la matriz de níquel, lo que correspondería a un mecanismo de endurecimiento por precipitación y este proceso dependerá de una adecuada temperatura. Sin embargo, ha sido reportado que a ciertas temperaturas mayores de 760°C se ha encontrado un crecimiento del tamaño de las partículas de estos carburos, lo que produce una disminución de la dureza del recubrimiento.

2.4.2. Efecto de los tratamientos térmicos sobre los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

Se han reportado que los tratamientos térmicos pueden modificar beneficiosamente los depósitos de WC-Co. Algunos autores [Khameneh *et al.* 2006] indican que tiene lugar una reacción exotérmica en estos recubrimientos a una temperatura aproximada de 860°C. Esta reacción se relaciona con el proceso de recristalización de la matriz amorfa dentro de la fase de carburos. También mostraron que los tratamientos térmicos a todas las temperaturas estudiadas contribuye a una reducción en el valor de los esfuerzos residuales de tensión en los recubrimientos, asegurando así una mejor adhesión.

Stoica *et al.* (2005), realizaron estudios sobre estos recubrimientos y presentaron el espectro de difracción de rayos X, de los polvos, del recubrimiento y del recubrimiento con tratamientos térmicos, para comparación. Observaron que la mayoría de los picos correspondían al de carburo de tungsteno (WC). Las altas intensidades fueron obtenidos para polvos de WC-10%Ni.

Kharmeneh *et al.* (2006), realizaron una evaluación de un recubrimiento de WC-17%Co utilizando difracción de rayos X antes y después del tratamiento térmico. (Fig. 2.12)

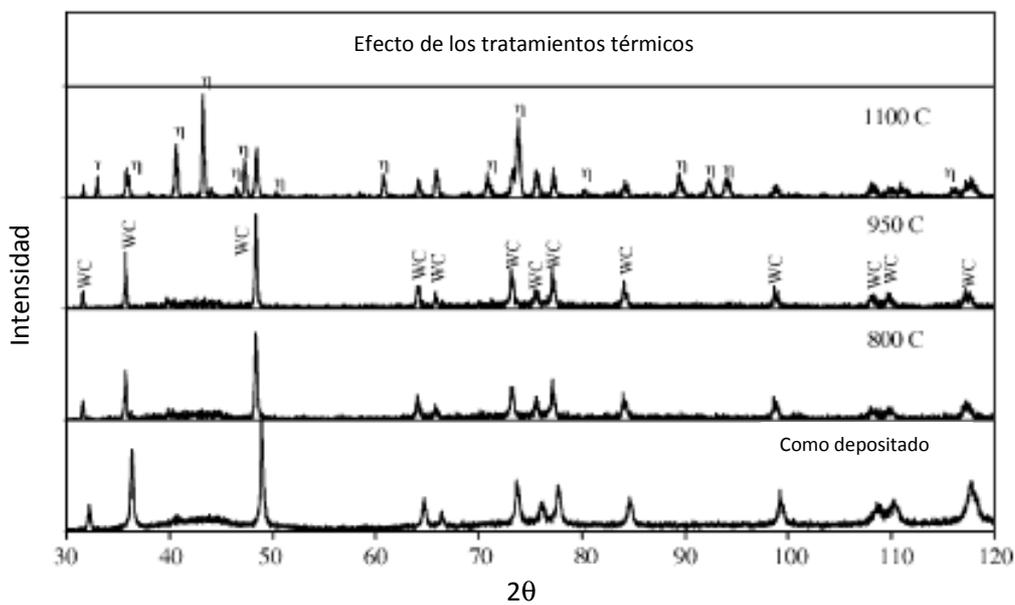


Figura 2.12.- Patrones de difracción para el recubrimiento obtenido por WC-17Co HVOF antes y después del tratamiento térmico [Khameneh *et al.* 2006].

Los patrones antes del tratamiento térmico muestran un pico ensanchado entre 38° y 48° de 2θ , lo que es característico para materiales microcristalinos o amorfos de recubrimientos HVOF, que se producen debido a la alta velocidad de enfriamiento. De los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente, se ve claramente la transformación de la fase amorfa en fase cristalina, llamadas eta [η]. Los tratamientos que se realizaron a 800°C y 950° C no indican transformación de fase. A 1000°C se transforma completamente las fases amorfas a cristalinas. Los patrones de difracción de rayos X también muestran una disminución de la cantidad de WC la cual

puede ser debido a la disolución de carburo de tungsteno en cobalto y formación de carburos eta [η] [Khameneh *et al.* 2006].

Al realizar tratamientos posteriores al recubrimiento obtenido por HVOF, se mejoran la densidad y homogeneidad de los recubrimientos. Lee *et al.*, (2000) estudiaron el efecto de los tratamientos térmicos en una aleación para recubrimientos de Ni-Cr-Mo-B depositados utilizando la técnica HVOF sobre acero y encontraron una disminución apreciable de porosidad, de casi un orden de magnitud, tal como se observa en la Figura 2.13

A medida que la temperatura del tratamiento térmico aumentaba, la estructura de los recubrimientos fue densificada debido al proceso de sinterización del recubrimiento. Otro factor que pudiera influir en la densificación del recubrimiento durante el proceso de tratamiento térmico es la existencia de pequeñas y finas capas de óxidos entre los *splats*, debido a que los procesos de deposición por HVOF mejora el contacto entre ellos [Lee *et al.*, 2000]

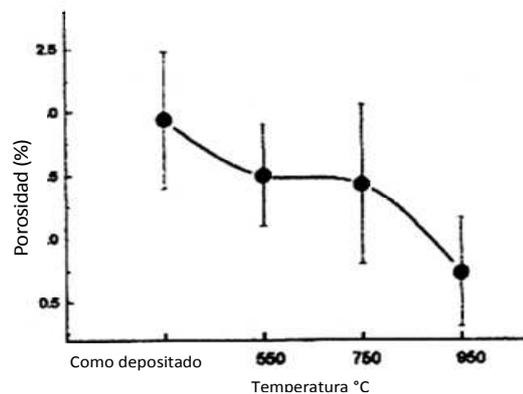


Figura 2.13.- Variación de la porosidad del recubrimiento Ni-Cr-Mo-B como-depositado y del recubrimiento con tratamiento térmico [Lee *et al.* 2000].

2.5. Comportamiento ante el desgaste de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica

Durante los procesos operacionales algunas de las propiedades tribológicas de los materiales puede ser modificada tales como composición, estructura, dureza, etc. La formación de nuevas superficie puede presentar comportamientos diferentes ante el desgaste en comparación con el volumen de material original. Se pueden distinguir cuatro categorías de

modificaciones: (a) Modificación de la superficie original sin transferencia de material, el mecanismo incluye endurecimiento por deformación, fatiga, generación de grietas, cambios locales de composición y fases debido a procesos de difusión, etc. (b) modificaciones en la superficie original con transferencia de material, los mecanismos incluyen difusión y posibles reacciones químicas entre átomos o moléculas que se originan desde la superficie de la contraparte o el medio. (c) formación de una película sobre la superficie original y (d) desgaste, pérdida de partículas o átomos de la superficie. [Jacobson *et al.* 2009]

Los recubrimientos de CrNiC obtenidas por proyección térmica han presentado excelente propiedades tribológicas en condiciones de trabajo severas. Diversos estudios han demostrado que la formación de una capa de óxido Cr_2O_3 es protectora. Dicha capa se forma generalmente a altas temperaturas y estudios termogravimétricos han indicado que el proceso de oxidación del CrNiC comienza a 600°C y sigue hasta temperaturas tan altas como 800°C [Berger *et al.* 1998].

De la serie de carburos que se forman durante el proceso de proyección térmica (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 y Cr_3C_2), el Cr_3C_2 es el carburo que presenta mejores propiedades mecánicas y los recubrimientos con mayor contenido de este carburo presentarán el mejor comportamiento de resistencia al desgaste [Hays *et al.* 1994]

Staia *et al.* (2001) evaluaron el coeficiente de fricción en recubrimientos obtenidos por proyección térmica en un sistema por plasma (CAPS) de Cr_3C_2 -CrNi en un tribómetro, empleando como contraparte bolas de 6mm de WC-Co, usando como variable diferentes condiciones de presión que van desde 300 hasta 1200 mbars en atmósfera de nitrógeno. Se determinó que si la presión disminuye, se obtiene una reducción en la resistencia al desgaste debido a una disminución en la eficiencia de deposición de los carburos. Los resultados indicaron que las mejores condiciones de deposición corresponden a una presión de 1200 mbars, una distancia de rociado de 120 mm y una temperatura de calentamiento previo del sustrato de 600°C , produciendo un recubrimiento a base de carburo de cromo, carbonitruro y carbono en forma de grafito, que le confiere una resistencia al desgaste de casi 20 veces mayor que la correspondiente a un recubrimiento obtenido por el método HVOF convencional.

Los recubrimientos termorociados a base de WC-Co han sido reportados en la literatura como recubrimientos con alta resistencia al desgaste [Shipway *et al.* 2005, Yang *et al.* 2003]. De acuerdo con las investigaciones, se estableció que este comportamiento se debe principalmente al

tamaño del grano del carburo, así como del contenido de cobalto. En general, se requiere obtener un compuesto con alto contenido de monocarburo de tungsteno en la matriz de cobalto metálico, ya que la resistencia al desgaste de los carburos generalmente se incrementa cuando decrece la fracción volumétrica del cobalto y se incrementa dramáticamente cuando el tamaño de grano de WC se reduce. Como consecuencia, los carburos nanoestructurados presentan un mejor comportamiento tanto en situaciones de desgaste abrasivo, como deslizante. [Ban . y Shaw. 2003].

Cuando dos materiales entran en contacto deslizante, el calor de fricción que se produce en la intercara produce un rápido aumento en la temperatura, que pudiera influenciar algunas de las propiedades y a la vez la respuesta del sistema en el contacto. Los mecanismos de desgaste variaran de acuerdo a las características de los materiales, Pirso *et al.* (2006) encontraron que en caso de los WC-Co el desgaste fue causado por la remoción del aglutinante seguido de la fractura y fragmentación de los granos de carburos.

Los recubrimientos proyección térmica s de WC-Co de espesores de 200 – 400 μm son ampliamente utilizados para proteger componentes del desgaste (abrasivo, erosivo o deslizante) y el rociado térmico mediante HVOF ha demostrado ser un uno de los mejores métodos para depositar polvos de WC-Co, debido a las altas velocidades y bajas temperaturas experimentadas por las partículas de polvo (comparadas con los procesos de plasma), dando como resultado una menor descomposición del WC durante la deposición. Subsecuentemente, esto resulta en una alta calidad y una mejor resistencia al desgaste de los recubrimientos, con mayores niveles de WC retenido y una menor porosidad. Sin embargo, durante el proceso de proyección térmica HVOF, se debe tener en consideración que los polvos de WC-Co son expuestos a la alta temperatura de la flama que, aunado a la presencia del oxígeno, contribuyen a que la descomposición y decarburización no sean eliminadas por completo.

Los metales duros sinterizados presentaron una alta resistencia al desgaste deslizante. De acuerdo a la Figura 2.14, Shipway *et al.* (2005), observaron el mecanismo generado durante el proceso de desgaste deslizante donde el desgaste ocurre por pérdida de partículas de carburo individuales seguido por la extrusión de la fase aglutinante.

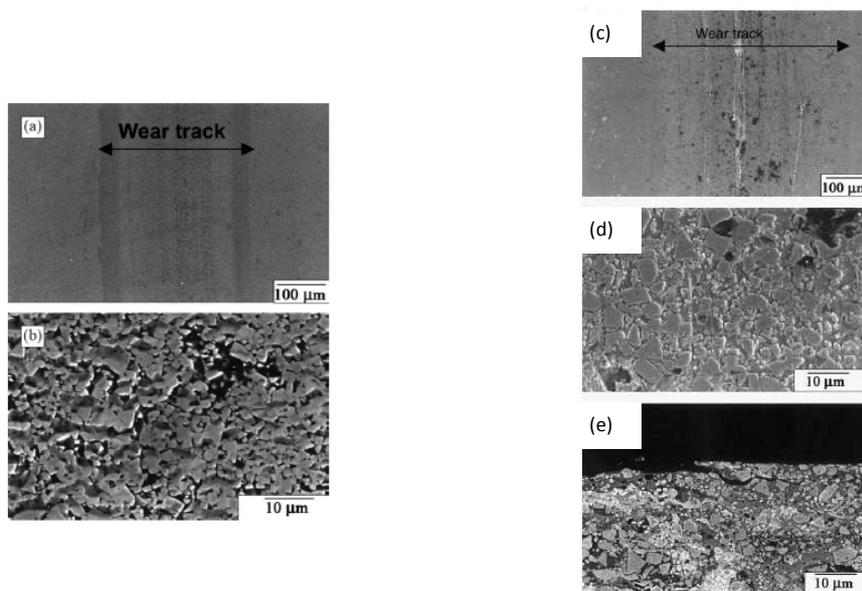


Figura 2.14.- Fotomicrografía de la huella de desgaste deslizante bajo una carga de 35N: (a) huella de desgaste después del ensayo; (b) detalle de la huella del material sinterizado (c) huella de desgaste del recubrimiento de WC-12%Co; (d) detalle de la huella de desgaste del recubrimiento; (e) sección transversal del recubrimiento en la zona de la huella de desgaste indicando el deterioro del recubrimiento [Shipway *et al.* 2005].

Yang *et al.* (2003), observaron que la velocidad de desgaste aumenta a medida que aumenta el tamaño del grano del carburo (Fig. 2.15). Ellos indicaron que durante el desgaste deslizante ocurre, la extrusión del cobalto seguido de la remoción del carburo o la fractura del mismo. Este mecanismo de remoción de material de los recubrimientos de WC-Co es seguido de la delaminación de los *splats* y la fractura interfacial aglutinante/carburo. El cobalto extruido actúa como aglutinante de los *debris* para formar una nueva capa sobre la superficie del material protegiéndola de mayores daños. Como consecuencia, los recubrimientos presentan una baja velocidad de desgaste debido a que el desprendimiento de los carburos simples produce menos daño en los recubrimientos y son menos efectivos como partículas abrasivas de tercer cuerpo.

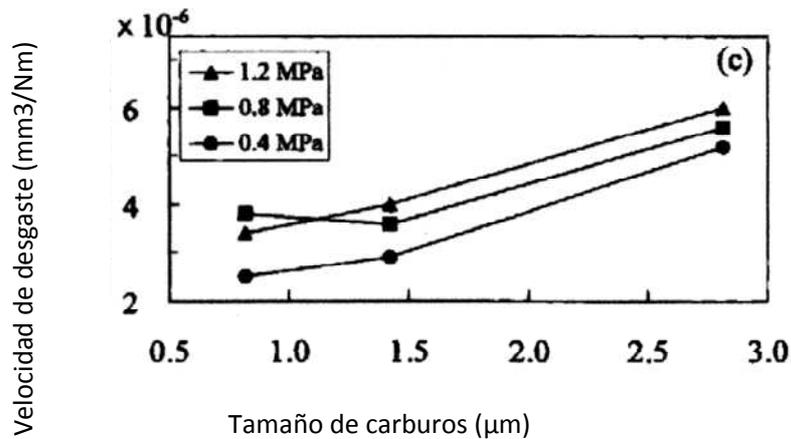


Figura 2.15.- Velocidad de desgaste de los recubrimientos de WC-Co como función del tamaño de grano [Yang *et al.* 2003].

Quiao *et al.* (2001), realizaron ensayos de desgaste y abrasión en recubrimientos a base de WC obtenidos por las técnicas de proyección térmica de HVOF y HVPS, concluyeron que el comportamiento de los recubrimientos ensayados depende más de la técnica de deposición, que de las características de los polvos utilizado, tampoco lograron encontrar una correlación entre el contenido de aglutinante, o el tamaño de granos del WC con la dureza, ni con la resistencia al desgaste.

Factor y Roman. (2002), realizaron ensayos de desgaste deslizante de recubrimientos CrNi-Cr₃C₂ obtenidos a partir de polvos con diferentes tipos de obtención, los cuales fueron depositados por plasma y HVOF, encontraron que para todas las condiciones hubo deformación plástica, de sus estudios establecieron que la degradación mecánica va a depender del tipo y magnitud de los esfuerzos aplicados y la resistencia de la superficie a los mismos. Esta resistencia va a depender de la integridad estructural de las propiedades básicas de la superficie. Estas propiedades básicas son la resistencia a la deformación plástica medida por la dureza, resistencia a la deformación plástica y susceptibilidad a la generación de grietas. Todas estas propiedades son determinadas por las fases presentes, proporciones, adhesión intergranular, porosidad, tamaño, forma y distribución de los granos. De acuerdo a estas observaciones consideraron que la microindentaciones en la superficie también son determinadas por estas mismas propiedades. Cuando se realiza en

recubrimientos por proyección térmica las indentaciones en depósitos donde hay poros, estos permiten el flujo del material y esto puede ser considerado como deformación plástica de la matriz metálica, esta deformación provoca agrietamiento de las fases duras, por lo que concluyen que la microdureza pudiera ser un indicador de la resistencia al desgaste cuando no se tiene otras informaciones disponibles ya que no hay una simple correlación entre la dureza y la resistencia al desgaste.

2.5.1. Efecto de los tratamientos térmicos sobre la resistencia al desgaste deslizante en los recubrimientos por proyección térmica.

Los últimos adelantos en la tecnología de proyección térmica por HVOF, por ejemplo, con el uso de combustible líquido, han demostrado que se producen capas de estos recubrimientos que son densas y presentan un mínimo de descarbonización, exhibiendo así una resistencia al desgaste superior. Sin embargo, problemas asociados con fusiones parciales de las partículas causan un pobre enlace tanto en los entre *splats*, como en la intercara substrato-recubrimiento. Una forma de mejorar el funcionamiento del recubrimiento es con el uso del tratamiento térmico posterior a la deposición y, varias investigaciones realizadas durante la década pasada, han establecido cambios microestructurales asociados a tales tratamientos térmicos que mejoran perceptiblemente la resistencia de desgaste de los recubrimientos, aunque la naturaleza exacta del recubrimiento y de las condiciones del tratamiento térmico del recubrimiento, pueden variar.

Guilemany *et al.* (2002), en sus estudios sobre el efecto de los tratamientos térmicos por 1 hora tanto en atmósfera inerte, como oxidante sobre el comportamiento ante el desgaste de los recubrimientos de CrNiC, indicaron que el mejor comportamiento lo han presentado los que han sido tratados térmicamente en atmósfera inerte, debido a que los tratamientos con aire permiten la formación de óxidos, que disminuyen la cohesión entre los *splats*. La razón de este comportamiento con los tratamientos térmicos lo atribuyeron a la precipitación de pequeños carburos que incrementan la tenacidad a la fractura de los recubrimientos. En este caso, el mecanismo determinado fue de tipo abrasivo, debido a que el recubrimiento se fractura y, siendo más duro que el substrato, produce pérdidas apreciables. Si los procesos difusionales tienen lugar durante el tratamiento pudiera ocurrir que el recubrimiento sea menos frágil, mejorándose así la resistencia al desgaste. También realizaron tratamientos por periodos de 24 horas y temperaturas

más altas en atmósfera oxidante y encontraron que la resistencia al desgaste disminuía debido a la fragilización de la microestructura presumieron que podía ser debido a la formación de nuevos carburos con una morfología peor para las propiedades tribológicas, con respecto a los otros tratamientos.

Las fases de Cr_3C_2 cuando son tratadas térmicamente y son de tamaño pequeño y se encuentren bien distribuidas mejorando la resistencia al desgaste de los recubrimientos de CrNiC. Soica *et al.* (2005), establecieron que el comportamiento de los recubrimientos por proyección térmica en aplicaciones de desgaste está influenciado mayormente por el tamaño del carburo, su fracción volumétrica y composición de las fases de los recubrimientos dentro de una matriz de tipo Co, CoCr, Ni o NiCrBSi, debido al efecto combinado de la dureza de los carburos y la tenacidad de la matriz metálica.

2.6. Corrosión de recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

Los recubrimientos obtenidos por la técnica de proyección térmica, generalmente, presentan defectos estructurales tales como huecos, poros y microgrietas, que se forman durante la deposición y que actúan como canales, permitiendo así el paso de la solución electrolítica a través del recubrimiento y, por ende, el contacto con el sustrato. De esta forma, se crean dos tipos de mecanismos de corrosión conocidos como corrosión galvánica, que son la corrosión por hendidura en el material menos noble, así como la corrosión por picaduras. [Celik *et al.* 2005].

Hay varios factores que afectan los procesos de corrosión en estos recubrimientos de los cuales se pueden citar la posición en la serie galvánica de los elementos constituyentes de los recubrimientos, el medio corrosivo y la temperatura, la naturaleza del sustrato, la porosidad, su espesor y la presencia y naturaleza de los esfuerzos residuales [Celik *et al.* 2005].

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica de CrNiC se debe principalmente a la naturaleza de la matriz metálica de CrNi, mientras su resistencia al desgaste se atribuye a la presencia de las fases de carburos presentes. [Pawlowski, 1995].

Los mecanismos de corrosión han sido estudiados en diversos medios electrolíticos, Suegama *et al.* (2004), realizaron estudios de corrosión en soluciones de H_2SO_4 , con recubrimientos de CrNi- C_3C_2 depositados por la técnica de HVOF con espesores de $285\mu\text{m}$, encontraron un fuerte

ataque en la matriz cerca de los carburos y donde la matriz era fuertemente corroída los carburos eran fácilmente desprendibles, ocurre la penetración del electrolito a través del recubrimiento el cual afecta fuertemente el comportamiento electroquímico de los mismos, cuando se requiere una alta resistencia a la corrosión de los recubrimientos, la ausencia de poros, micro y/o macrogrietas, juegan un papel importante para preservar la integridad del sistema, ya que todos estos defectos pueden permitir llegar al electrolito hasta el sustrato, el cual es menos noble que el recubrimiento, permitiendo que se forme un par galvánico, con ataque en el metal base y la pérdida o disminución de las propiedades de los recubrimientos.

Aun más, si el sistema recubierto está sometido a un proceso de desgaste en medio acuoso corrosivo, se encuentra que la sinergia entre los procesos de corrosión y desgaste aumenta el proceso de degradación de los recubrimientos. [Fedrizzi *et al.* 2004, Suegama *et al.* 2005].

De acuerdo a Guilemany *et al.* (2006), los recubrimientos proyección térmicas de CrNiC ensayados no presentaron la formación de una capa pasiva. Se estableció que la causa probable de este comportamiento sería la cantidad de poros y defectos existentes, que permiten la entrada de iones cloro impidiendo así el proceso de pasivación y contribuyendo al ataque preferencial del sustrato. En este caso, se resaltó la importancia del espesor del recubrimiento además de su calidad, como parámetros importantes en la respuesta de su comportamiento electroquímico, más que en la naturaleza activo-pasivo de la matriz de NiCr.

Fredizzi *et al.* (2007), realizaron estudios del comportamiento ante la corrosión y desgaste de recubrimientos obtenidos por HVOF encontraron que en el caso de los recubrimientos de Cr₃C₂75-NiCr25 y Cr₃C₂60-NiCr40 el comportamiento electroquímico fue determinado por la matriz metálica y no hubo evidencia de reactividad con el sustrato.

Los carburos cementados sobre acero se han utilizado en diversas aplicaciones típicas de los carburos cementados tales como son el revestido de anillos de conexión, boquillas, válvulas, etc., en donde se busca una alta resistencia al desgaste. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que estos sistemas durante su tiempo de vida útil estarán en contacto con diversos medios los cuales pueden ser altamente reactivos. El empleo de estos recubrimientos obtenidos por la técnica de HVOF mejoran la vida útil de materiales, por ejemplo en el caso de las partes internas de bombas centrífugas, su tiempo de vida aumentó en el 600 %. Aunque los recubrimientos de

WC pueden proveer alta resistencia al desgaste y a la corrosión, todavía falta mucho para entender los mecanismos de degradación. [Souza *et al.* 2005].

En medios corrosivos, se debe tener en consideración la naturaleza catódica de los carburos de tungsteno con respecto al substrato y, por ende, su posible disolución que va a depender de la cantidad de poros interconectados en el recubrimiento, los cuales son muy difíciles de disminuir. Uno de los métodos aplicados con el fin de disminuir la cantidad de poros interconectados ha sido el de aumentar el espesor del recubrimiento y ha sido propuesto recientemente por Monticelli *et al.* (2004).

Después del ataque corrosivo, la fase dura de WC no es tan afectada, como la fase del aglutinante metálico y los granos de WC quedan expuestos, lo cual trae como consecuencia una superficie rugosa no adecuada. Esto causa desgaste en contacto con herramientas y materiales de trabajo [Upadhyaya. 1998].

Se determinó que si durante la sinterización en fase líquida, se promueve la disolución del tungsteno de las partículas de WC en el aglutinante, se puede mejorar su resistencia a la corrosión. También, se encontró que cuando el aglutinante de las partículas de carburos es el níquel, la resistencia a la corrosión de los *cermets* es mayor que la correspondiente a los *cermets* del mismo grado cuyo aglutinante es el cobalto y que, pequeñas adiciones de cromo tanto en la matriz de níquel, como en la de cobalto mejoran la resistencia a la corrosión del sistema. La Tabla 2.1 presenta varios valores de la velocidad de corrosión de los carburos cementados en medio ácido. [Upadhyaya, 1998].

Los resultados de los estudios de corrosión realizados por Kemer y Lindholm [Upadhyaya, 1998] se pueden observar en la Figura 2.16, que corresponden a ensayos realizados en soluciones con pH variable entre 1 y 11, durante, a una temperatura de 26°C (Fig. 2.16).

Tabla 2.1.- Velocidad de corrosión de carburos en inmersión en diversos medios electrolíticos [Upadhyaya. 1998].

Recubrimiento	Tamaño de grano (μm)	Velocidad de corrosión ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)		
		10% HNO_3	10% HCl	10% H_2SO_4
WC-6Co	1,5	2,45	0,09	0,19
WC-15Co	0,3	18,85(a)	0,14	1,4
WC-15Co	0,8	19,82(a)	0,12	0,68
WC-6Ni	1,5	0,88	0,03	0,05

(a) La superficie del recubrimiento sufrió delaminación

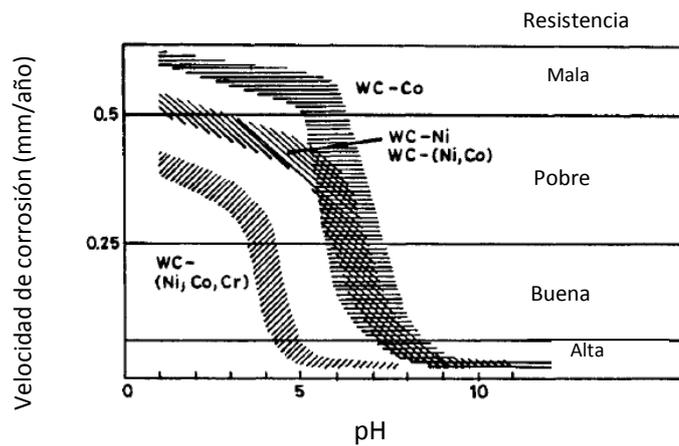


Figura 2.16.-Velocidades de corrosión de carburos en soluciones buffer cubriendo un intervalo de pH desde 1-11[Upadhyaya, 1998].

La Figura 2.17 muestra las graficas de polarización típicas para los carburos cementados en solución de 0,001 H_2SO_4 y 0,99M Na_2SO_4 , respectivamente.

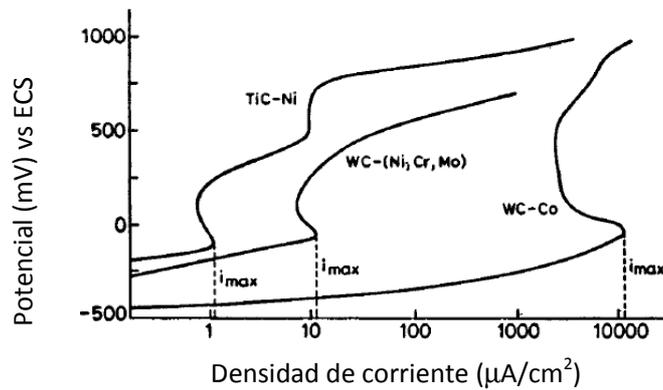


Figura 2.17.- Curvas de polarización para carburos cementados en una solución 0,01M H₂SO₄ y 0,99M Na₂SO₄ [Upadhyaya, 1998].

Kny y Schmid [Upadhyaya, 1998]. extendieron sus investigaciones estudiando la velocidad de corrosión de los carburos en otros medios. Los resultados se observan en la Figura 2.18, confirmando los resultados previos de otros autores. Se determinó que el comportamiento de los carburos cuyo contenido de aglutinante es alrededor de 3% es fuertemente dependiente de la presencia de otros carburos cúbicos refractarios tales como los carburos de NbC/TaC.

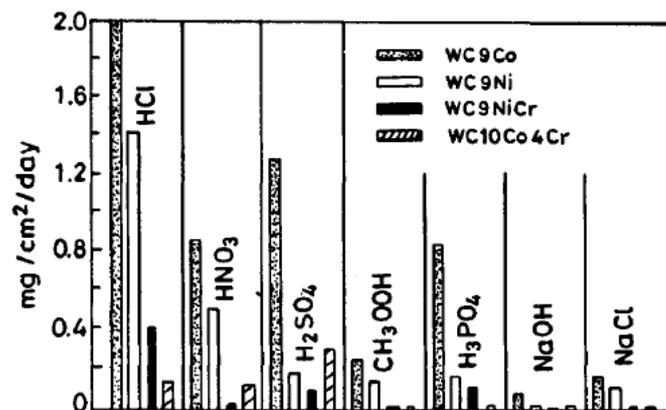


Figura 2.18.- Resistencia a la corrosión de varios grados de carburos a temperatura ambiente (NaCl 0,5 N, CH₃COOH 1 N, NaOH 1 N, HCl 6 N, H₂SO₄ 2N, HNO₃ 6N) [Upadhyaya, 1998].

Los procesos corrosión de recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos son fenómenos muy complejos debido a que tienen una estructura muy heterogénea, con la presencia de múltiples fases. En el caso de los recubrimientos cerámicos a base de WC, se debe estudiar tanto la eficiencia de la protección a la corrosión que tiene el recubrimiento hacia el sustrato (el cual es frecuentemente anódico), así como la respuesta a la corrosión de los constituyentes del recubrimiento en si (carburos y matriz metálica), ya que la respuesta al medio corrosivo de la matriz depende del tipo de los metales aleantes que la constituyen.

Perry *et al.* (2001), (2002), realizaron estudios electroquímicos en soluciones salinas estáticas de los recubrimientos a base de 86WC-10Co-4Cr y encontraron que el ataque corrosivo de la solución produjo una extensiva remoción de las partículas de carburo, iniciándose el proceso en la intercara carburo/matriz metálica, tal como se puede observar en la Figura 2.19.

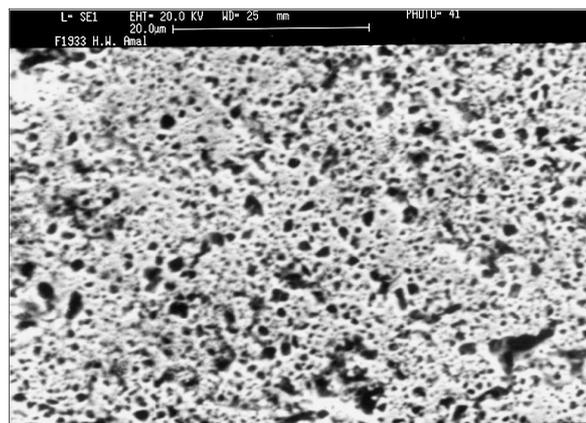


Figura 2.19.- Extensiva pérdida de la fase dura de carburo por corrosión en la intercara carburo/matriz [Perry. *et al.* 2001].

Perry y colaboradores [Perry *et al.* 2002] sugirieron que, en vista que la porosidad de los recubrimientos obtenidos por la técnica de HVOF es muy baja (1%), la cantidad de poros interconectados es muy pequeña como para afectar el sistema intercara recubrimiento/sustrato. Concentraron su estudio en la intercara metal/carburo, donde la velocidad de corrosión de las partículas de fase dura es muy baja, por lo cual asumieron que la fase metálica es la que es atacada electrolíticamente, ya que la intercara entre la matriz y la fase WC provee de un sitio

microgalvánico y/o de corrosión hendidura (*crevice*). Este fenómeno hace que, al disolverse la matriz, las partículas de carburo se desprendan dejando pequeños hoyos.

La Figura 2.20 es una representación esquemática de la curva de polarización anódica y los procesos de corrosión que corresponden a diferentes regímenes

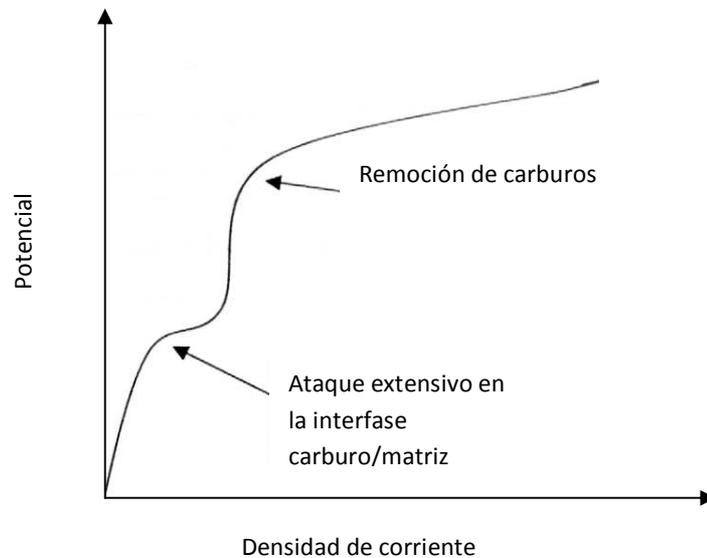


Figura 2.20.- Diagrama esquemático que muestra el mecanismo de ataque corrosivo del recubrimiento después de la polarización anódica [Perry *et al.* 2002].

Perry *et al.* (2002), también evaluaron las aleaciones WC-Co-Cr y WC-Co en soluciones salinas estáticas, pero utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) con el fin de obtener un mapa topográfico de los recubrimientos durante los ensayos de corrosión acelerada. El AFM fue configurado entonces para evaluar la superficie sumergida en agua permitiendo la grabación de las imágenes durante la polarización anódica.

La Figura 2.21 muestra las curvas de polarización de los recubrimientos WC-Co-Cr y WC-Co, donde se puede observar que el comportamiento electroquímico es bien complejo, especialmente para el WC-Co. En el punto B, ocurre una disminución de la densidad de corriente, lo cual fue explicada como consecuencia de la reducción del área de la matriz [Perry *et al.* 2002].

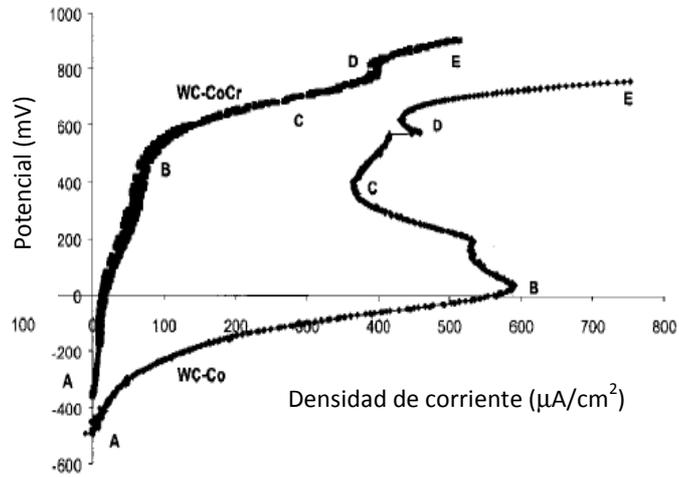


Figura 2.21.- Curva de polarización anódica en solución salina artificial a 18°C de los recubrimientos WC-Co-Cr y WC-Co [Perry *et al.* 2002].

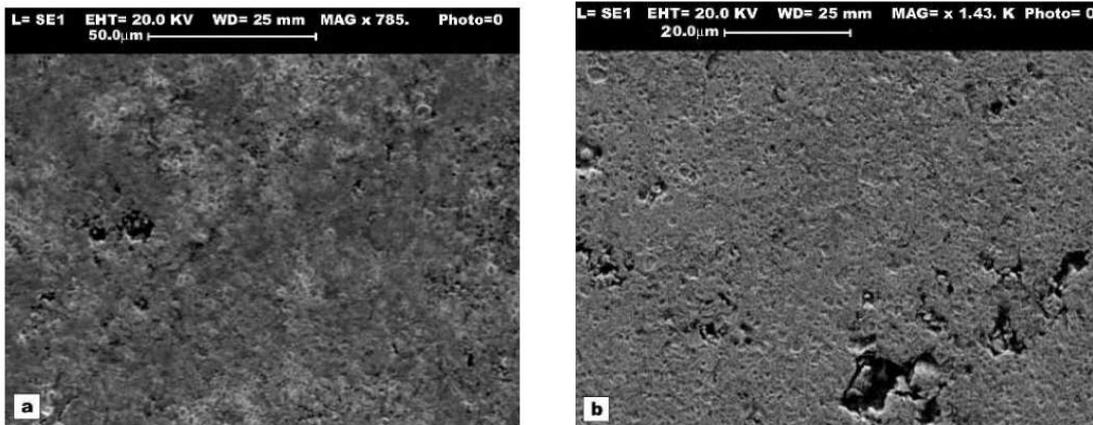


Figura 2.22.- Ataque corrosivo sobre la superficie de los recubrimientos (a) WC-Co y (b) WC-Co-Cr obtenidos por la técnica de HVOF después de la polarización anódica en solución salina [Perry *et al.* 2002].

Después del ensayo de polarización anódica, los recubrimientos han sido examinados y los autores encontraron diferentes mecanismos de corrosión tal como se muestra en la Figura 2.22

En la Figura 2.22(a) se puede observar que para el recubrimiento de WC-Co, la matriz fue atacada severamente en algunas áreas y hubo presencia de corrosión hendidura entre la fase dura y la matriz. En cambio, la matriz de WC-Co-Cr aparece haber tenido poco daño debido a la corrosión, pero se observa que las partículas de la fase dura tienden a ser removidas (Fig. 2.22(b)) De las imágenes obtenidas *in situ* por la técnica AFM se estableció que el mecanismo de corrosión dependía del aglutinante metálico, en el caso de los recubrimientos con aglutinante Co-Cr observaron que se este se corroía preferencialmente en la interfase matriz / carburo y eventualmente se remueve este último, mientras que los recubrimientos con aglutinante Co la disolución de la matriz fue más general.

Neville *et al.*(1996), al estudiar el comportamiento frente a la corrosión en solución salina de los recubrimientos cerámicos 50WC-50Ni-Cr-Si-B y 86WC-10Co-4Cr obtenidos por la técnica de HVOF identificaron dos tipos de mecanismos de corrosión. El primer mecanismo indicado ha sido el de corrosión localizada, haciendo referencia a los mecanismos de corrosión por picadura y por hendidura, los cuales tienen lugar en la superficie del recubrimiento a escalas macroscópicas. Estos dos mecanismos son comparables con los obtenidos en el caso de ataque localizado en los aceros inoxidable sumergidos en una solución salina. El segundo mecanismo encontrado es más complejo, ya que corresponde a un ataque general, donde hay una mayor área de superficie afectada.

Estudios similares fueron realizados al estudiar el comportamiento a la corrosión de dos tipos de recubrimientos (WC-12Co y TiC-Ni-Ti) proyectados con la técnica de proyección térmica por HVOF sobre un acero Guilemany *et al.* (1998), encontraron que los recubrimientos a base de TiC-Ni-Ti presentaban la menor velocidad de corrosión, indicando que para una cantidad igual de porosidad inicial, la protección del recubrimiento es mayor cuando la matriz es a base de NiTi, que a base de cobalto. También, indicaron que la naturaleza de los carburos no juegan un papel importante en la resistencia a la corrosión del sistema recubierto. Estudios morfológicos de las sesiones transversales de las muestras corroídas confirman la corrosión del sustrato aun estando el recubrimiento presente.

El estudio detallado presentado en las Figuras 2.23 (a) y (b) muestra que en el caso de los recubrimientos de WC-Co, la matriz de Co se corroe justo en la interfase de WC-Co, mientras que en el caso de NiTi la corrosión es homogénea en toda la matriz, lo que explica la mayor velocidad de corrosión de los recubrimientos de Co comparados con los de NiTi [Guilemany *et al.* 1998].

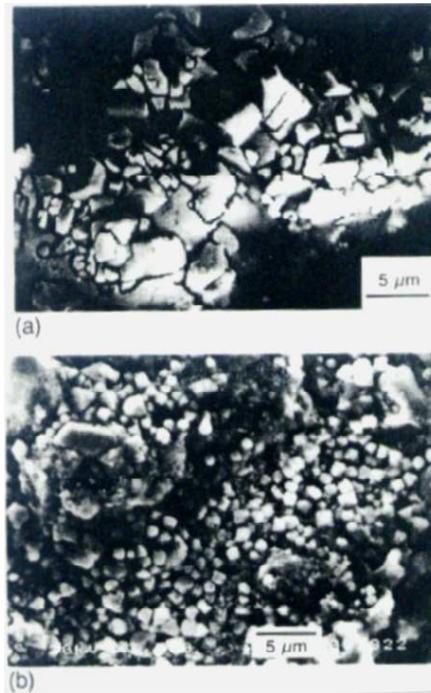


Figura 2.23.- (a) Corrosión localizada en la matriz de cobalto y (b) Corrosión de la matriz de NiTi [Guilemany *et al.*1998].

Cho *et al.* (2006), reportaron los resultados de los ensayos de corrosión en recubrimientos de WC-Co y WC-Ni en soluciones de H_2SO_4 al 5% indicando que ocurren dos tipos de mecanismos de corrosión: la corrosión microgalvánica entre las partículas de WC y el aglutinante y la corrosión generalizada en el aglutinante. Con el fin de explicar mejor estos mecanismos observados, llevaron a cabo ensayos de potencial a circuito abierto de cada uno de los componentes puros que constituyen los recubrimientos (Fig. 2.24).

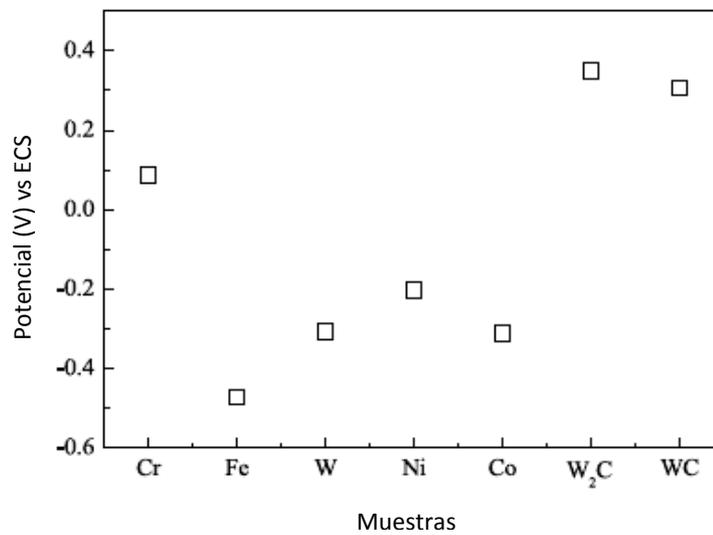


Figura 2.24.- Comparación de los potenciales a circuito abierto de los constituyentes de los materiales del recubrimiento y el sustrato en soluciones aireadas de H₂SO₄ 5% [Cho *et al*, 2006]

Como se puede observar en la Figura 2.24, el potencial a circuito abierto de WC y W₂C fue mucho más noble que los correspondientes a los aglutinantes y al sustrato. De acuerdo a estos potenciales a circuito abierto Cho *et al.* (2006), presentaron diversos mecanismos de corrosión, el primero sería la corrosión microgalvánica entre los elementos que lo componen, el segundo, que las partículas de WC son catódicas con respecto al aglutinante que es anódico y tomando en cuenta el tamaño de grano, se puede tener un efecto de área catódica y un tercero donde interviene el sustrato, ya que a través de las microgrietas se comienza a filtrar solución lo que finalmente puede formar corrosión microgalvánica en la intercara.

Estos autores [Cho *et al.* 2006] indicaron que después de 10 horas de inmersión de los recubrimientos de WC-CrC-Ni, el potencial de corrosión se hizo más activo en aproximadamente 200 mV, lo cual se atribuye a la gran cantidad de microgrietas presentes en este recubrimiento.

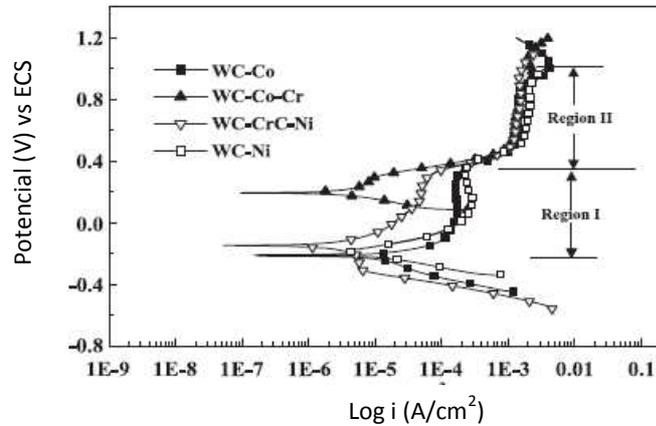


Figura 2.25.- Curvas de polarización potenciodinámica de varios recubrimientos en solución aireada 5% H_2SO_4 [Cho *et al.* 2006].

Algunos investigadores [Cho *et al.* 2006, Perry *et al.* 2001, Souza *et al.* 2005] han tratado de dividir en varias etapas el comportamiento electroquímico de los recubrimientos cerámicos. Por ejemplo, Cho *et al.* (2006) al hacer el estudio de los siguientes recubrimientos WC-Co, WC-Co-Cr, WC-CrC-Ni y WC-Ni en medio de H_2SO_4 al 5%, dividió las curvas potenciodinámica en dos regiones (Fig. 2.25) fácilmente separables, para las cuales estableció un valor de potencial bien definido para cada una. La región I, es aquella donde la densidad de corriente de los recubrimientos se incrementa exponencialmente con el potencial hasta un valor donde la misma se mantiene ligeramente constante, independientemente del aumento del potencial. Esta región ha sido definida como la correspondiente a un comportamiento similar a la pasividad general. La región II es definida como aquella en la cual ocurre un incremento de la densidad de corriente con el incremento del potencial, comparándola entonces con el comportamiento típico de la zona transpasiva.

Souza *et al.* (2005), en sus investigaciones sobre el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento HVOF WC-Co-Cr, encontraron que había también una disolución de la fase dura de WC. En la Figura 2.26 (a) se muestra el mecanismo planteado de corrosión en la interfase carburo/matriz y sobre las partículas de WC y como esto afecta la región local en la vecindad de las partículas de fase dura originales. Estos autores establecieron que la pérdida de la fase dura

por disolución es lo que inevitablemente produce pérdidas de la integridad del recubrimiento desde el punto de vista mecánico y también promueve el fenómeno de corrosión galvánica entre el recubrimiento y el sustrato.

Posteriormente Souza *et al.* (2006) realizaron un estudio sobre el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos de WC a partir de dos procesos planteados: El primero está basado en el mecanismo de corrosión de la matriz, con desprendimiento de las partículas de carburos por pérdida de la matriz como soporte. El segundo corresponde a un mecanismo de corrosión tanto de la matriz como de las partículas de WC, donde la pérdida de WC también comienza por un proceso electroquímico, ambos mecanismos se pueden observar en la Figura 2.26 (a) y (b)

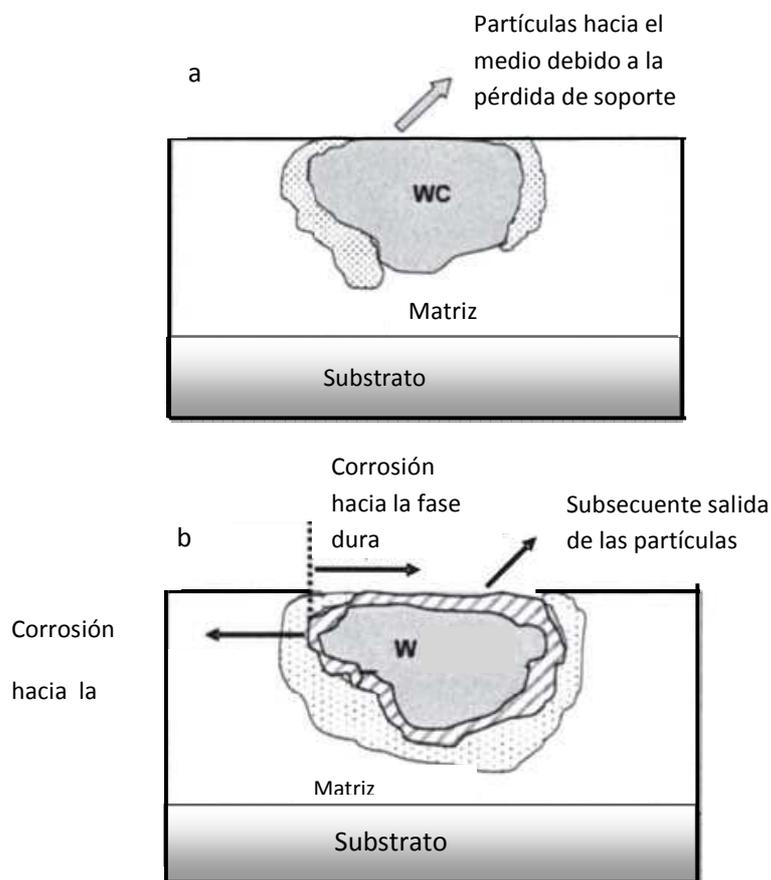


Figura 2.26.-Mecanismos considerados en la literatura de los recubrimientos basados WC, a) corresponde a la corrosión de la matriz y b) corrosión de la matriz y la fase dura [Souza *et al.*, 2006].

El proceso de corrosión de la matriz y subsecuente liberación de la fase dura se había considerado, como el mecanismo principal de los recubrimientos a base de WC como se mostro en la Figura 2.26 (a), mientras que la Figura 2.26 (b) donde se muestra el mecanismo de corrosión de WC (fase dura) y la matriz, recientemente este mecanismo ha tenido el suficiente nivel de detalle requerido para obtener el entendimiento de los procesos de corrosión involucrados.

Souza *et al.* (2006), determinaron en sus estudios la secuencia de los mecanismos de corrosión de los recubrimientos de WC-Co-Cr obtenidos por HVOF, esta secuencia se puede observar en la Figura 2.27.

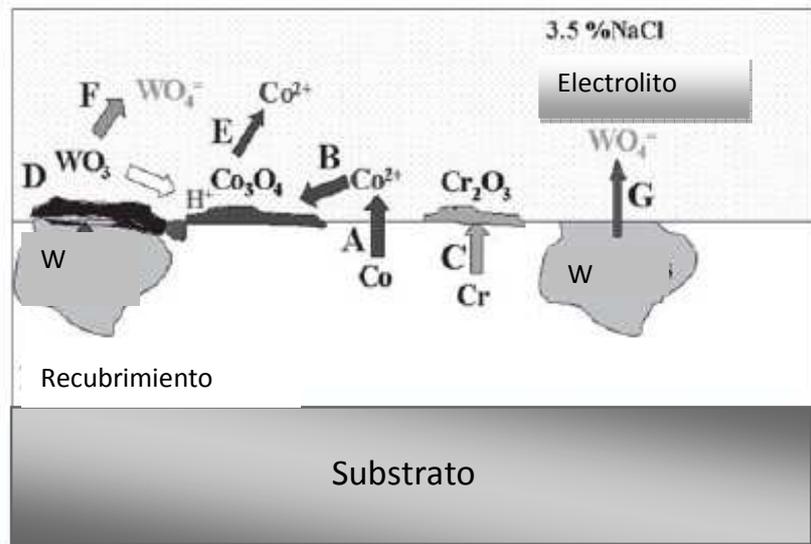
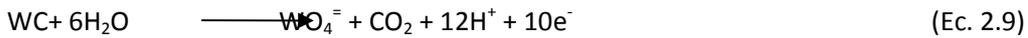
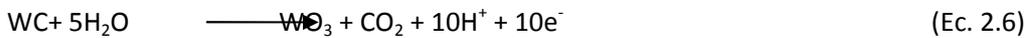
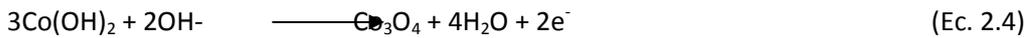


Figura 2.27.-Mecanismo de corrosión para recubrimientos de WC-Co-Cr obtenidos por la técnica de HVOF [Souza *et al.* 2006].

Las reacciones que se proponen de acuerdo a la Figura 2.27 se muestran a continuación y pueden ocurrir en diferente orden:



De los estudios realizados con técnicas de espectroscopia fotoelectron de rayos X , microscopía electronica de barrido y espectroscopia de inducción por plasma, a partir de los ensayos de polarización anódica, Souza *et al.* (2006), establecieron que ocurren reacciones intermedias en el proceso y formación de óxidos, de los cuales indicaron que el cobalto se disuelve antes que el tungsteno de acuerdo a la ecuación 2.2, con formación posterior de óxido ocurriendo posiblemente las ecuaciones 2.3 y 2.4. El compuesto WO_3 puede formarse después de la polarización anódica con posibles reacciones intermedias (Ec.2.8), la fase WC propusieron que pudiera formarse a partir de la disolución de WO_4^{2-} (Ec. 2.9) o por la vía de oxidación y disolución de acuerdo a las reacciones 2.6.y 2.8, estas reacciones tienen lugar a potenciales entre 0,6 y 0,8V, a partir de este potencial el pH alrededor de la partícula de WC disminuye y como consecuencia el óxido de cobalto se disuelve según la ecuación 2.7.

En la Figura 2.28 se observa cómo se vería este mecanismo de ataque de corrosión localizada en la intercara alrededor de las partículas de fase dura y la matriz después de realizar una polarización anódica en solución estática al 3,5% de NaCl [Souza *et al.* 2005].

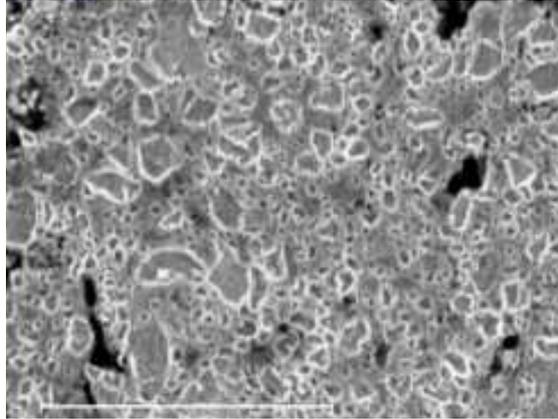


Figura 2.28.-Ataque localizado alrededor de la interfase entre las partículas duras y la matriz después de realizar una curva de polarización anódica en una solución de 3,5% de NaCl en un recubrimiento proyección térmica de WC-Co-Cr [Souza *et al.* 2005].

2.6.1 Efecto de los tratamientos térmicos sobre los procesos corrosivos en los recubrimientos por proyección térmica.

Bonelli *et al.* (2008), estudiaron el efecto de los tratamientos térmicos de 1 hora a una temperatura de 600°C sobre la resistencia a la corrosión de tres diferentes recubrimientos obtenidos por proyección térmica HVOF. Se encontró que los tratamientos térmicos mejoran el comportamiento de los recubrimientos ante la corrosión, ya que mejora la cohesión interlamelar, reduce la actividad corrosiva a lo largo de los bordes interlamelares que es una de las causas más común para que no se forme pasivación, aunque puede formarse microceldas galvánicas a nivel intralamelar debido a la formación de segundas fases, en el caso de recubrimientos base níquel mostraron susceptibilidad a sufrir de corrosión hendidura, aunque la resistencia a la corrosión se encontró que fue reducida con los tratamientos térmicos.

Lee *et al.* (2000), realizaron estudios de corrosión de recubrimientos de Ni-Cr-W-Mo-B obtenidos mediante HVOF con y sin tratamiento térmico posterior al proceso de deposición. La Figura 2.29 presenta los resultados obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos realizados, en donde se nota como influye la temperatura del tratamiento térmico sobre la posición de las curvas de polarización. Se observa que el aumento de la temperatura del tratamiento produce un desplazamiento de la región de disolución anódica así como de la región de transición activa-pasiva hacia valores más nobles. La disminución de la densidad de corriente de corrosión del recubrimiento tratado térmicamente en comparación con el de *como depositado* ha sido relacionado tanto con la reducción de la porosidad como con la obtención un mejor enlace entre las partículas, lo que impide la fácil penetración de la solución corrosiva. También, consideraron que la mejora en la respuesta ante la corrosión del sistema se puede atribuir al proceso de homogenización de las múltiples fases cristalinas, las cuales son normalmente responsables de la presencia del fenómeno de corrosión galvánica en la condición del recubrimiento *como depositado*. El incremento del tamaño de grano tanto de la matriz como de los precipitados durante el tratamiento térmico han sido reportados que no tienen influencia sobre la respuesta a la corrosión de estos sistemas.

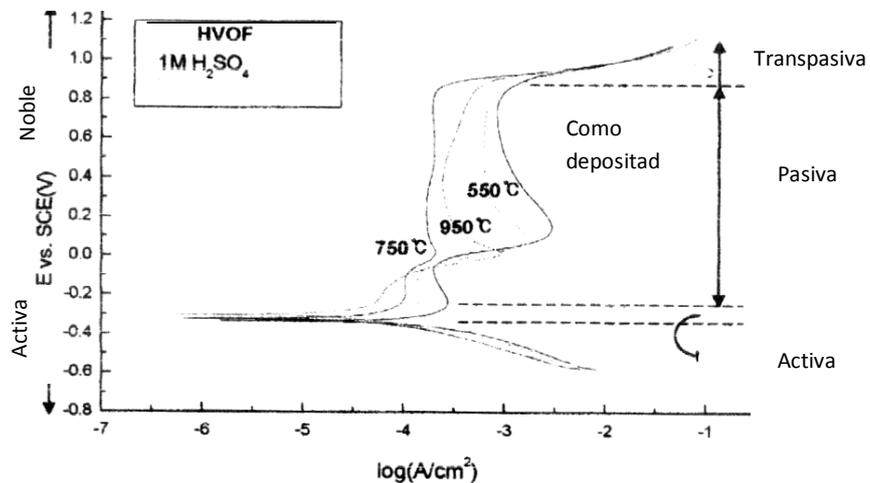


Figura 2.29.- Curva de polarización potenciodinámica de recubrimientos obtenidos por proyección térmica mediante la técnica de HVOF en una solución de 1M H₂SO₄ [Lee *et al.*2000]

CAPITULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

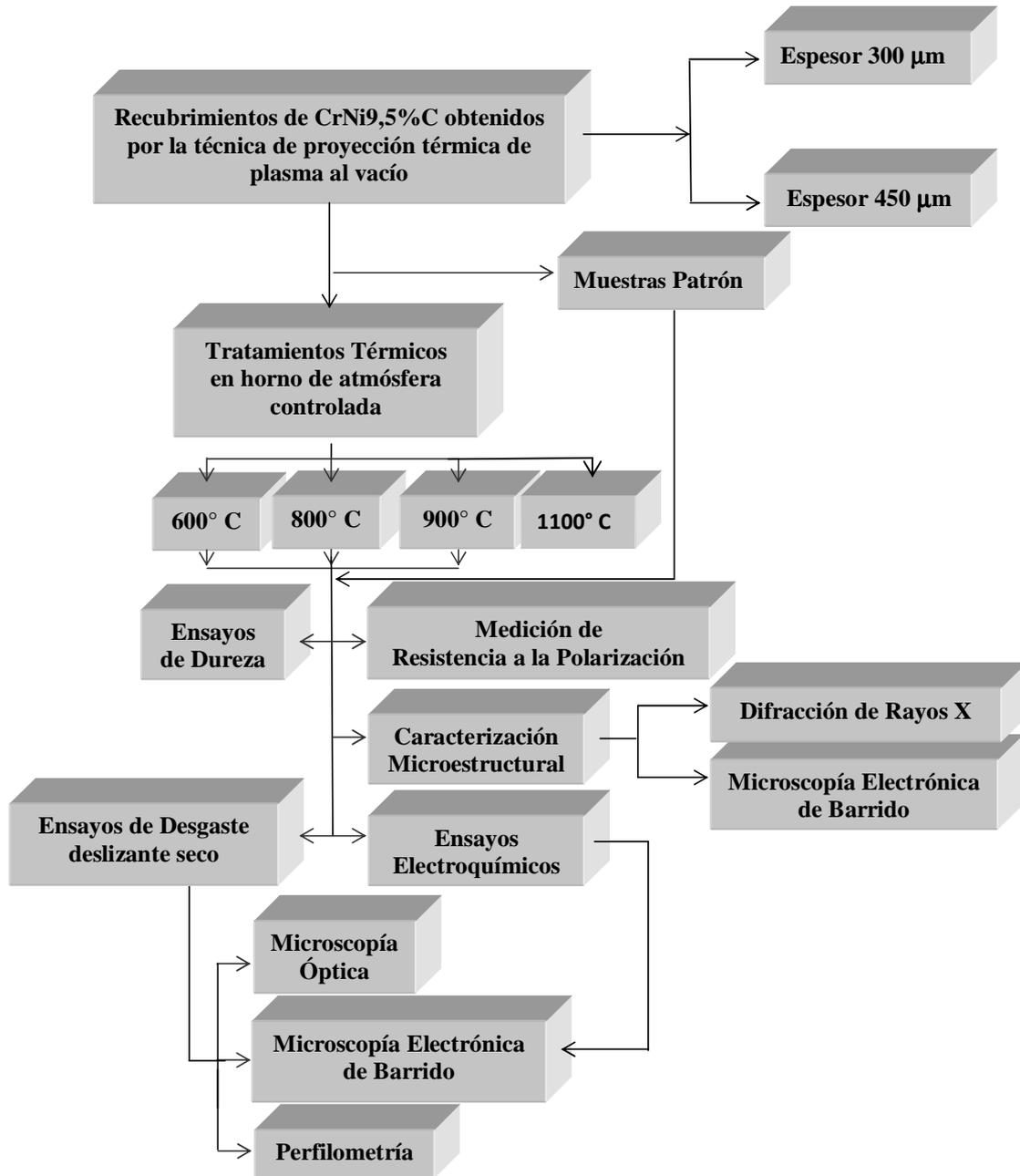


Figura 3.1.- Esquema general del procedimiento experimental para los recubrimientos de CrNi9,5%C obtenidas mediante la técnica de proyección térmica de plasma al vacío.

En la Figura 3.1 se observa el procedimiento experimental realizado a las muestras recubiertas con CrNi9,5% obtenidas mediante la técnica de proyección térmica de plasma al vacío. Estos recubrimientos fueron realizados por el Instituto EMPA, Suiza. Los recubrimientos, cuyos espesores han sido de 300 μ m y 450 μ m, respectivamente han sido depositados sobre muestras de acero AISI 1010 (20mm x 20mm x 0,5mm) previamente desengrasadas y, subsecuentemente, granalladas empleando partículas de alúmina, con el fin de asegurar una mejor adhesión. (Figura 3.2). Las condiciones de proyección del plasma al vacío se muestran en la Tabla 3.1

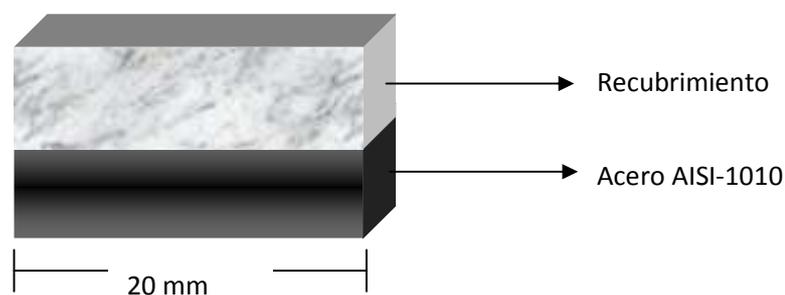


Figura 3.2- Esquema de las muestras recubiertas de CrNi9,5%C.

Tabla 3.1.- Parámetros de deposición del recubrimiento CrNi9,5% C.

Parámetros de deposición	Valores
Presión (mbar)	60
Voltaje (V)	53,6
Velocidad de flujo de argón (l/min)	48
Corriente (A)	800
Distancia <i>stand-off</i>	375

3.1. Caracterización Microestructural de los Recubrimientos

La evaluación de la microestructura se realizó utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio marca Philips, modelo XL series, XL30, el cual tiene acoplado un equipo de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDAX), que permite realizar una evaluación semicualitativa de los componentes del recubrimiento. La evaluación de la sección transversal se realizó tanto en modo de electrones primarios como secundarios.

3.2. Tratamientos Térmicos

Las muestras recubiertas han sido recocidas con el objeto de estudiar la influencia de este proceso sobre su desempeño ante el desgaste y corrosión. Por cada recubrimiento y temperatura de tratamiento se tomaron cinco (5) muestras. A cada una de las muestras se les realizó un corte transversal, con una cortadora marca Struers Minitom (Figura 3.3a) a una velocidad de 2500 rpm. Las muestras se colocaron en una posición adecuada de forma que el disco de diamante entre por el recubrimiento que es más duro y salga por el sustrato, tal como se observa en la Figura 3.3b. Igualmente, se tomaron cinco (5) muestras, que han sido tratadas en las mismas condiciones con el fin de evaluarles su comportamiento ante los ensayos de desgaste y corrosión.

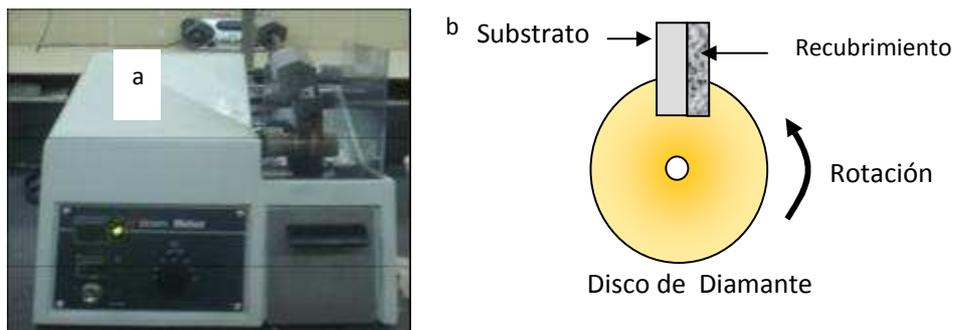


Figura 3.3.- a) cortadora de disco de diamante, b) Sistema de montaje de la muestra en la cortadora.

Las muestras de CrNi9,5%C, se realizó el tratamiento térmico de recocido en un horno de atmósfera controlada con argón, a cuatro temperaturas diferentes de 600°C, 800°C, 900°C u

1100°C, respectivamente, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, incrementando la temperatura cada 40 minutos y tiempos de permanencia de 15 minutos. La temperatura de trabajo se mantuvo por dos horas y luego se procedió a su enfriamiento lentamente dentro del horno hasta la temperatura ambiente.

3.3. Montaje de las secciones transversales

El montaje de las secciones transversales tanto de los recubrimientos tratados térmicamente como de los testigos, considerados bajo la categoría de “como depositados”, se realizaron mediante la embutición con una embudidora marca Buehler Simplemet 2 (Fig. 3.4 a), empleando polvo transóptico. Posteriormente, las muestras fueron preparadas metalográficamente primero, desbastando la superficie de la sección transversal con papel de abrasivo de carburo silicio, utilizando la secuencia de mallas 240, 320, 400, 600 y 1200 y, después, mediante un pulido con una suspensión de alúmina (partículas de 1 µm). El desbastado y pulido se realizaron en dirección del recubrimiento al substrato, con la finalidad de evitar una falla adhesiva del mismo. Para el pulido de las muestras se utilizó una máquina pulidora de disco giratorio marca Buehler, modelo Meta Serv 2000 (Figura 3.4b). Luego de esta operación, las muestras fueron lavadas con agua destilada, alcohol y, subsecuentemente, secadas con aire caliente.

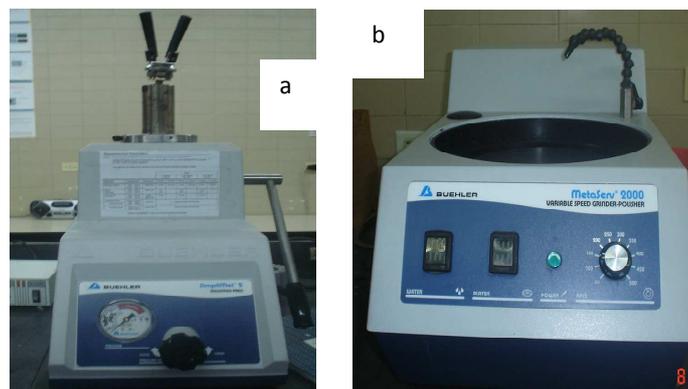


Figura 3.4.- a) Equipo utilizado como embudidora, y b) Pulidora de muestras.

3.4. Ensayo de Dureza

La medición de dureza se realizó en un equipo de microindentación estática, marca LECO, modelo M400-TT, con una carga de 300 grs y usando un indentador Vickers. Se hicieron diez (10) indentaciones por muestra y se tomó el promedio de las mismas. En la Figura 3.5, se muestra el equipo de microindentación estática utilizado.



Figura 3.5.- Equipo de Microindentación Estática LECO M400-TT.

3.5. Caracterización de la Microestructura de los Recubrimientos

La evaluación de la microestructura y la medición de los espesores de las muestras recubiertas se realizó utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio marca Philips, modelo XLseries, XL30, el cual tiene acoplado un equipo de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDAX), que permite realizar una evaluación cualitativa de los componentes del recubrimiento. La evaluación de la sección transversal se realizó en el modo de electrones primarios y secundarios. Las observaciones se realizaron tanto en la superficie, como en la sección transversal de cada una las muestras. (Fig. 3.6)

Las muestras de CrNi9,5%C con y sin tratamiento térmico han sido también caracterizado mediante la técnica EPMA (Electron probe Micro-Analysis) acoplado a un espectrómetro de longitud de onda dispersiva de rayos X. Se evaluó la sesiones transversales con electrones secundarios a 20kV; 10nA. Los mapas y los perfiles del Cr, Ni y Fe se realizaron a 20kV; 40nA,

mientras que para el C fue de 20 KV; 20nA, los mapas se realizarón en periodos de tiempo de 20 horas y los perfiles se realizarón las mediciones cada 0,1 μ m.



Figura 3.6.- Microscopio Electrónico de Barrido.

3.6. Difracción de Rayos X

Se empleó la técnica de difracción de rayos X, como una técnica de análisis no destructivo para la identificación y determinación cualitativa de las distintas estructuras cristalinas presentes en el revestimiento. El análisis se llevó a cabo en un equipo marca Siemens, modelo D500, con un difractómetro modelo GE XRD-6. El estudio fue realizado desde un ángulo 2θ igual a 20° hasta 100° , con un tubo de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a una velocidad de barrido que varía de 5 a $120^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.7. Ensayos de Desgaste

El comportamiento tribológico de estos recubrimientos se estudió en base a pruebas de desgaste acelerado sin lubricante, tipo Bola sobre Disco ("Ball on Disc"), las cuales se realizaron en un tribómetro marca CSEM, controlado por computadora (Fig. 3.7). En los ensayos se utilizaron como contraparte bolas de alúmina, de 6 mm de diámetro.

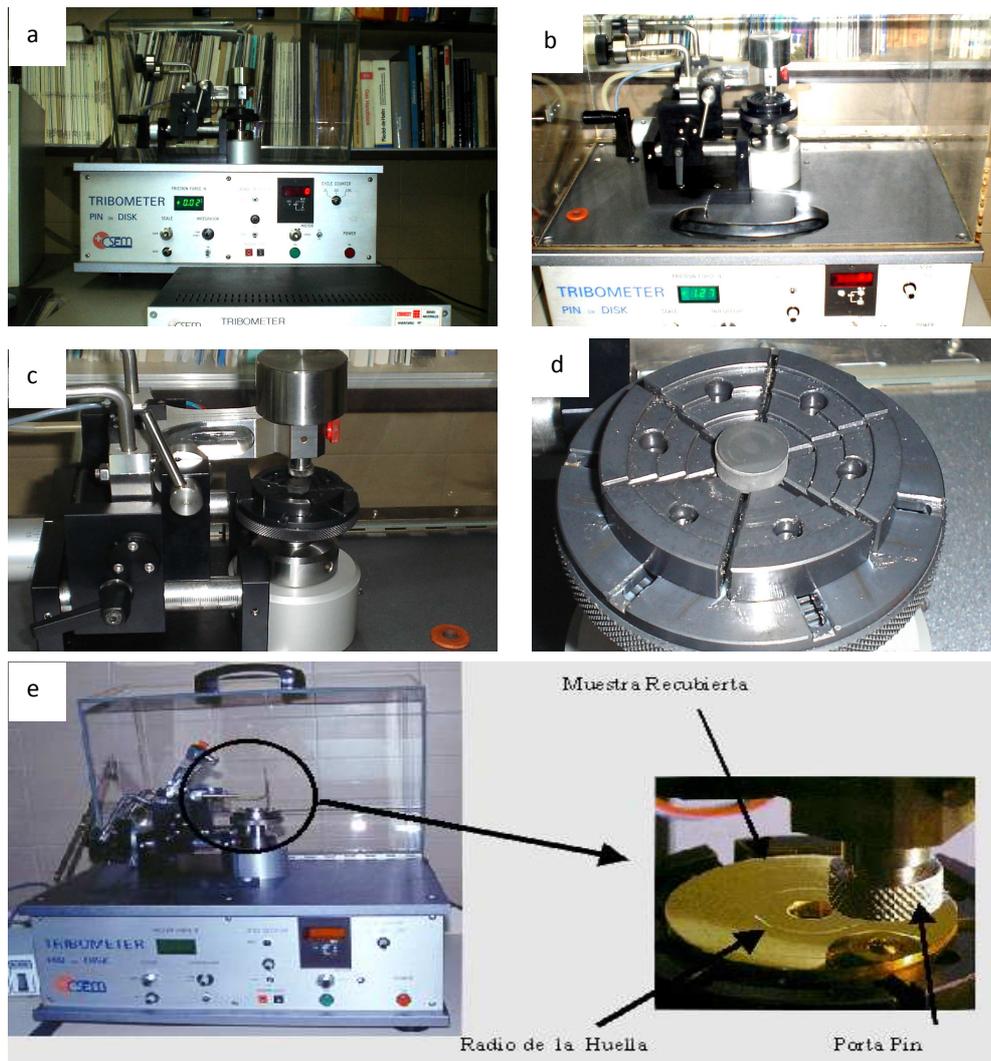


Figura 3.7.- Sistema computarizado para ensayo desgaste acelerado (Ball on Disk), (a) y (b) vistas frontal y superior del equipo, (c) componentes del equipo, (d) Portamuestra y (e) montaje de la muestra y detalle del montaje de la contraparte.

Los ensayos se realizaron bajo condiciones ambientales constantes, a una temperatura de $24^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ y con una humedad relativa entre 60% y 70%. La velocidad lineal fijada para las pruebas de desgaste fue de 0,1 m/s, a una carga de 5 N y una distancia recorrida de 1000m

Los ensayos de desgaste se realizaron por triplicado, tanto a las muestras tratadas térmicamente, como a las de condición de cómo-depositadas. El radio de aplicación de la carga fue de 3 mm.

Todas las muestras y las contraparte antes del ensayo fueron limpiadas en un equipo de ultrasonido con acetona y, posteriormente, con alcohol durante cinco (5) minutos

3.8. Evaluación óptica de las huellas de desgaste

Las huellas y contrapartes que correspondieron a las muestras recubiertas se examinaron por medio de una lupa estereográfica marca Nikon (Fig. 3.8), que se encuentra acoplada a un sistema de analizador de imágenes marca LECO modelo IA-3001 (Fig. 3.9).



Figura 3.8.- Lupa estereográfica marca Nikon.



Figura 3.9.- Sistema de analizador de imágenes marca LECO modelo IA-3001.

3.9. Evaluación de las huellas de desgaste deslizante por Microscopía Electrónica de Barrido

Las huellas de desgaste de las muestras recubiertas se evaluaron empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), con la finalidad de poder analizar la morfología de las mismas y determinar los mecanismos de desgaste presentes durante los ensayos.

3.10. Evaluación por Perfilometría de las huellas de desgaste deslizante

Todas las muestras ensayadas se sometieron al estudio mediante la técnica de perfilometría, con la finalidad de analizar la profundidad de la huella producida en la superficie del recubrimiento después del ensayo de desgaste. Se utilizó para ello un perfilómetro de interferometría óptica marca Zygo, modelo NewView 200, el cual permite gracias al programa instalado la construcción de gráficas en tres dimensiones (Fig. 3.10).

Para el cálculo de la velocidad de desgaste de la muestra recubierta, fue necesario calcular el área de la sección transversal de la huella de desgaste del recubrimiento, que fue realizado mediante el uso del perfilómetro.



Figura 3.10.- Perfilómetro de interferometría óptica marca Zygo, modelo NewView 200.

En la Figura 3.11, se ilustra de forma esquemática la huella de desgaste que se forma sobre la superficie de la bola de alúmina (la contraparte), así como sobre la superficie de la muestra ensayada una vez terminado el ensayo. Cabe destacar que tanto la forma, como el

tamaño de las huellas en el sistema tribológico va a depender de los mecanismos de desgaste que se presenta durante el ensayo.

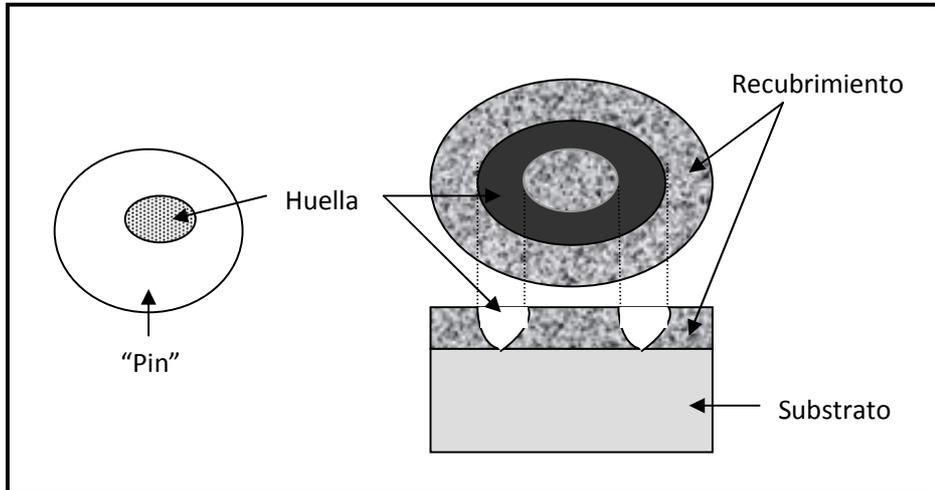


Figura 3.11.- Dibujo esquemático de la huella de desgaste en el par tribológico.

3.11. Ensayos electroquímicos

Para realizar el estudio del comportamiento corrosivos de las muestras como-depositadas y las muestras tratadas térmicamente, se utilizó un potencióstato (Fig.3.12) marca EG&G 273 A, el cual tiene acoplado el programa *Corr 358* que permitió, una vez adquirida la data obtener las curvas de polarización. Para realizar el ensayo, se procedió a lijar las muestras con papel de carburo de silicio en la siguiente secuencia de grano 240, 320, 400 y 600, respectivamente y, posteriormente, se realizó el montaje de la muestra en un porta-cupón, tal como se presenta en la Figura 3.13, el cual es colocado en una celda electroquímica universal de cinco bocas. Se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado y, para los contraelectrodos o electrodos auxiliares, se empleó grafito.

Los ensayos se realizaron por triplicado, en una solución electrolítica de NaCl al 3,5% aireada. El volumen de solución utilizado fue de 750 ml. Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo a la temperatura ambiente, con un intervalo de barrido de 250mV, por debajo del potencial a circuito abierto, hasta 1.600 mV y a una velocidad de barrido de 0,6 mV/s.



Figura 3.12.- Vista general del potenciostato, conectado con la celda electroquímica.



Figura 3.13.- Porta-cupón para colocar los recubrimientos a ser evaluados.

3.12. Evaluación de productos de corrosión

Para evaluar los productos de corrosión, así como el posible daño producido en los recubrimientos, se realizó una evaluación superficial de la capa de productos utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL, series, XL30. También se llevó a cabo la evaluación cualitativa de los componentes en la superficie corroída utilizando la técnica de espectroscopia de rayos X (EDAX). Posteriormente, se procedió a embutir la muestra completa y se realizó un corte transversal con la finalidad de evaluar el posible daño producido por la solución de NaCl al 3,5% a través del recubrimiento hacia el sustrato así como la naturaleza de los elementos presentes debido a la corrosión.

CAPITULO 4

4. Resultados experimentales de recubrimientos de CrNi9,5%C obtenidos mediante de proyección térmica por plasma al vacío

4. 1. Difracción de Rayos X de los recubrimientos de CrNi9,5%C

En las Figuras 4.1 a la 4.4 se presentan los espectros de difracción de rayos X correspondientes a los recubrimientos de CrNi9,5%C, con un espesor de 300 μ m, sin tratamiento térmico y tratadas térmicamente a 600°C, 800°C y 900°C, respectivamente. Las Figuras 4.5 a 4.8 presentan los espectros obtenidos para las muestras recubiertas con CrNi9,5%C, tratadas en las mismas condiciones, pero cuyo espesor ha sido de 450 μ m.

Se puede observar que para ambos espesores los espectros de los recubrimientos son similares, tanto en la condición de como depositados, como para cada temperatura de tratamiento. Las fases determinadas son Cr₃C₂ y NiCr.

4.2. Caracterización microestructural de los recubrimientos de CrNi9,5%C

A continuación, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización microestructural realizada sobre las secciones transversales de los recubrimientos de CrNi9,5%C, con espesores de 300 μ m y 450 μ m, sin tratamiento térmico y a tratadas a temperaturas de 600°C, 800°C y 900°C, respectivamente.

DRX CrNi9,5%C STT espesor 300 μ m

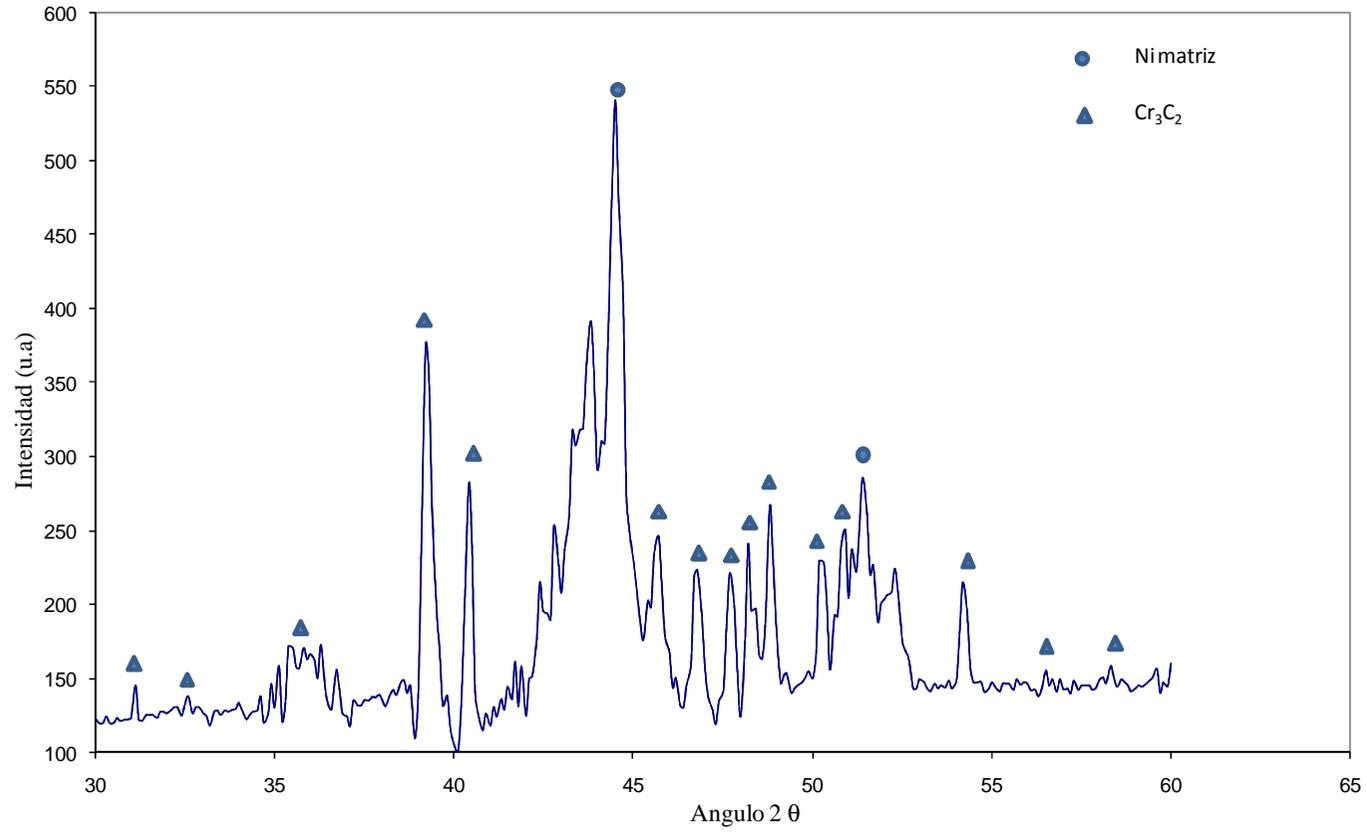


Figura 4.1.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300 μ m, en condición de “como depositada”.

DRX CrNi9,5%C TT 600°C espesor 300μm

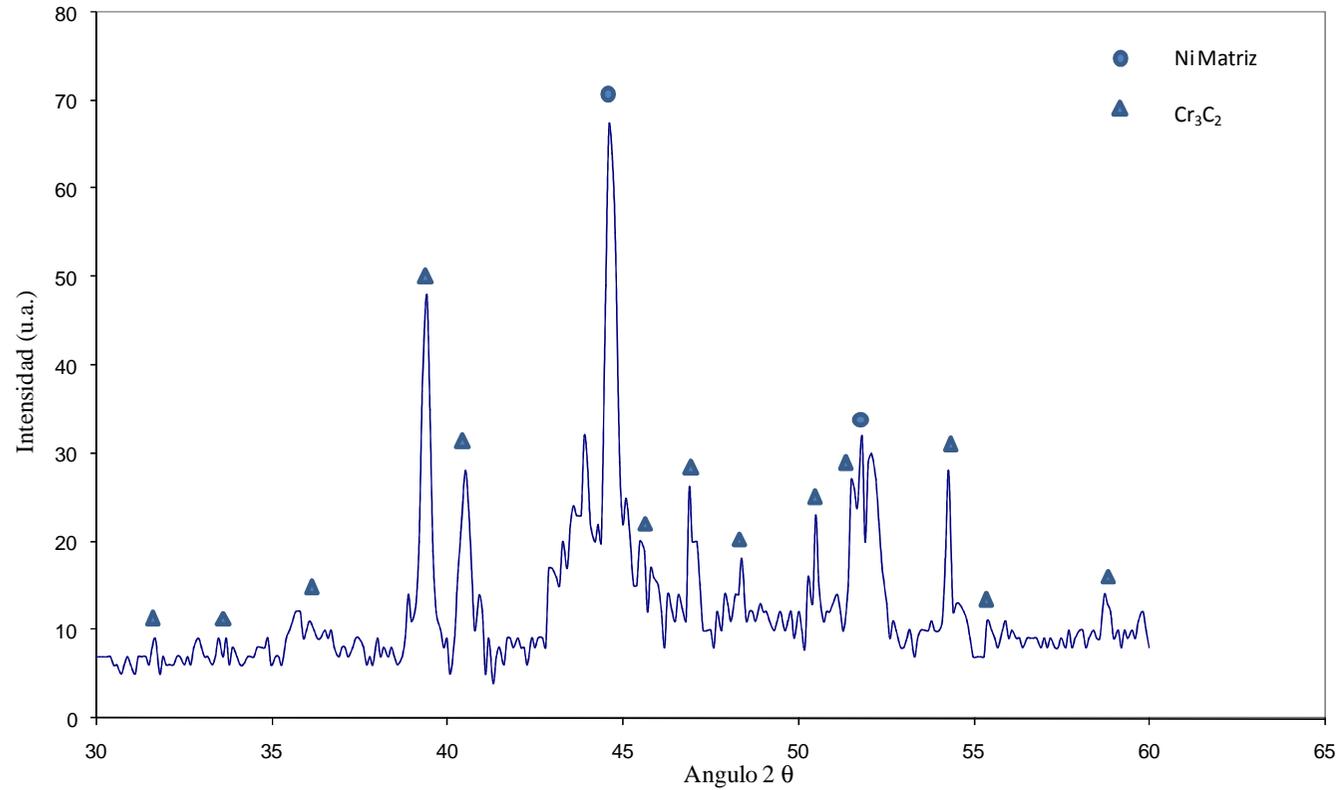


Figura 4.2.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300μm, tratada térmicamente a 600°C.

DRX CrNi9,5%C TT800°C espesor 300 μm

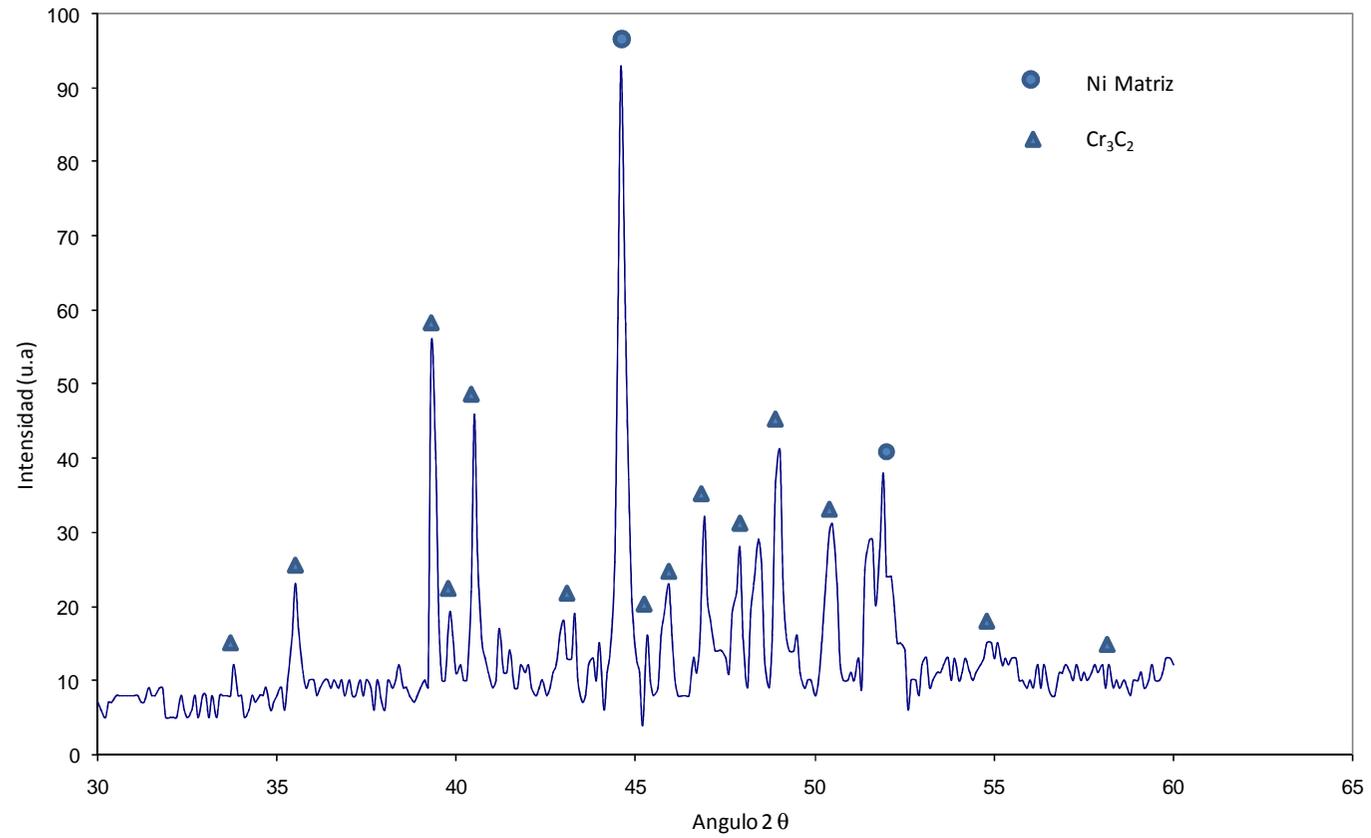


Figura 4.3.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300μm, tratada térmicamente a 800°C.

DRX CrNi9,5%CTT 900°C espesor 300 μm

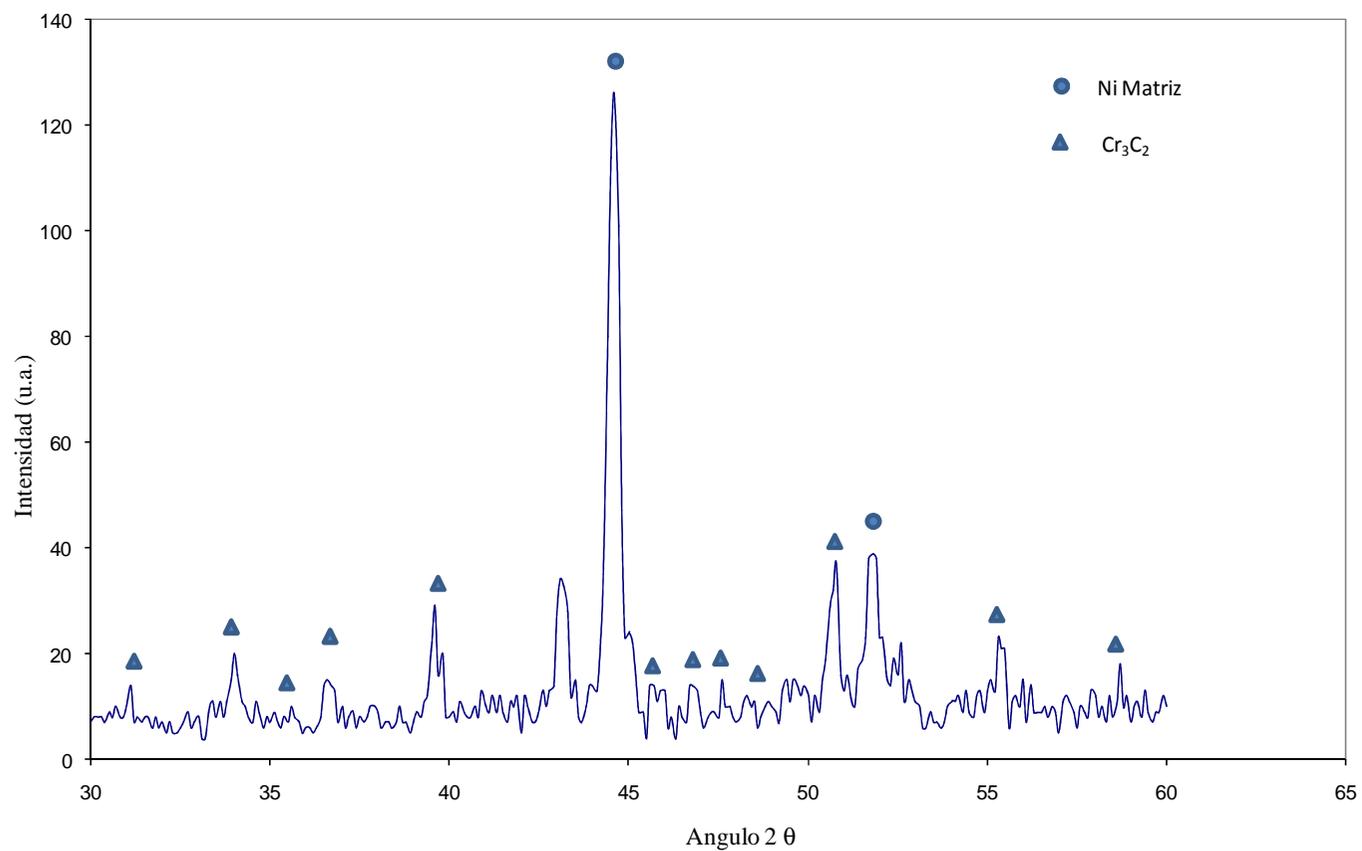


Figura 4.4.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 300μm, tratada térmicamente a 900°C.

DRX CrNi9,5%C STT espesor 450 μ m

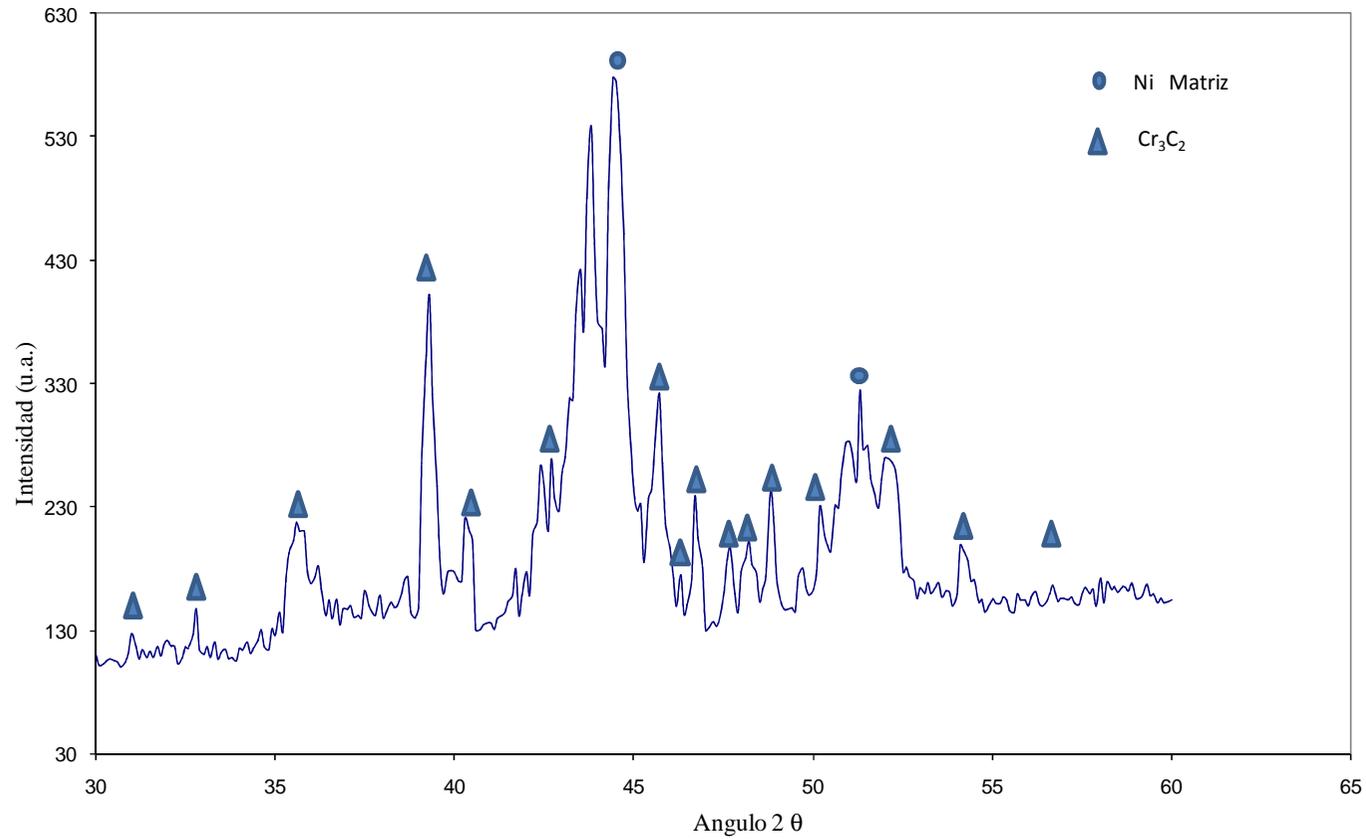


Figura 4.5.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450 μ m, en condición de “como depositada”.

DRX CrNi9,5%C TT 600°C espesor 450μm

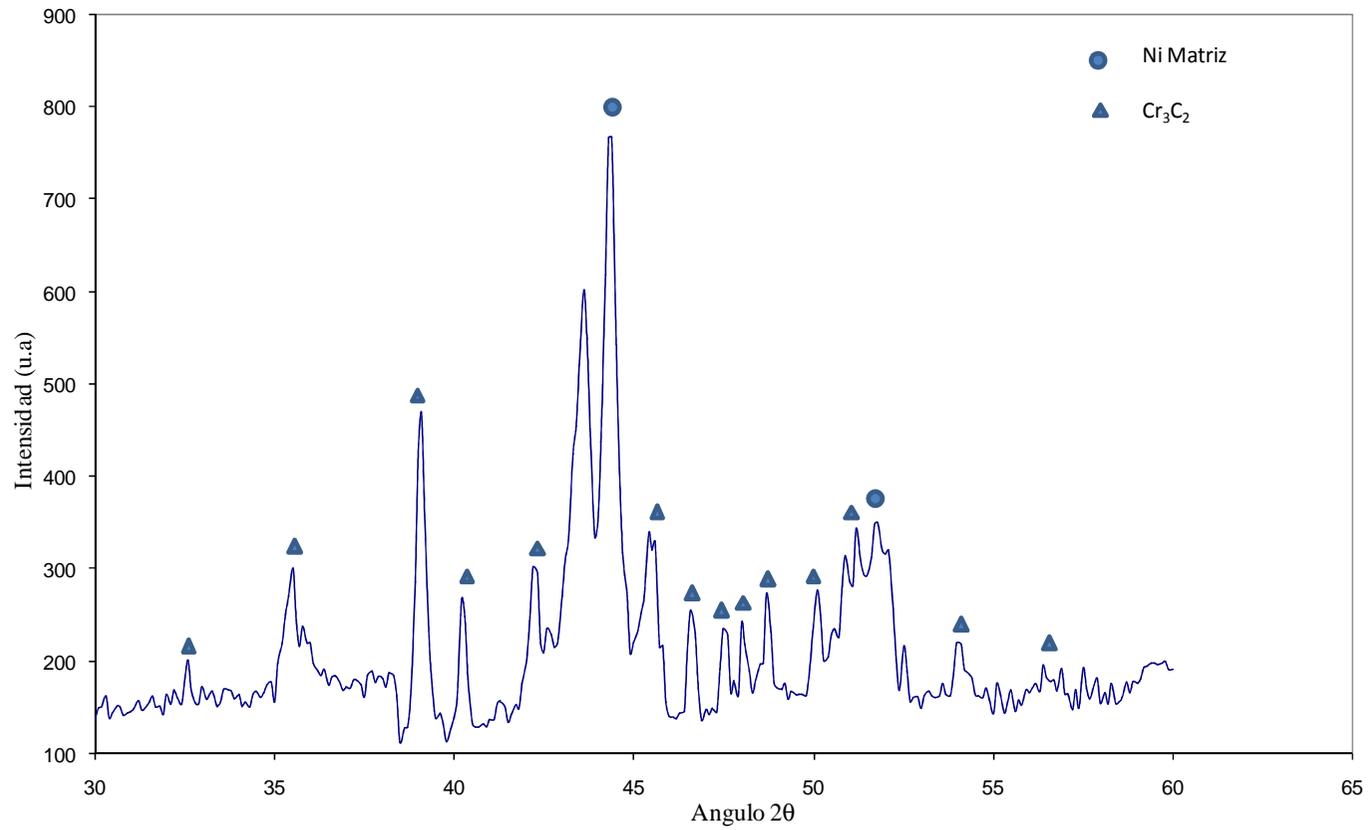


Figura 4.6.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450μm, tratada térmicamente a 600°C.

DRX CrNi9,5%C TT 800°C espesor 450μm

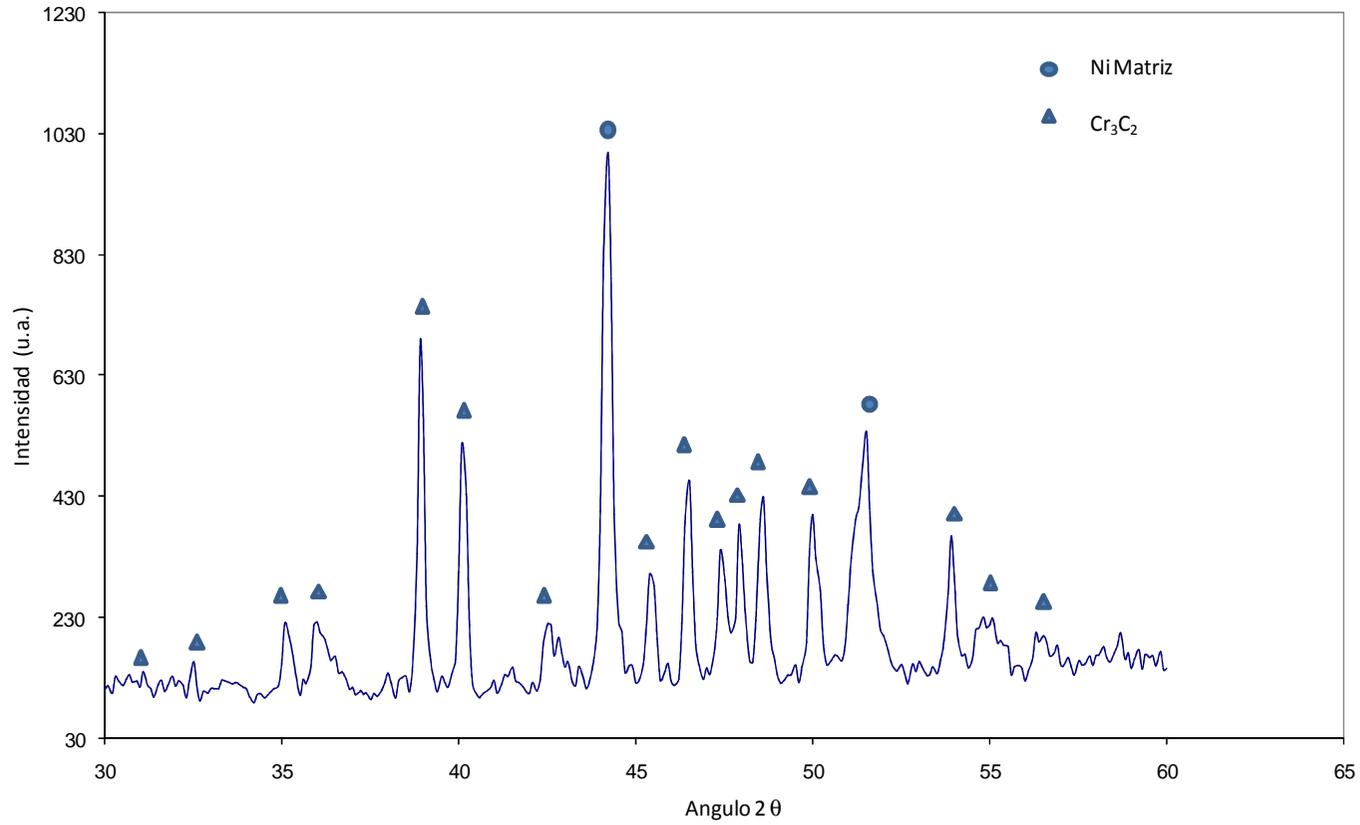


Figura 4.7.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450μm, tratada térmicamente a 800°C.

DRX CrNi9,5%C TT 900°C espesor 450μm

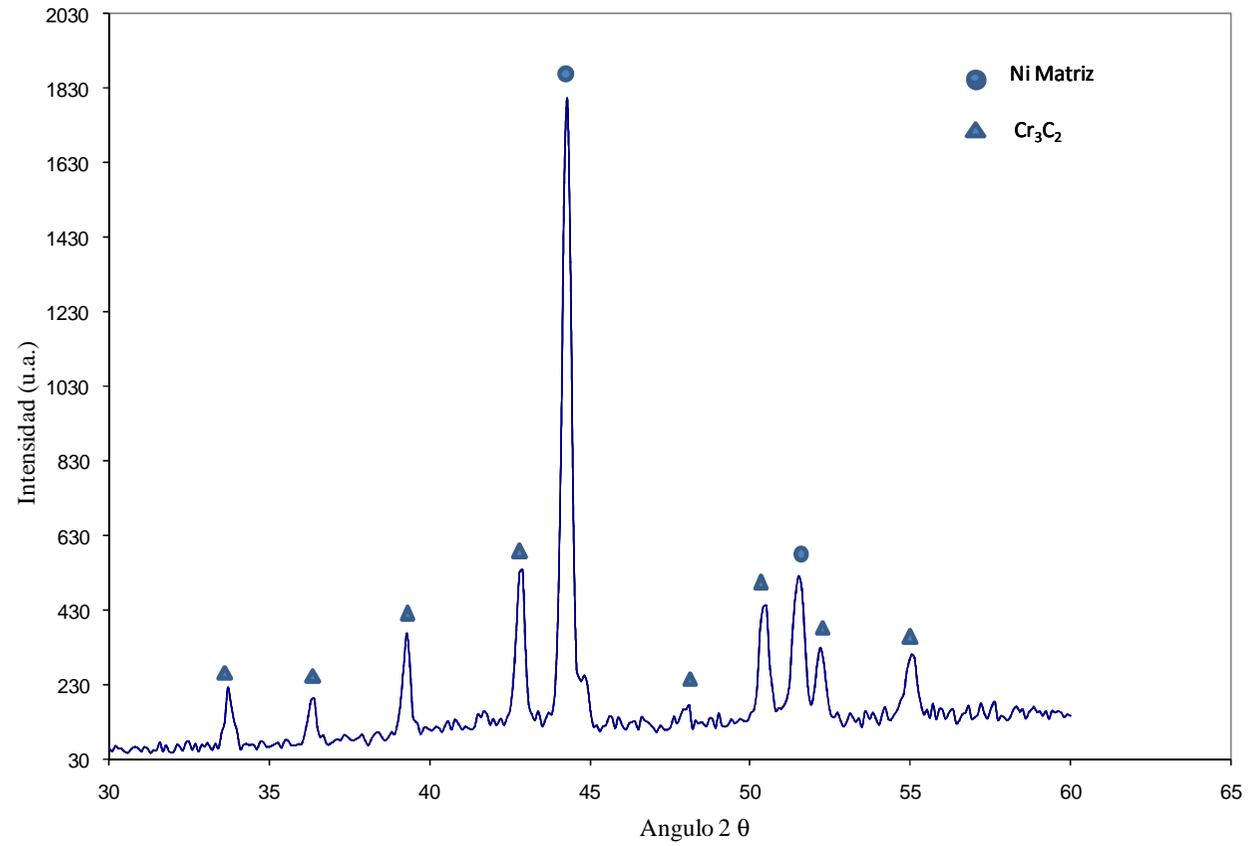


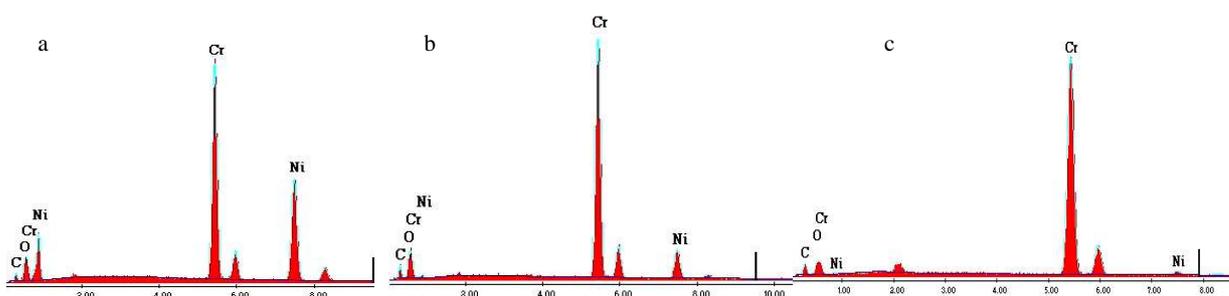
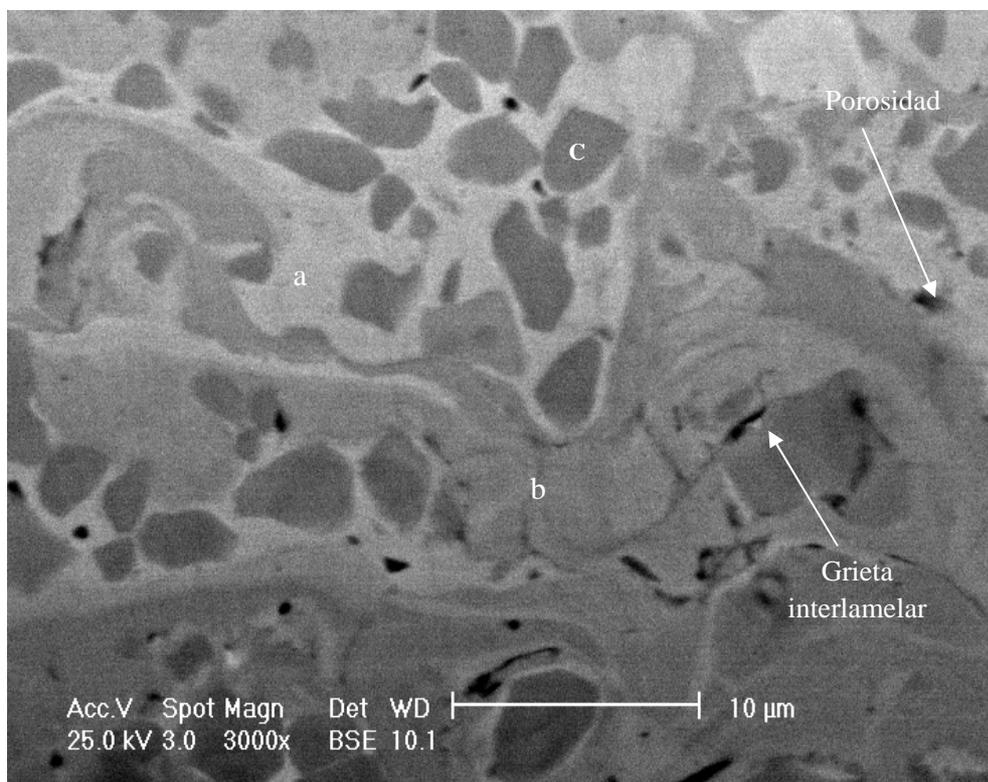
Figura 4.8.- Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CrNi9,5%C con un espesor de 450μm, tratada térmicamente a 900°C.

4.2.1. Caracterización de la sección transversal de muestras de CrNi9,5%C con espesor de 300 μ m

La variación de la microestructura de los recubrimientos en función de los tratamientos térmicos que se presenta a continuación. Las fotomicrografías fueron obtenidas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en el modo de electrones retrodispersados, de tal forma que el contraste está relacionado con el número atómico de los elementos presentes. Es decir, las fases que contienen elementos cuyos números atómicos son bajos aparecerán oscuras.

En la Figura 4.9 se muestra la microestructura del recubrimiento como- recibido de CrNi9,5%C con un espesor de 300 μ m. Se puede observar que el recubrimiento tiene una estructura densa, con una microestructura típica lamelar alargada y con regiones que envuelven los carburos bien definidos y de gran tamaño, los cuales están distribuidos heterogéneamente.

En función de la escala de grises (gris blancuzco, gris, gris oscuro y gris mas oscuro), se puede observar que la zona mas clara corresponde a regiones con mayor cantidad de níquel, según el EDX de la Figura 4.9a. Los EDX correspondientes a otras fases con composición variable de Ni y Cr, indicados en la fotomicrografía, se presentan en las Figuras 4.9 b y c.

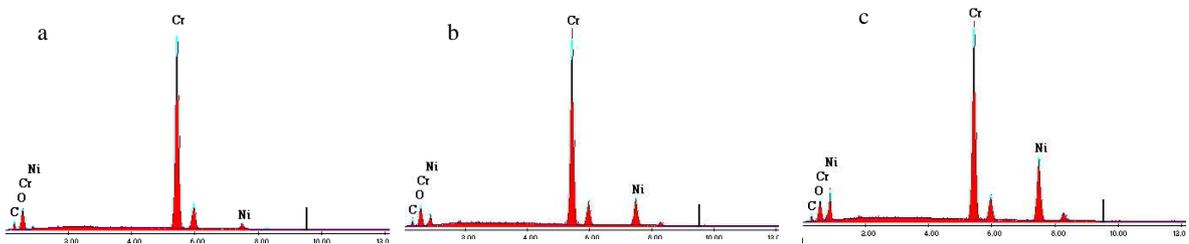
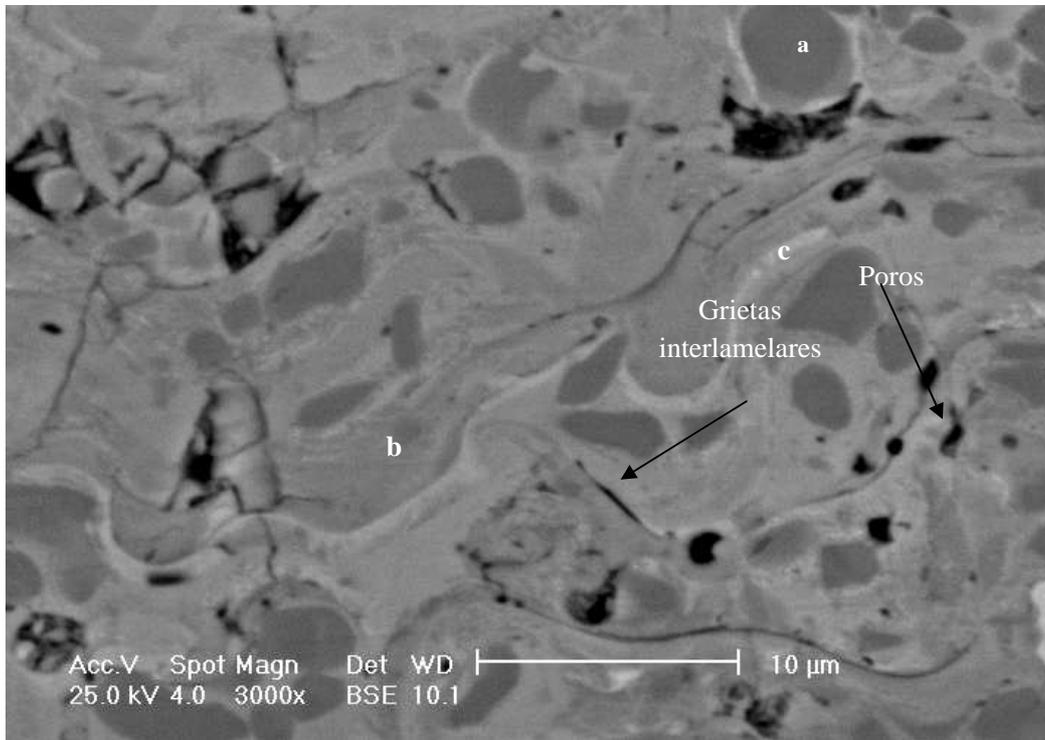


Elemento	%peso	%At.
C K	11.98	37.11
O K	2.10	4.87
CrK	43.35	31.03
NiK	42.57	26.99

Elemento	%peso	%At.
C K	15.25	42.65
O K	2.46	5.16
CrK	69.43	44.84
NiK	12.86	7.36

Elemento	%peso	%At.
C K	16.32	44.79
O K	1.79	3.69
CrK	76.36	48.42
NiK	5.53	3.10

Figura 4.9.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300μm espesor) sin tratamiento, con los respectivos EDX de las fases presentes.



Elemento	%peso	%At.
C K	17.86	46.96
O K	2.56	5.05
CrK	74.52	45.27
NiK	5.06	2.72

Elemento	%peso	%At.
C K	14.67	41.54
O K	2.79	5.93
CrK	63.03	41.23
NiK	19.51	11.30

Elemento	%peso	%At.
C K	13.18	39.94
O K	1.29	2.95
CrK	50.83	35.59
NiK	34.70	21.52

Figura 4.10.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300μm espesor) tratado térmicamente a 600°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes.

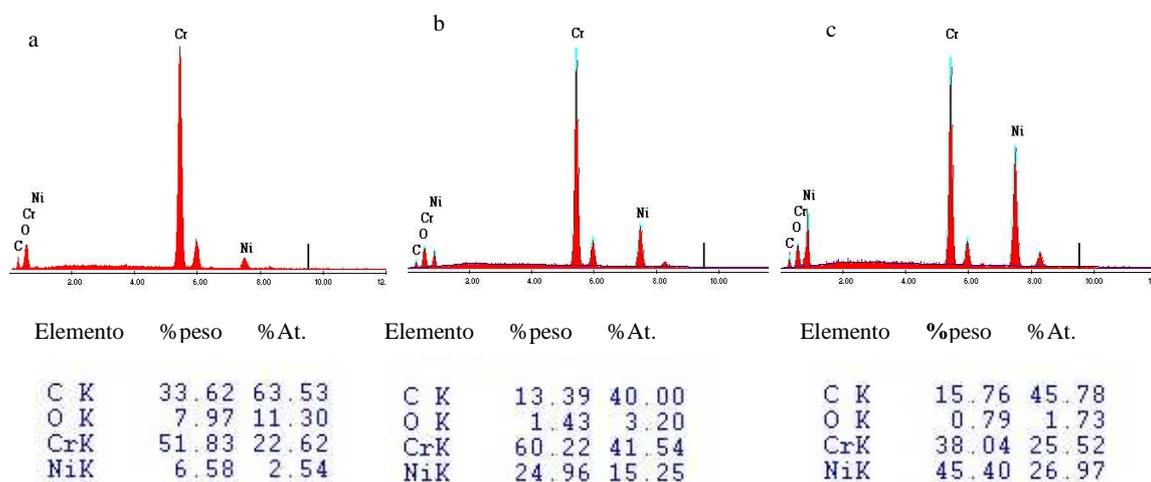
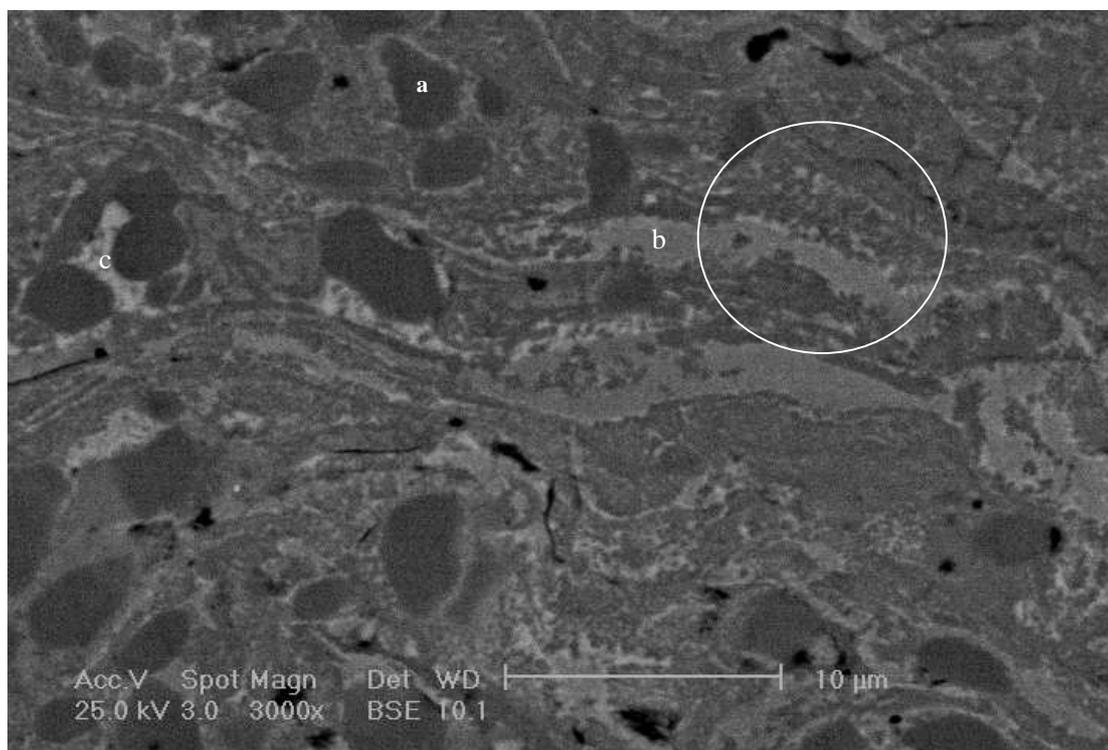


Figura 4.11.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300μm espesor) tratado térmicamente a 800°C y con sus respectivos EDX de las fases presentes.

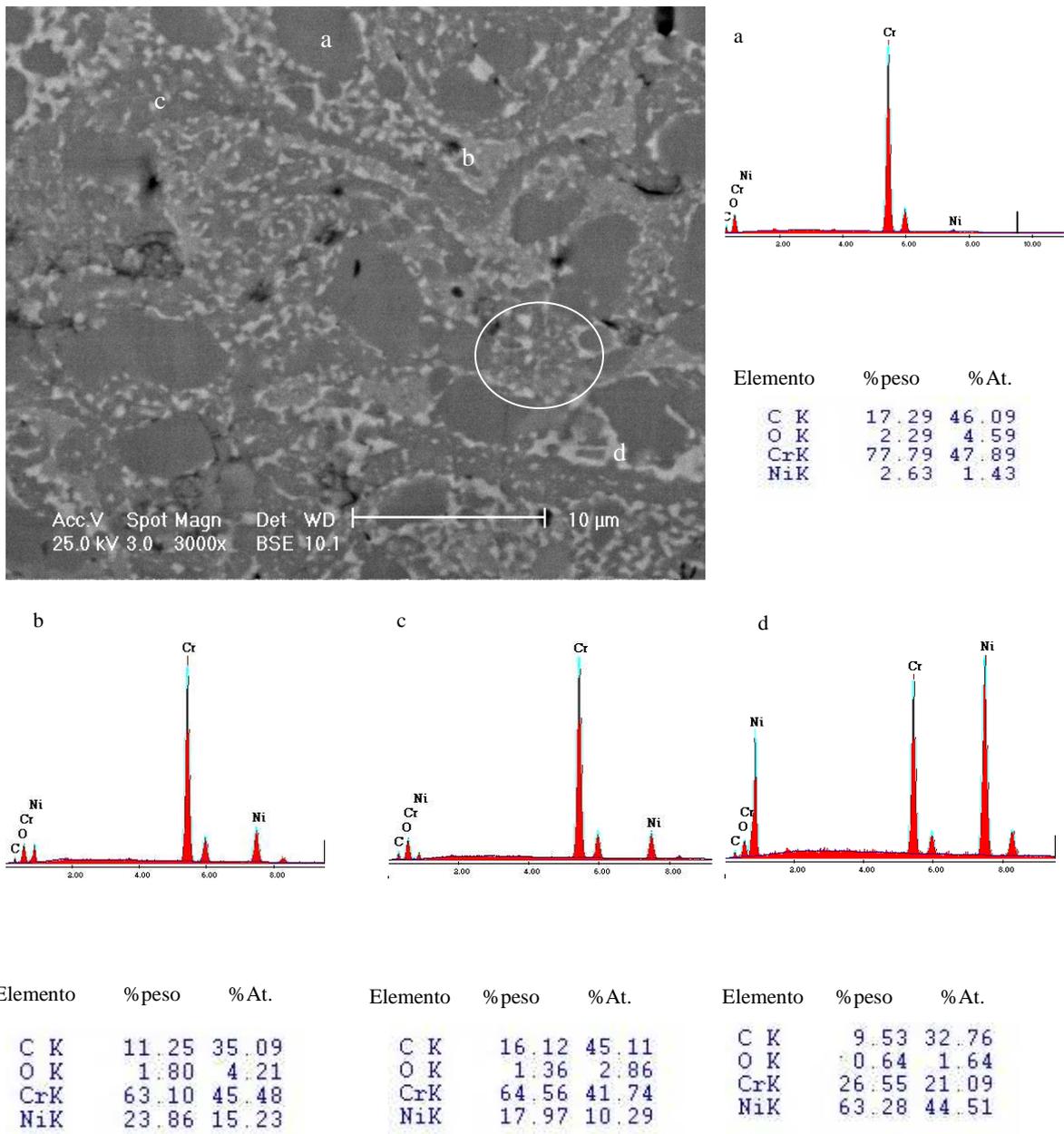


Figura 4.12.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (300μm espesor) tratado térmicamente a 900°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes.

En la figura 4.10, correspondiente a los recubrimientos tratados térmicamente a 600°C por 2 horas, se observa una microestructura densa de tipo lamelar. La variación de la escala de grises es mayor que en la figura anterior. Se aprecia que los carburos tienden a perder su forma facetada en comparación con la morfología observada en la Figura 4.9. También, se percibe una leve disminución de la fase blanca y la aparición de pequeños carburos, tal como se puede observar en el círculo dibujado en esta fotomicrografía. Los EDX corroboran que la mayor concentración de níquel se encuentra en los bordes (Fig. 4.10 c), mientras que la composición determinada por EDX de la zona gris permanece aproximadamente igual. En la figura se nota también la presencia de poros y grietas interlamelares.

Las microestructura de las muestras recubiertas tratadas térmicamente a 800° se presentan en la Figura 4.11. Se puede observar que la microestructura cambia con formación de fases (tono gris) distribuidas de forma más uniforme. La fase gris blancuzca, que corresponde a la matriz, tiende a ubicarse en los bordes las lámelas que están más definidas. También, se nota la formación de nuevos carburos (zona señalada con el círculo en la Figura 4.11). Los EDX de Figura 4.11 (a-b) presentan una composición similar, mientras que la zona gris clara permanece con cantidades similares de cromo y níquel.

En la Figura 4.12, se observa la microestructura de los recubrimientos tratados a 900°C. Se evidencia mayor cantidad de carburos pequeños, distribuidos en toda la microestructura. Las zonas blancas tienden a distribuirse heterogéneamente por toda la microestructura. Se determinó al realizar el análisis puntual que la concentración de níquel es mayor que la del cromo en comparación con los casos anteriores (Fig.4.12 d).

4.2.2. Caracterización de la sección transversal de muestras de CrNi9,5%C con espesor de 450 μ m.

Las fotomicrografías de las Figuras 4.13 y 4.14 corresponden a las muestras de recubrimiento de CrNi9,5%C, con un espesor de 450 μ m, sin tratamiento térmico y tratadas térmicamente, respectivamente. Para cada tipo de tratamiento, se observan microestructuras similares al de los recubrimientos con un espesor de 300 μ m. En la Figura 4.13, se nota que la microestructura del recubrimiento sin tratamiento térmico presenta lámelas bien definidas. Los carburos de cromo están embebidos en la matriz de níquel, con diferentes grados de grises, siendo las más claras las que tienen una mayor cantidad de níquel, tal como se observa en el EDX del punto (b) de la fotomicrografía 4.13. Sin embargo, las zonas de color gris presentan una disminución del % de níquel, pero la relación Cr/Ni se mantiene independientemente del valor del espesor. También, se nota la presencia de algunos poros y grietas interlamelares, características de estos tipos de recubrimientos.

La microestructura de los recubrimientos tratados a 600°C (Fig.4.14), presenta lámelas de diferentes escalas de grises, que son más delgadas, pero con las mismas características a los recubrimientos sin tratamiento térmico. Al igual que en el caso de los recubrimientos cuyo espesor es de 300 μ m, se observa que hay una disminución de la fase gris clara. Los EDX de la fase gris oscuro (Fig.4.14a) presentan mayor porcentaje de cromo que níquel, mientras que en la fase gris (Fig.4.14b) se observa que los valores de cromo y níquel se mantienen relativamente iguales. Sin embargo, en el caso de la fase gris claro (Fig.4.14 c), la relación varía indicando la presencia de una cantidad mayor de cromo que de níquel.

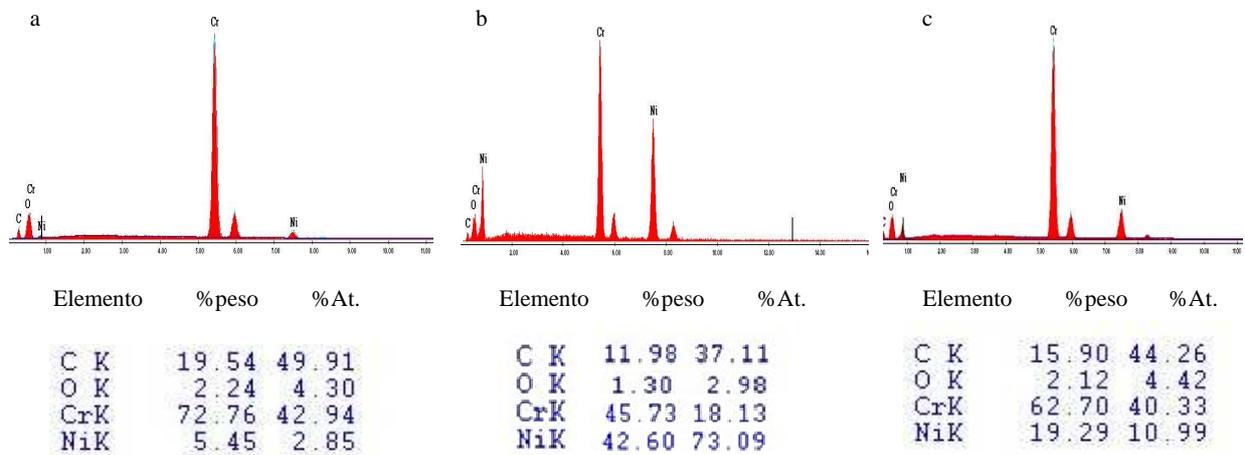
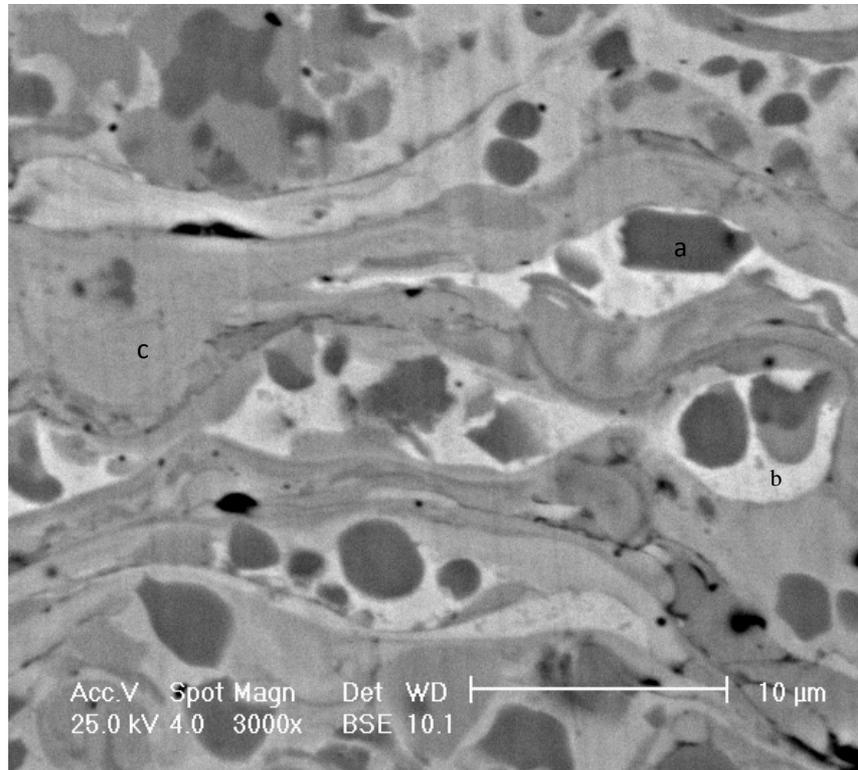


Figura 4.13- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450μm espesor) sin tratamiento térmico y con sus respectivos EDX en las fases presentes.

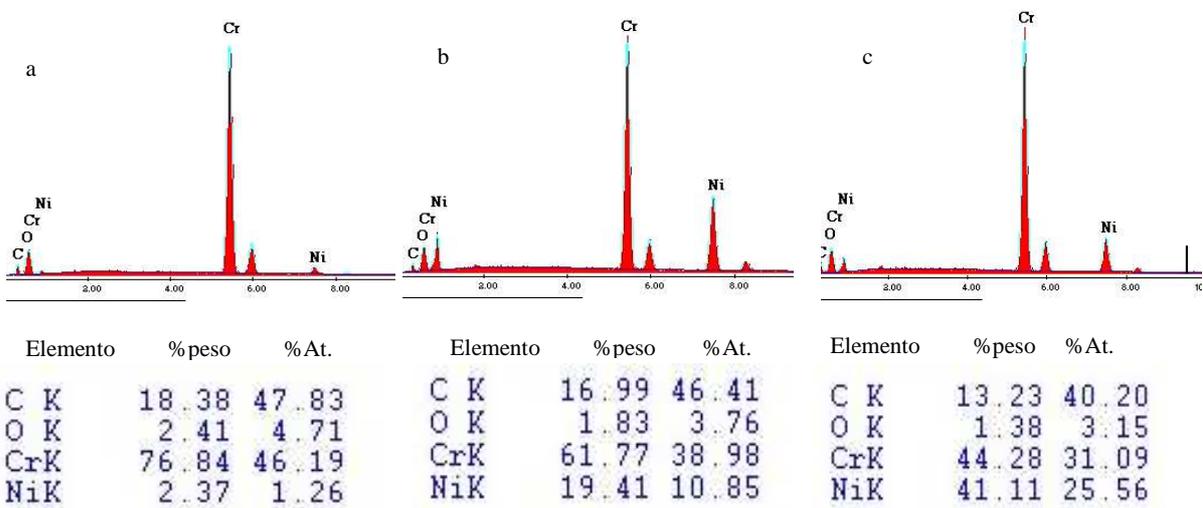
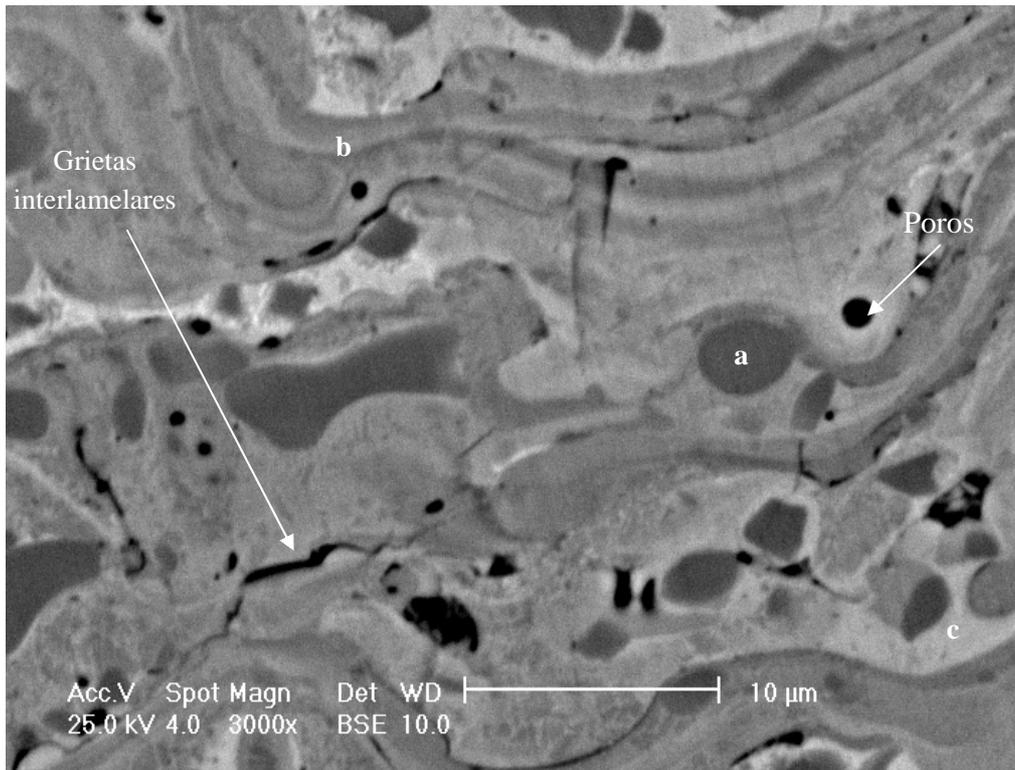


Figura 4.14.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) tratadas térmicamente a 600°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes.

La microestructura de los recubrimientos tratados a 800°C se presenta en la Figura 4.15. Se observa una microestructura, con tonalidades de grises más oscuro, según los EDX (Fig. 4.15 a-c). Los valores de los porcentajes de los elementos son similares a los elementos de los recubrimientos con un espesor de 300µm. Se puede notar la presencia de una cantidad de carburos pequeños que se están formando tal como se indica en la zona marcada por el círculo. La fase gris blanquizca disminuyó de tamaño y envuelve los carburos pequeños.

En los EDX de la Figura 4.15 (a-c), se observa que para cada uno de los puntos evaluados, la presencia de cromo y níquel, siendo este último el porcentaje menor en la fase más oscura. En la microestructura mostrada en la Figura 4.16, se observa que ésta se va definiendo más hacia la coalescencia de los carburos, rodeados de una zona de color blanco.

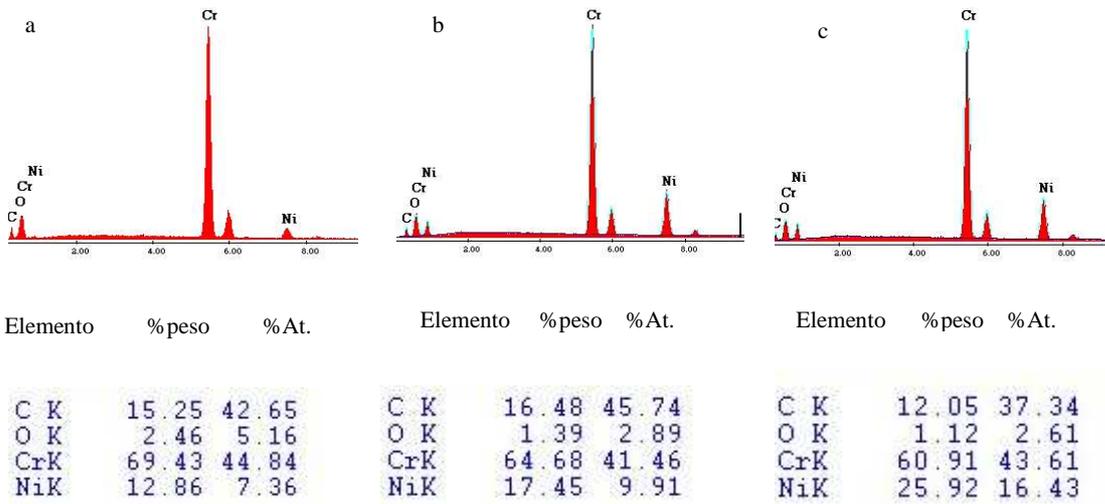
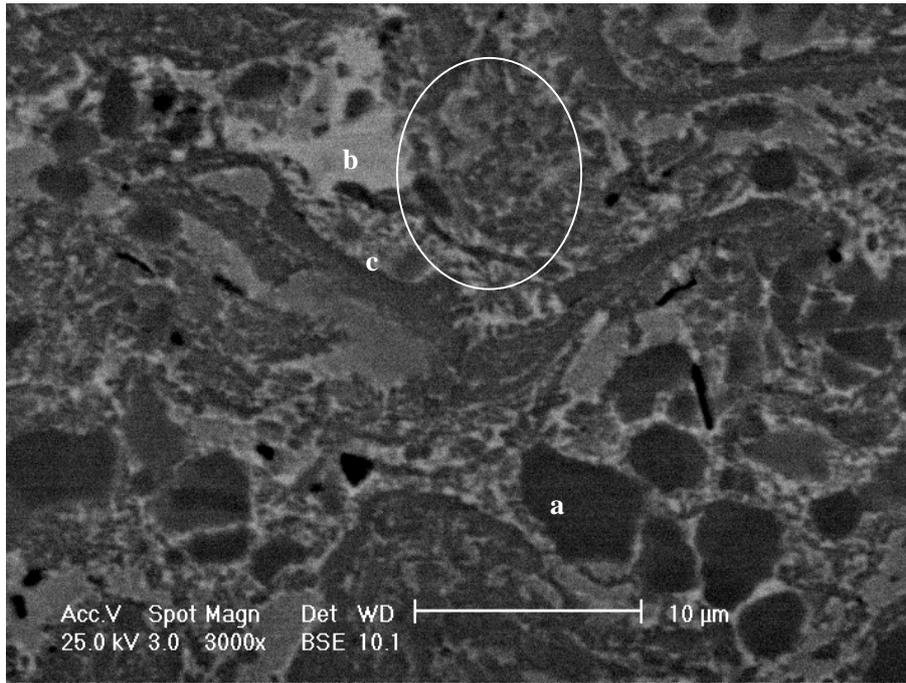
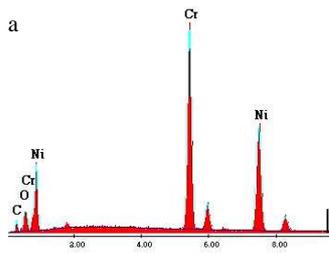
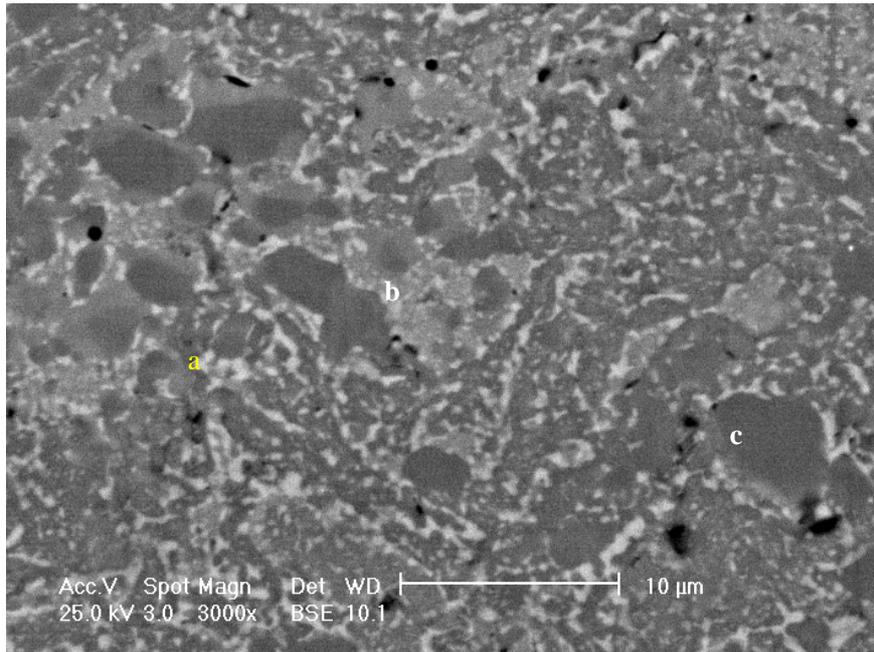
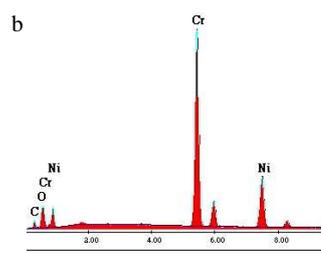


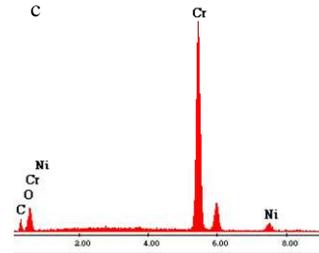
Figura 4.15.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450 μ m espesor) tratadas térmicamente a 800°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes.



Elemento	% peso	% At.
C K	15.02	43.90
O K	1.36	2.99
CrK	40.27	27.19
NiK	43.34	25.91



Elemento	% peso	% At.
C K	14.61	42.18
O K	2.04	4.42
CrK	54.43	36.31
NiK	28.92	17.09



Elemento	% peso	% At.
C K	18.64	48.28
O K	2.52	4.91
CrK	73.42	43.94
NiK	5.42	2.87

Figura 4.16.- Fotomicrografía de la sección transversal del recubrimiento CrNi9,5% (450µm espesor) tratadas térmicamente a 900°C y con sus respectivos EDX en las fases presentes.

4.3. Resultados de los estudios empleando la microsonda electrónica CAMECA SX100

Con el propósito de estudiar la variación de los elementos constituyentes del recubrimiento y la influencia de la temperatura del tratamiento térmico sobre la interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato, se realizaron tratamientos térmicos adicionales, a las temperaturas de 850°C y 1100°C. Cabe mencionar que estos tratamientos se llevaron a cabo utilizando el mismo procedimiento experimental (la misma rampa de calentamiento) descrito anteriormente para evaluar el desempeño de los recubrimientos en condiciones de desgaste y corrosión. A continuación se presentan los resultados de los estudios empleando electrones retrodispersados, los perfiles elementales de Fe, Cr, Ni y C, así como los mapas elementales de estos constituyentes. Las muestras utilizadas para el análisis han tenido el espesor de 450 μm .

En la Figura 4.17 se presenta la fotomicrografía correspondiente al recubrimiento como depositado, mientras las Figuras 4.18 y 4.19 muestra la variación de la composición elemental a través del espesor de este recubrimiento y la mapa de estos elementos, respectivamente

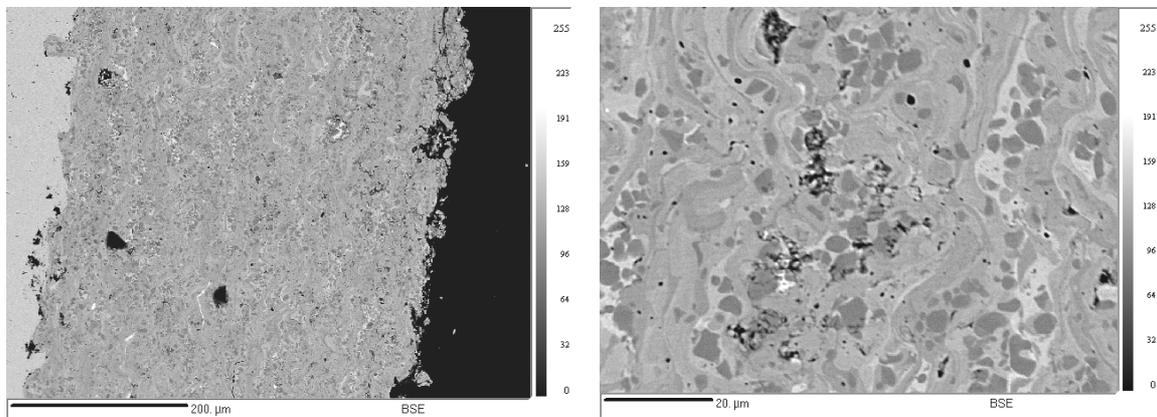


Figura 4.17.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento como recibido

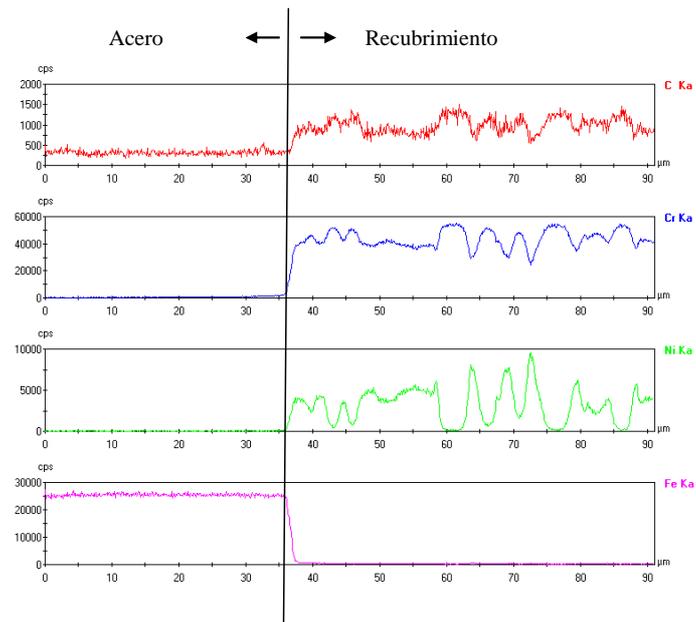


Figura 4.18.- Perfiles de Fe, Ni, Cr and C para recubrimientos sin tratamiento térmico realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento

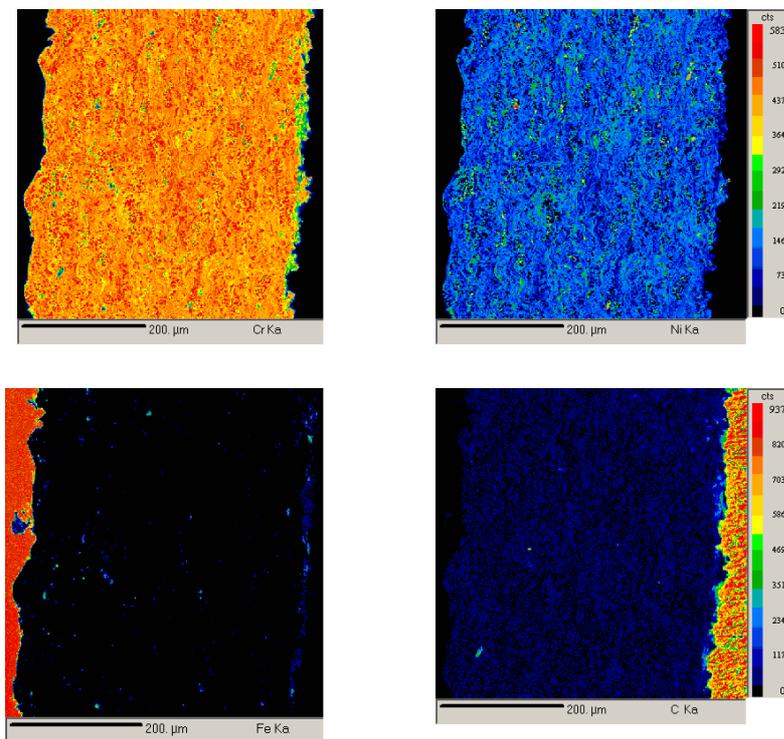


Figura 4.19.- Mapas de los elementos estudiados para el recubrimiento sin tratamiento térmico realizadas a la intercara substrato-recubrimiento

Las Figuras 4.20 a 4.22 presentan las características del recubrimiento que ha sido tratado a 800°C.

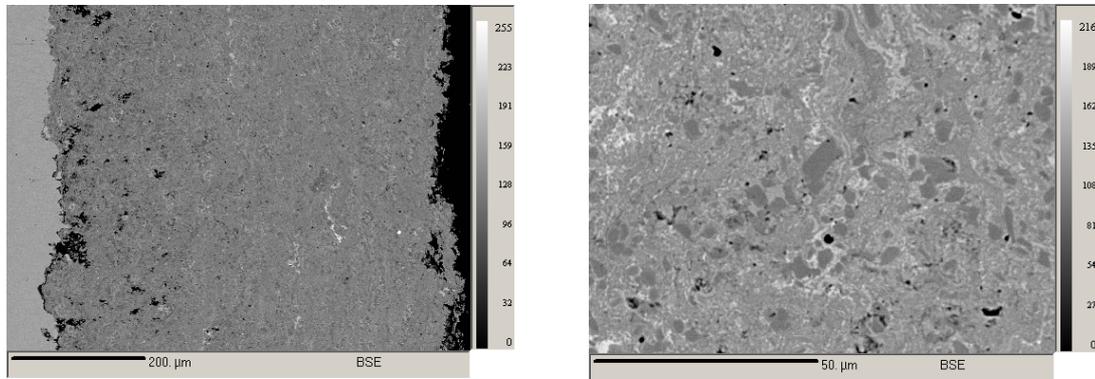


Figura 4.20.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C.

En el perfil de los elementos Cr, C, Ni y Fe a través del recubrimiento tratado a 800°C que se presenta en la Figura 4.21 en la cual se puede observar, en la zona señalada con un cuadrado, que hay tanto la difusión del níquel como la del cromo del recubrimiento hacia el metal base.

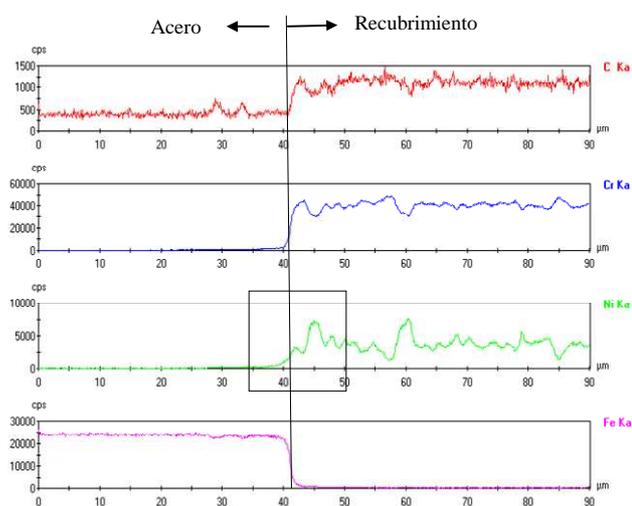


Figura 4.21.- Perfiles de Fe, Ni, Cr and C para recubrimientos tratados térmicamente a 800°C realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento.

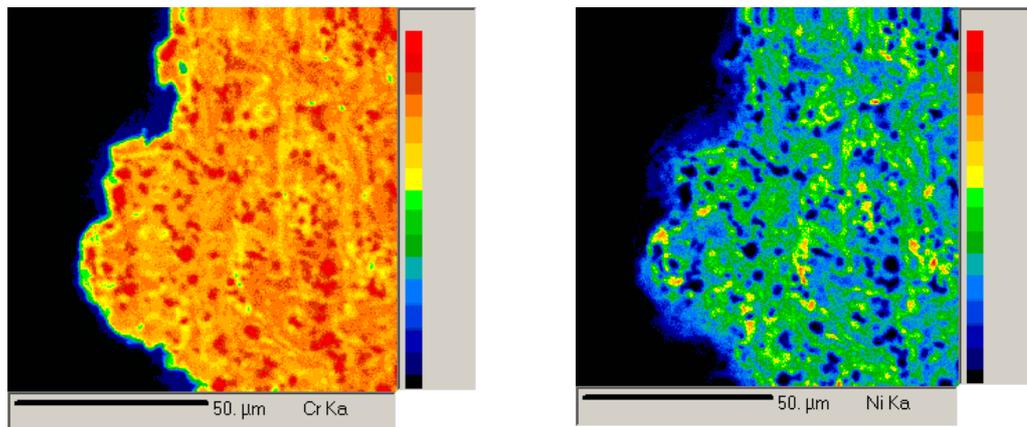


Figura 4.22.- Mapas de Cr y Ni realizadas a la intercara substrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado a 800°C.

Posteriormente, se realizaron perfiles de difusión a los recubrimientos tratados térmicamente a 850°C (Fig. 4.23). Se observa una ligera difusión del cromo hacia el acero de aproximadamente un 3%, mientras que el níquel difunde aproximadamente un 10% hacia el metal base.

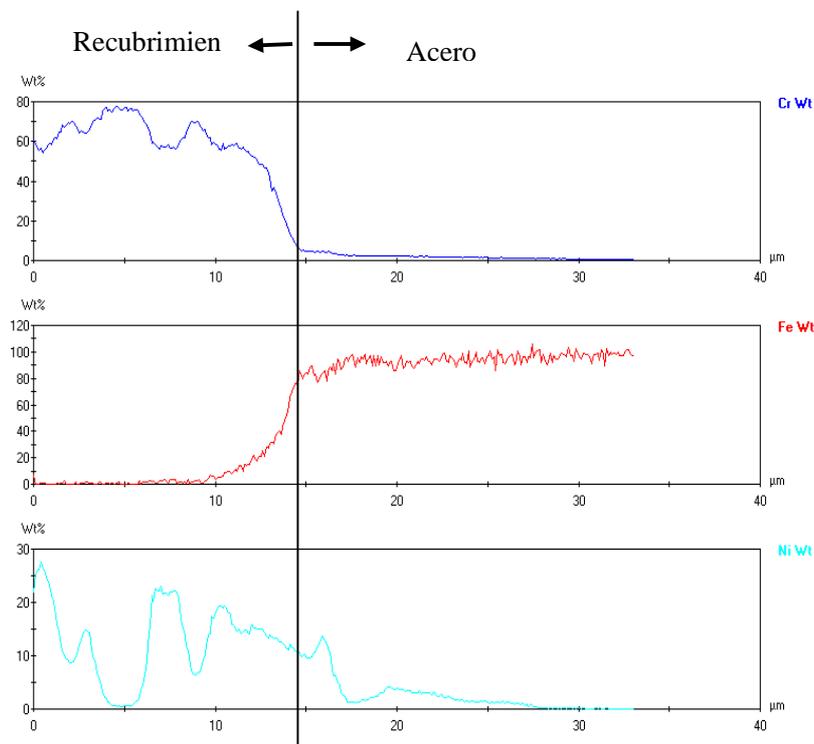


Figura 4.23.- Perfiles de Fe, Ni, y Cr para recubrimientos tratados térmicamente a 850°C realizados a través de la intercara substrato-recubrimiento.

A partir de los mapas realizados para cada elemento del recubrimiento tratado térmicamente a esta temperatura y presentadas en la Figura 4.1.24 se observa también la difusión del Fe del sustrato hacia el recubrimiento.

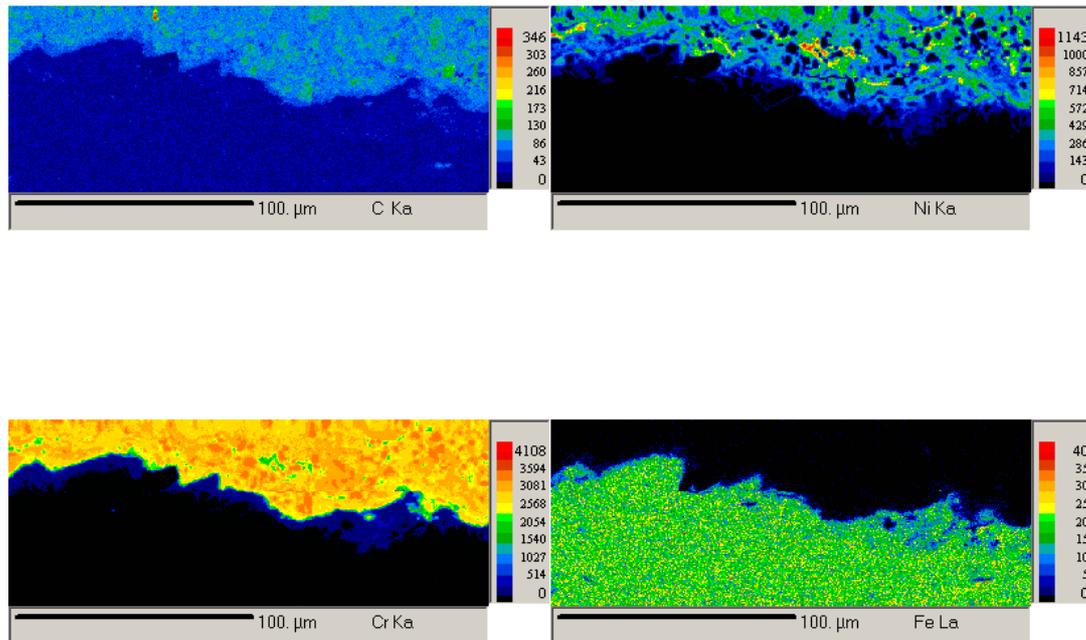


Figura 4.24.- Mapas de los elementos C, Ni, Cr y Fe realizadas a la intercara sustrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado térmicamente a 850°C.

Las Figuras 4.25 a 4.27 presentan los resultados correspondientes al estudio de los recubrimientos tratados térmicamente a la temperatura de 900 °C, comenzando con las fotomicrografías MEB en el modo de electrones retrodispersados, el perfil de los elementos a través de la intercara recubrimiento-sustrato y los mapas de Ni y Cr, respectivamente.

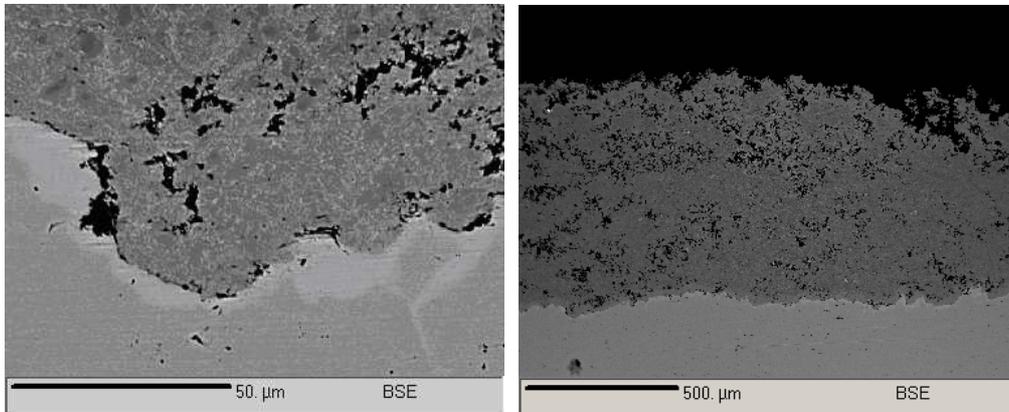


Figura 4.25.-Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C.

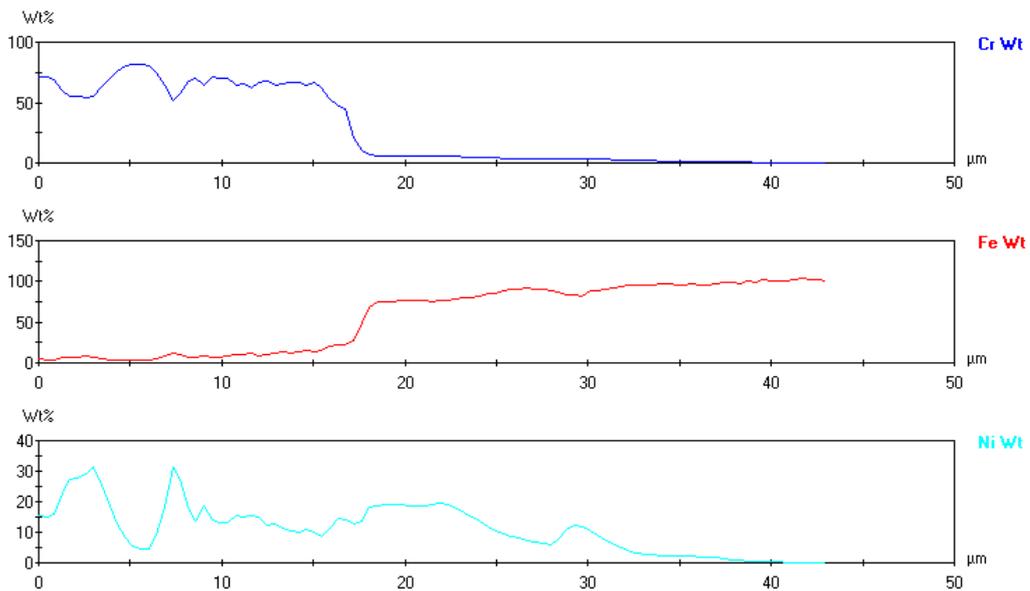


Figura 4.26.- Perfiles de Ni, Fe and Cr a través de la intercara recubrimiento-substrato para el recubrimiento tratado a térmicamente a 900°C.

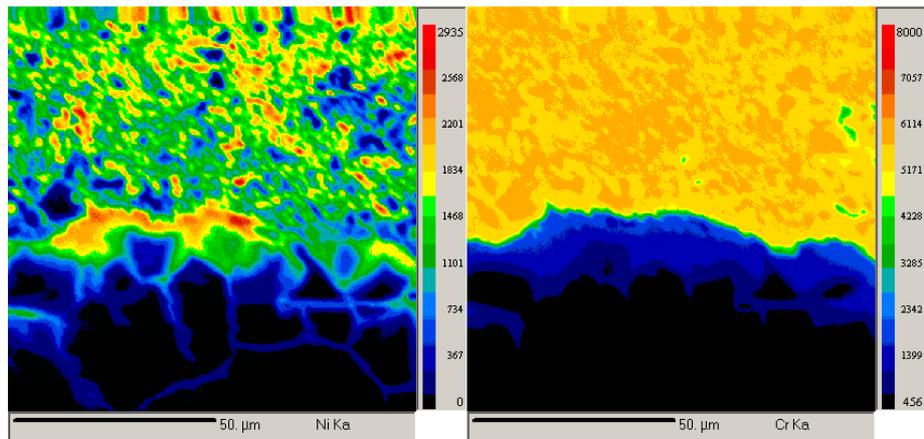


Figura 4.27.- Mapas de los elementos Ni y Cr realizadas a la intercara substrato-recubrimiento para el recubrimiento tratado térmicamente a 900°C.

Finalmente, en las Figuras 4.28 a 4.29 se presentan los resultados de los estudios practicados sobre el recubrimiento que ha sido tratado térmicamente a la temperatura de 1100°C, de espesores de 300 y 450 µm, respectivamente. La Figura 4.28 muestra la fotomicrografía MEB del recubrimiento de 300 µm, indicando la formación de tres capas dentro del recubrimiento de composiciones bien diferentes.

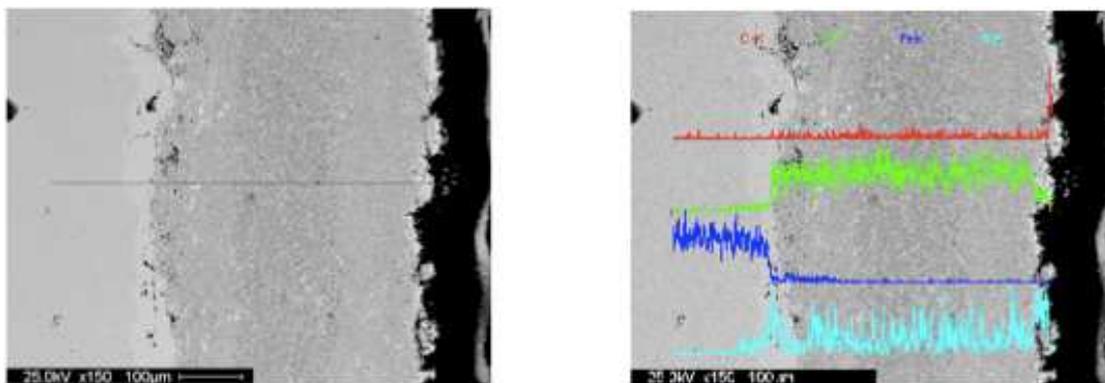


Figura 4.28.-Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados y el perfil de composición de los elementos a través del recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C.

Sin embargo, en el caso del recubrimiento cuyo espesor ha sido de 450 µm, se produjo una brecha entre el recubrimiento y el substrato, tal como se puede observar en la Figura 4.29.

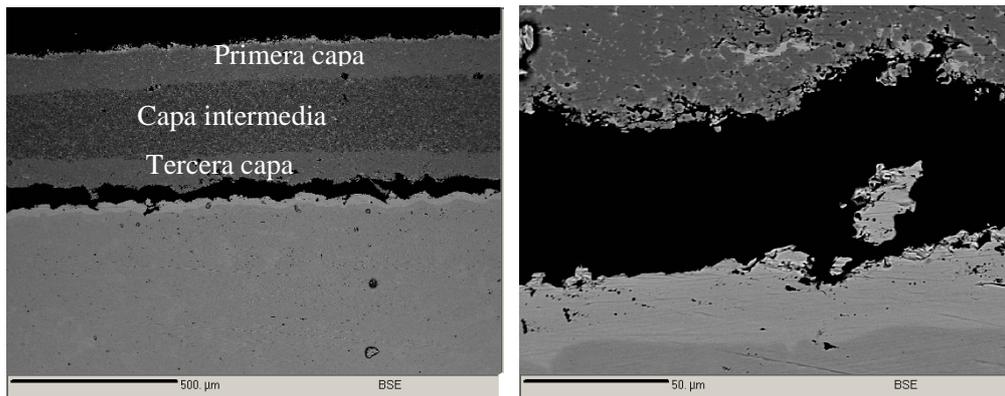


Figura 4.29.- Fotomicrografía de MEB, modo electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C.

La Figura 4.30 presenta los perfiles de composición del Cr, Ni y Fe que han sido determinadas a partir de la mitad de la capa intermedia hasta la superficie del acero.

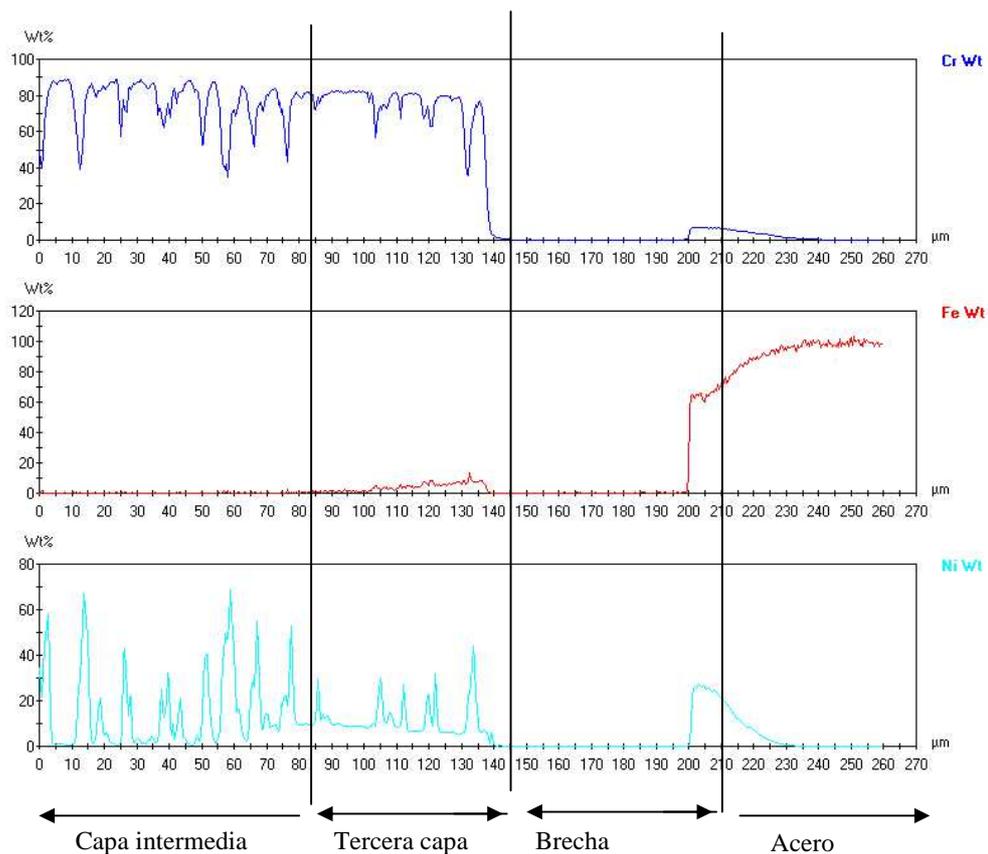


Figura 4.30- Perfiles de concentración de Cr, Ni y Fe determinados a partir de la mitad de la capa intermedia hasta la superficie del acero para la muestra tratada termicamente a 1100°C.

Se observa una mayor concentración del Ni en la capa intermedia, al igual que la cantidad de carbono y cromo, mientras que en la tercera capa se observa la presencia del Fe. La Figura 4.31 presenta los mapas de los elementos Ni, Cr y Fe realizada de un lado al otro de la brecha producida a esta temperatura.

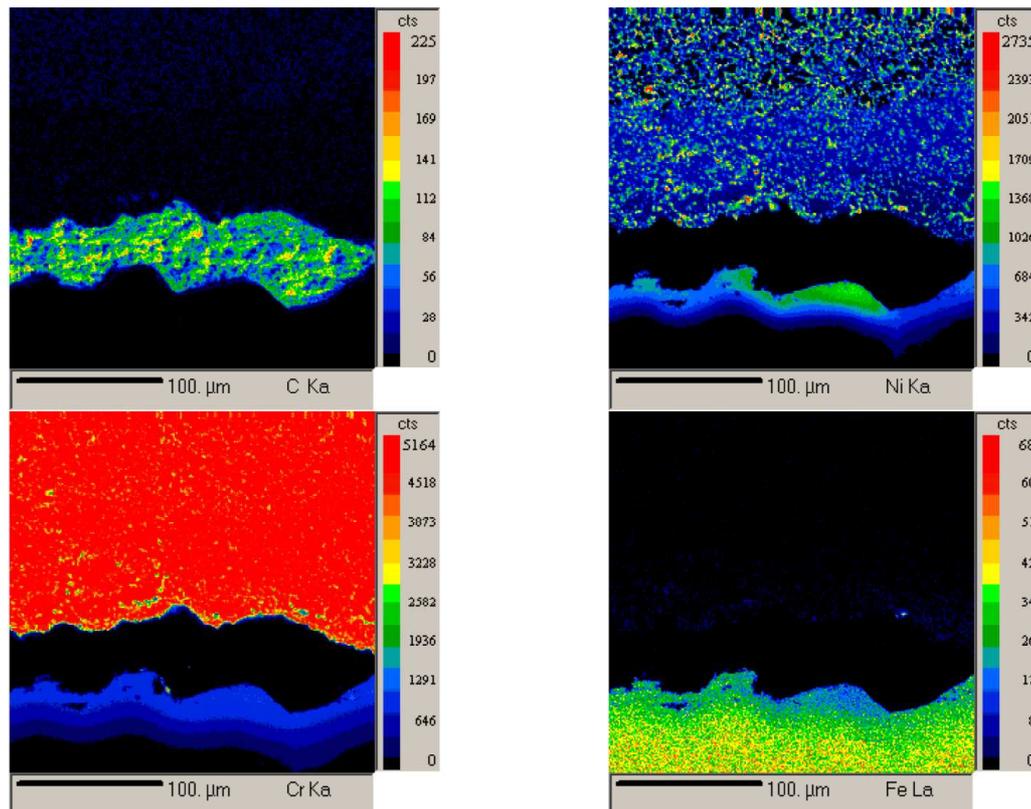


Figura 4.31- Mapas de los elementos C, Ni, Cr y Fe para el recubrimiento tratado térmicamente a 1100°C (el mapa del carbono corresponde al material de embutición)

Adicionalmente, se realizó la cuantificación aproximada, utilizando el espectrofotómetro de longitud de onda de difracción de rayos X acoplado al EPMA, de los elementos Cr, Ni y C presentes en el recubrimiento. El resultado de las cinco (5) mediciones se reportan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Cuantificación de elementos constituyentes del recubrimiento CrNi9,5%C

Elementos	Cr	Ni	C
1	70,14	22,303	7,556
2	74,76	17,839	7,401
3	72,82	20,513	6,667
4	82,778	9,909	7,314
5	75,495	16,825	7,68
Promedio	75,2±4,71	17,48±4,75	7,32±0,39

4.4. Cálculo de los coeficientes de difusión a partir de los perfiles de concentración.

Los perfiles que se presentan a continuación corresponden a los elementos constituyentes del recubrimiento (Cr, Fe y Ni), los cuales se obtuvieron mediante técnicas de microanálisis a través de una microsonda electrónica (EPMA), empleando muestras tratadas térmicamente a temperaturas en el intervalo de 800°-1100°C. Dichos perfiles describen la variación de los citados elementos a partir de la intercara substrato-recubrimiento.

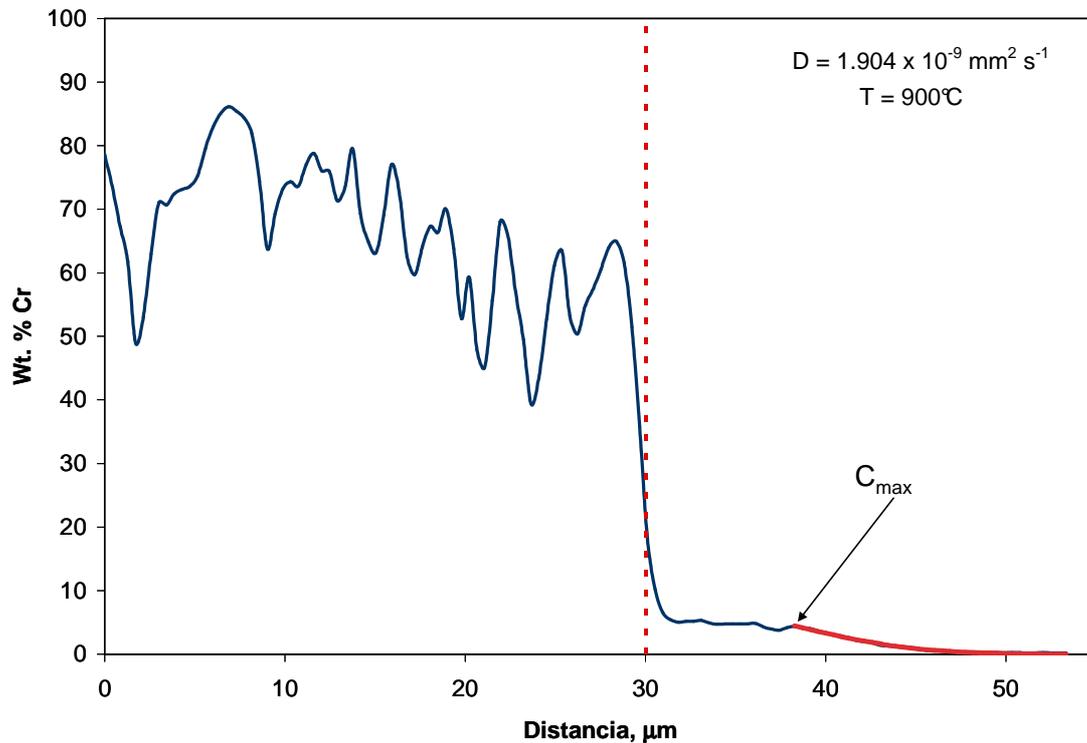
Para analizar el efecto que tiene la temperatura sobre la difusión de estos elementos a través de la intercara substrato-recubrimiento, primeramente se determinó la posición a partir de la cual se considera que tiene lugar el proceso difusivo. Dicha posición fue ubicada sobre la base del criterio que dicho proceso comienza cuando se presenta una disminución brusca de los contenidos de Ni y Cr, así como un aumento pronunciado del contenido de Fe.

Con el fin de evaluar la reproducibilidad de los cálculos de difusión, se realizaron distintas mediciones de las posiciones donde comienza el proceso difusivo, empleando varias muestras tratadas a la misma temperatura. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.2.

La parte de cada perfil de composición más adyacente al sustrato (en el caso de la difusión de Cr y Ni) o más adyacente al recubrimiento (en el caso de la difusión del Fe), fue modelado empleando una forma levemente modificada de la segunda Ley de Fick, a fin de tomar en consideración la posición a partir de la cual tuvo lugar el fenómeno difusivo. A manera de ejemplo, se presenta a continuación, correspondiente a una muestra tratada térmicamente a 900°C (Muestra No. DT1), ilustra la modelación del perfil de Cr.

Tabla 4.2. Posición a partir de la cual comienza el proceso difusivo (μm) para varias muestras de los recubrimientos de CrNi9.5C tratados térmicamente.

Muestra	Cr	Fe	Ni	Temp., °C
DT12	34	28.5	34	800
DT85	14	19	14	850
DT85V 1	12	18	12	850
DT85V2	8	20	8	850
DT1	30	23	30	900
DT1V1	5	20		900
DT1V2	14	25	14	900
DT2	17	32	17	900
DT3	17	26	17	900
DT3V1	32	22	32	900
DT3V2	36	29	36	900
DT4	24	-----	24	1100
DT4V1	48	38.5	48	1100
DT4V2	43	30	43	1100



En el caso de esta muestra, el proceso difusivo comienza a una distancia de 30 micras a partir del origen, posición que se señala en la gráfica por medio de la línea punteada. La parte del perfil que se modeló a través de la segunda ley de Fick es aquella que comienza a aproximadamente 38 micras del origen.

En esta región, la variación de la concentración del elemento con la distancia de difusión se puede describir por medio de la ecuación:

$$C(x) = C_{\max} - (C_{\max} - C_{\min}) \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.1)$$

Donde C_{\max} representa la máxima concentración del elemento al inicio del intervalo de difusión considerado, tal como se ilustra en la Figura anterior, C_{\min} la concentración del elemento al final del intervalo de difusión, el cual en todos los casos es igual a cero ($C_{\min} = 0$), x_0 la posición a la cual la concentración del elemento es igual a C_{\max} , D el coeficiente de

difusión y t el tiempo durante el cual tuvo lugar el proceso difusivo. La expresión “erf” se refiere a la función error de Gauss, definida como:

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x-x_0}{\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \quad (4.2)$$

La determinación del parámetro D se lleva a cabo mediante la definición y minimización de la suma cuadrática de errores:

$$\Omega = \sum_{i=1}^N \{C_i^{\text{exp}} - C(x_i)\}^2 \quad (4.3)$$

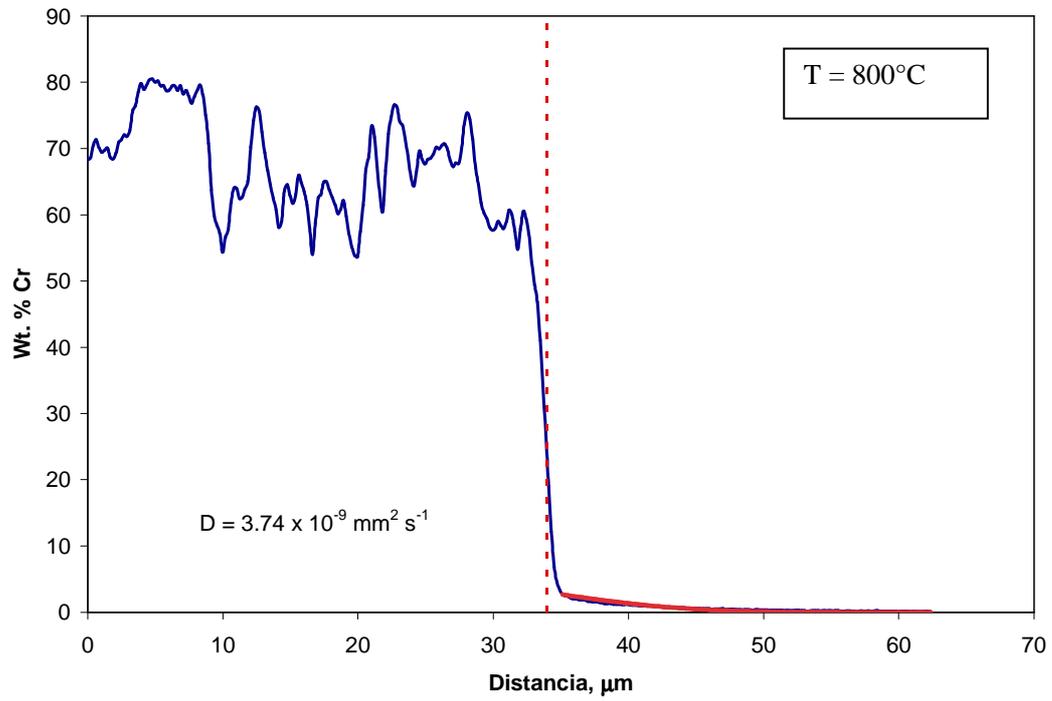
La minimización de la función Ω en términos de D se expresa como:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial D} = 0 \quad (4.4)$$

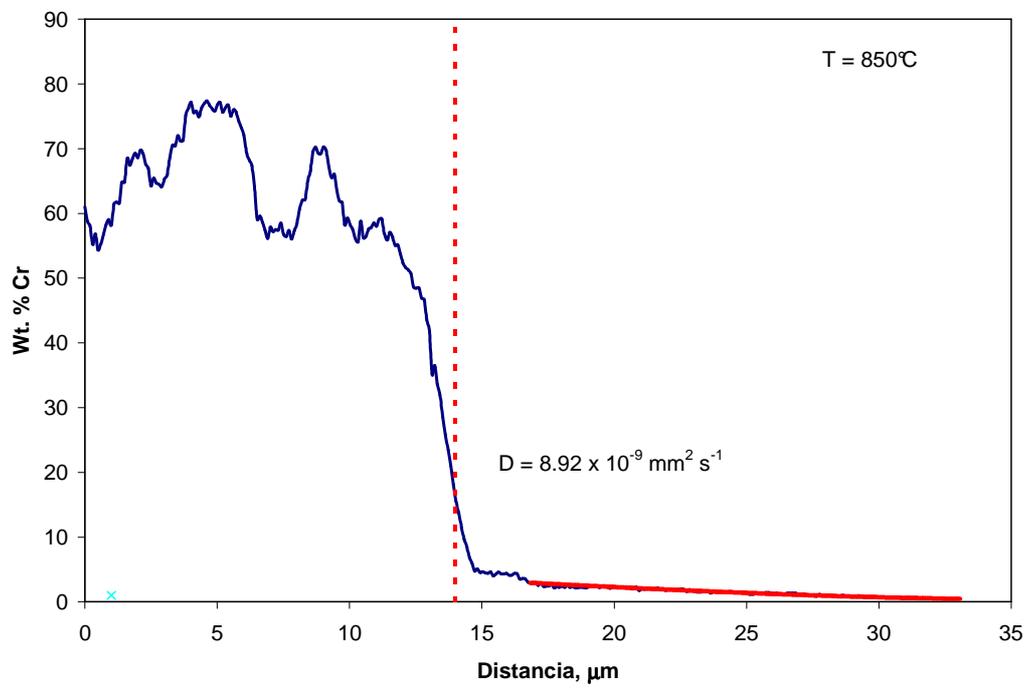
La ecuación no lineal que resulta se resuelve mediante un procedimiento numérico asumiendo conocidos los valores de x_0 y C_{max} , y bajo la condición que $C_{\text{min}} = 0$. La idea central de dicho procedimiento numérico es el cómputo de D, de tal manera que el valor de Ω se haga mínimo.

La Figura anterior ilustra tanto los resultados de la minimización (curva de color rojo) como el valor calculado del coeficiente de difusión para el elemento en cuestión. Tal como se puede observar, el procedimiento numérico empleado permite una modelación bastante satisfactoria de los datos experimentales, lo cual hace posible la determinación del coeficiente de difusión del elemento a cada temperatura de tratamiento. Los resultados para los tres elementos se presentan en las curvas 4.32 (a –n) para el Cr, curvas 4.33 (a –n) para el Ni y las curvas 4.34 (a –n) para el Fe). Todos los coeficientes de difusión que fueron determinados se encuentran en el intervalo de 10^{-11} a $10^{-7} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

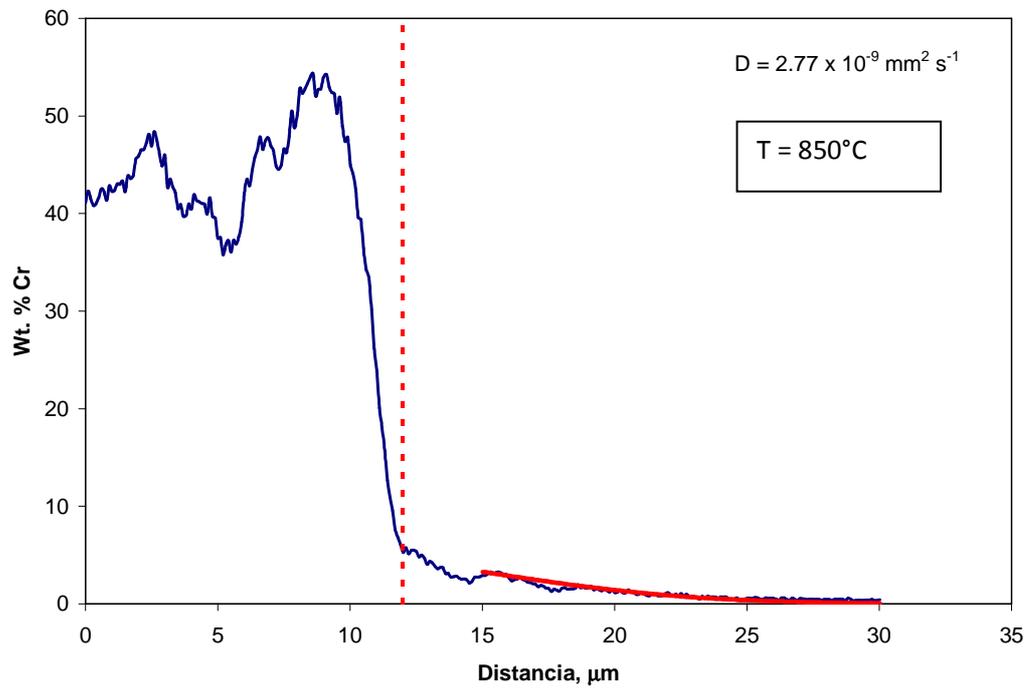
Perfiles de Cromo a través de la intercara recubrimiento substrato en función de la temperatura del tratamiento



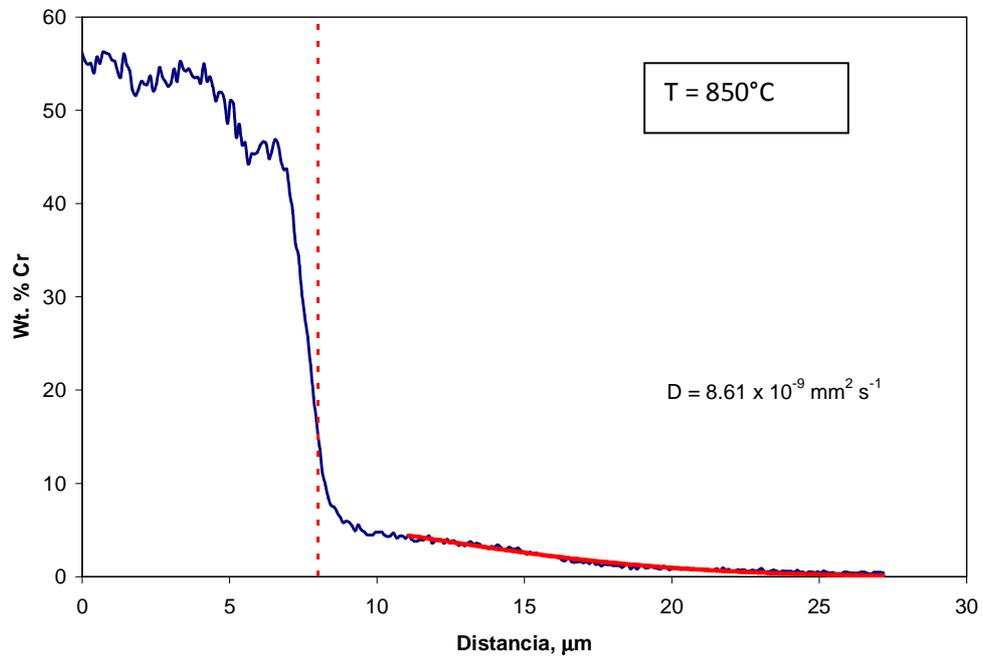
(a) muestra DT12



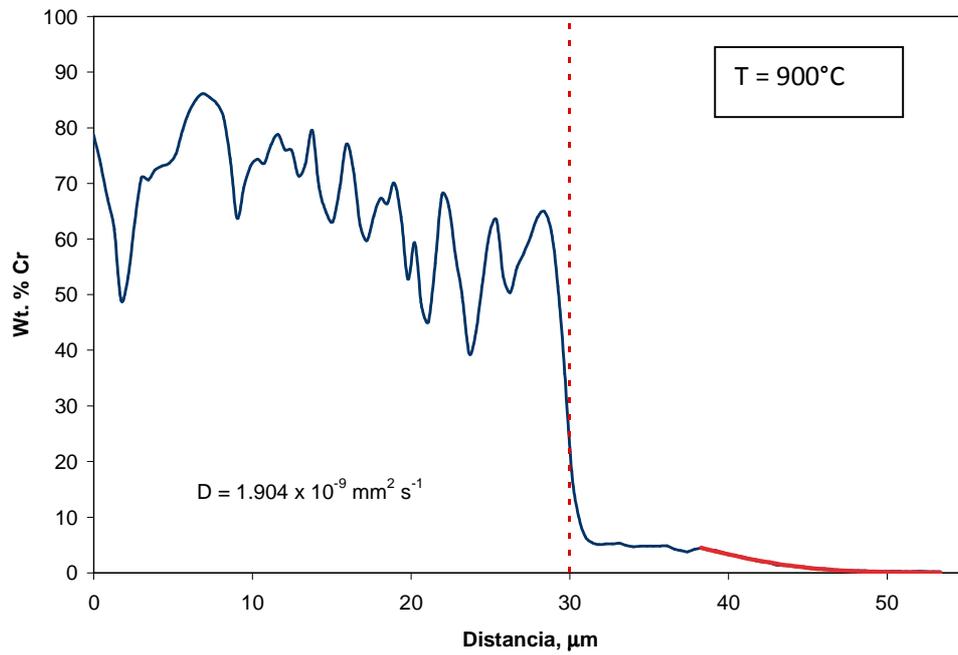
(b) muestra DT 85



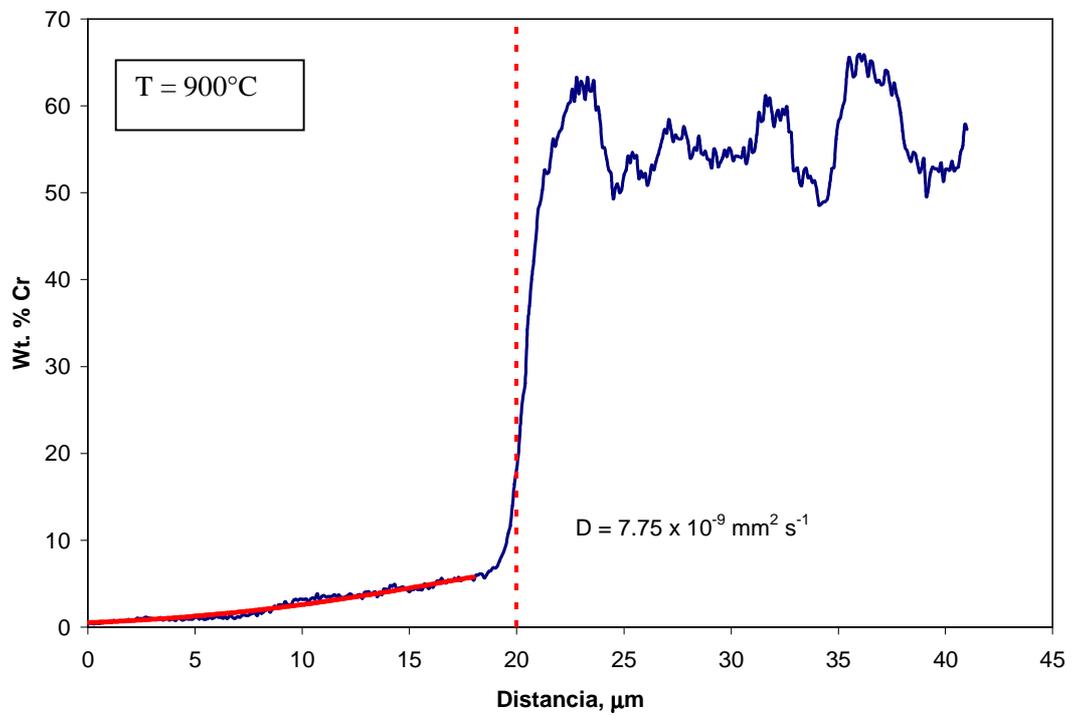
(c) muestra DT 85V1



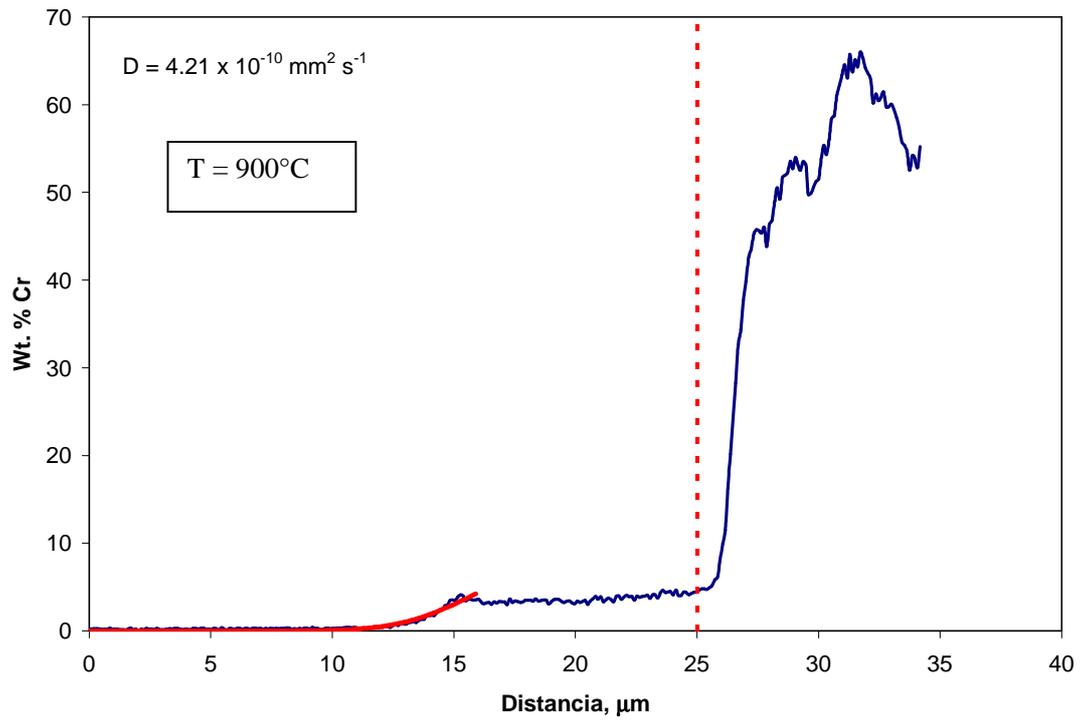
(d) muestra DT 85V2



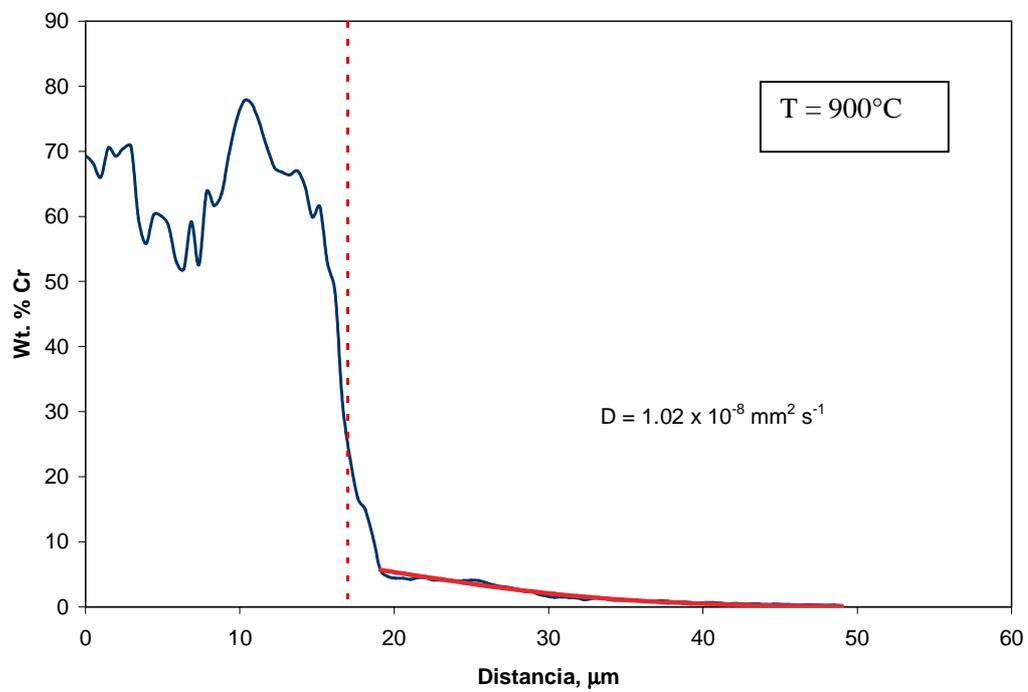
(e) DT1



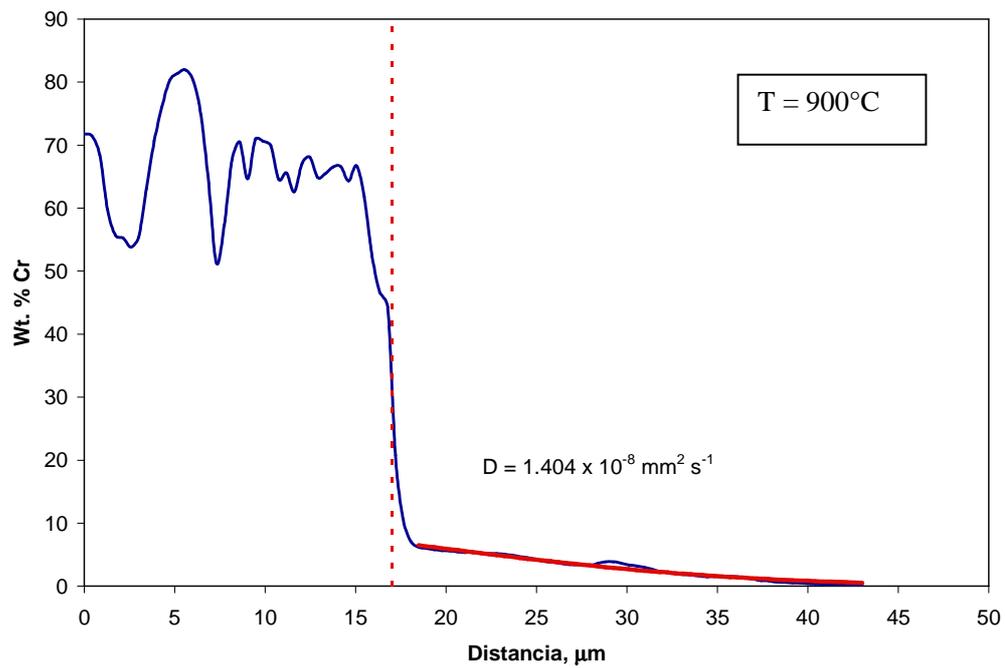
(f) muestra DT1V1



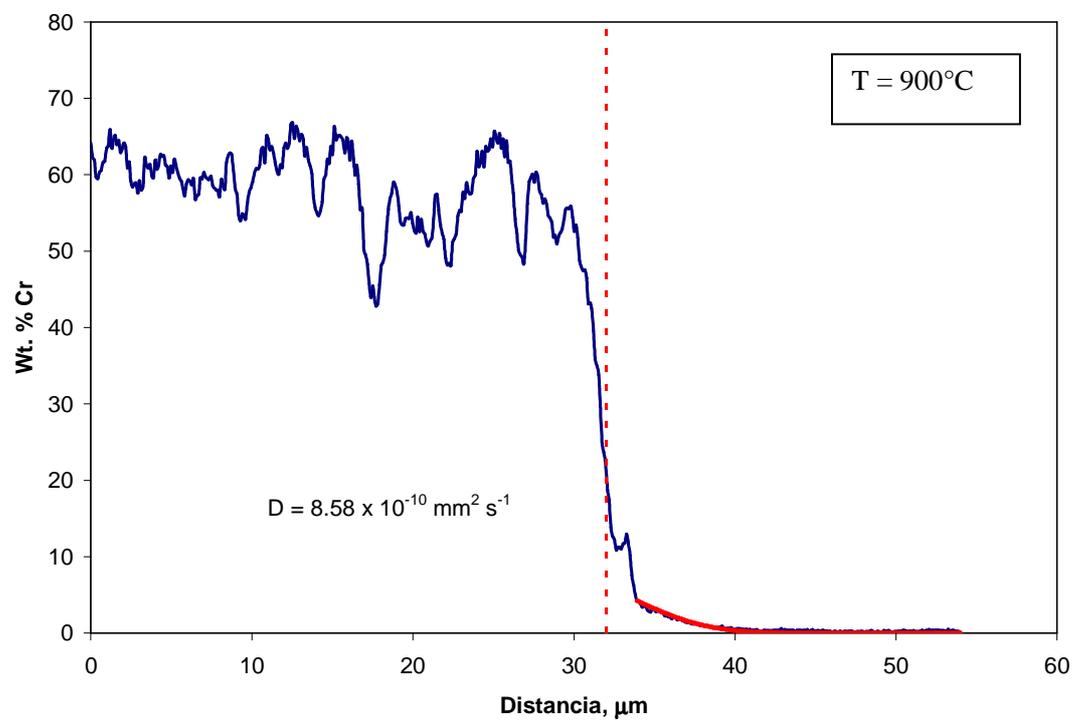
(g) muestra DT1V2



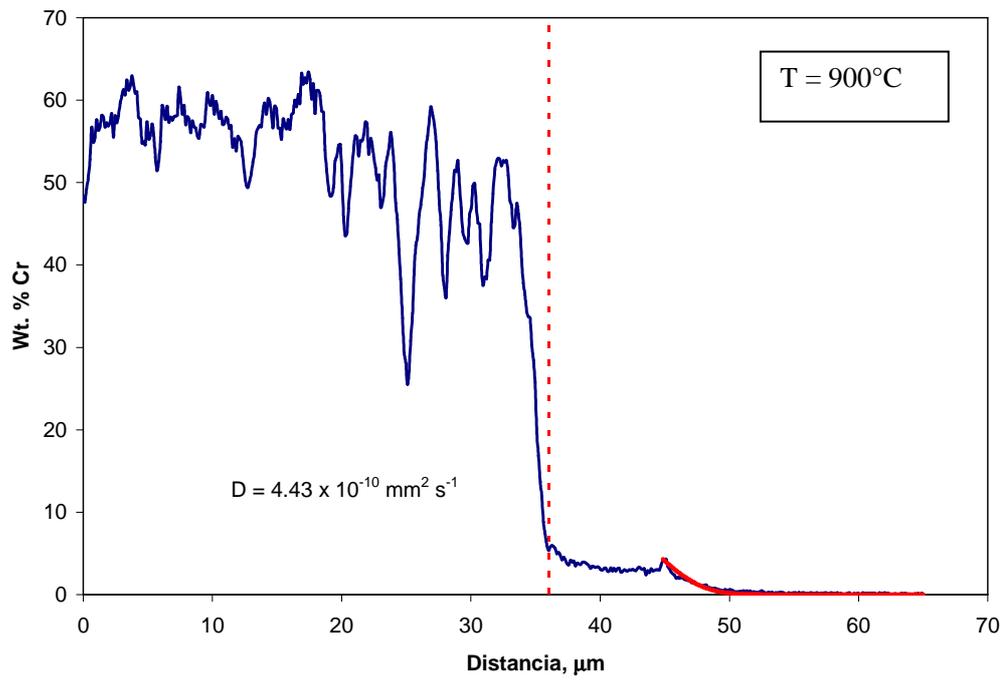
(h) muestra DT2



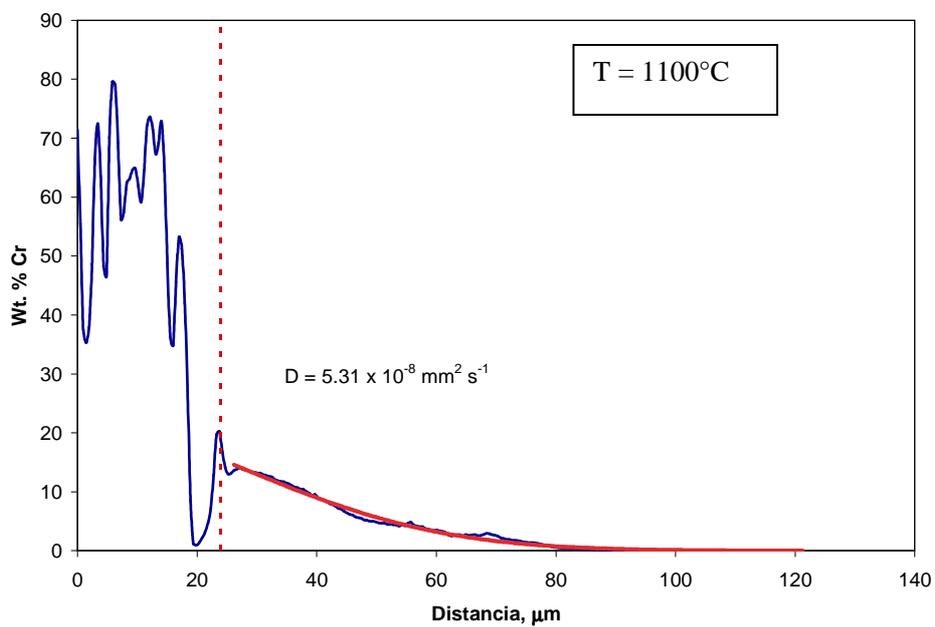
(i) muestra DT3



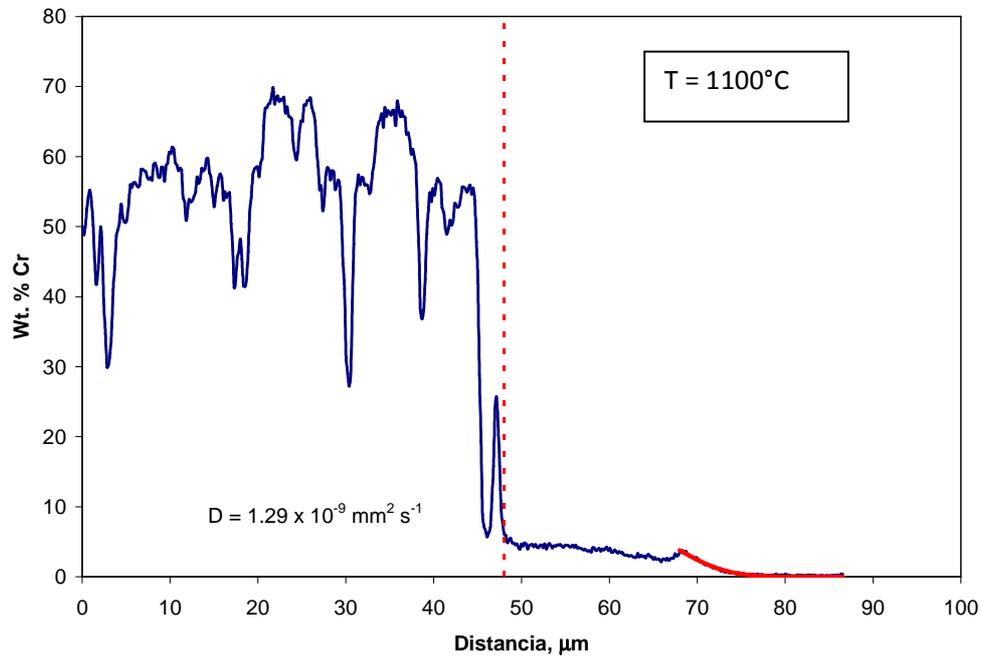
(j) muestra DT3V1



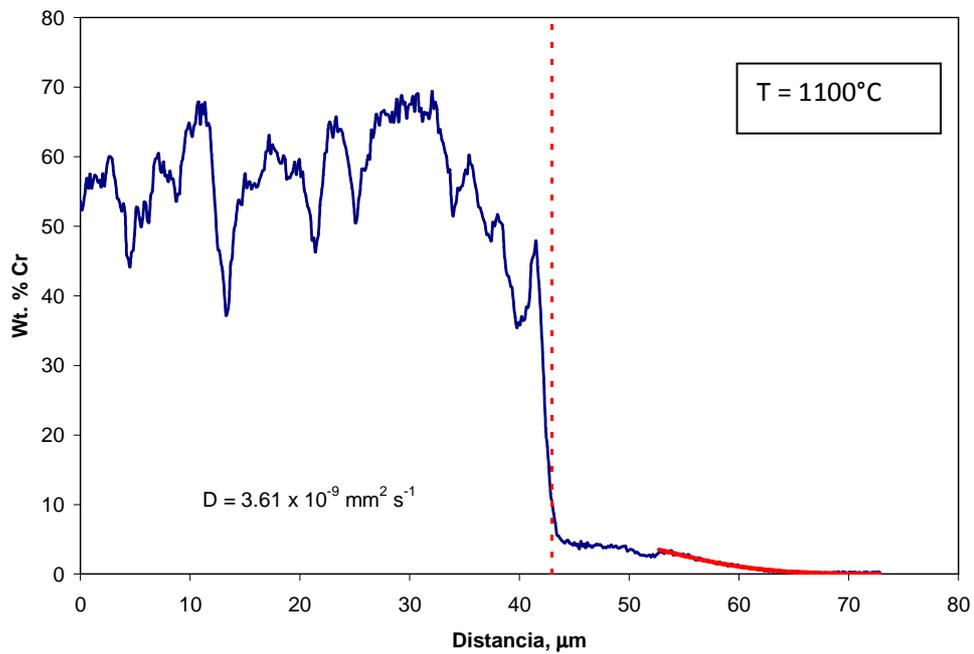
(K) muestra DT3V2



(l) muestra DT4



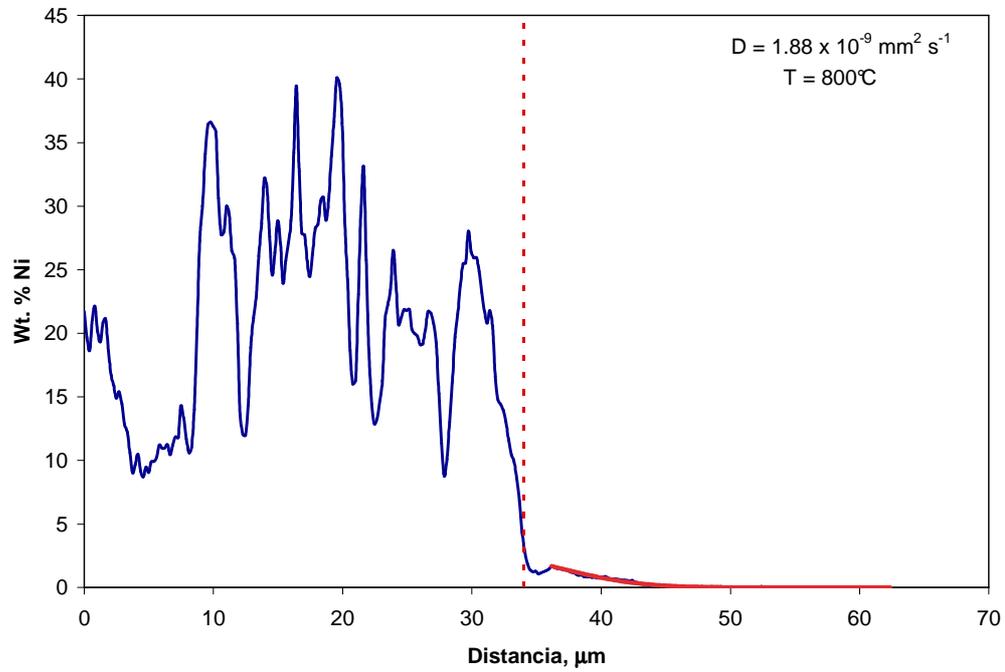
(m) muestra DT4V1



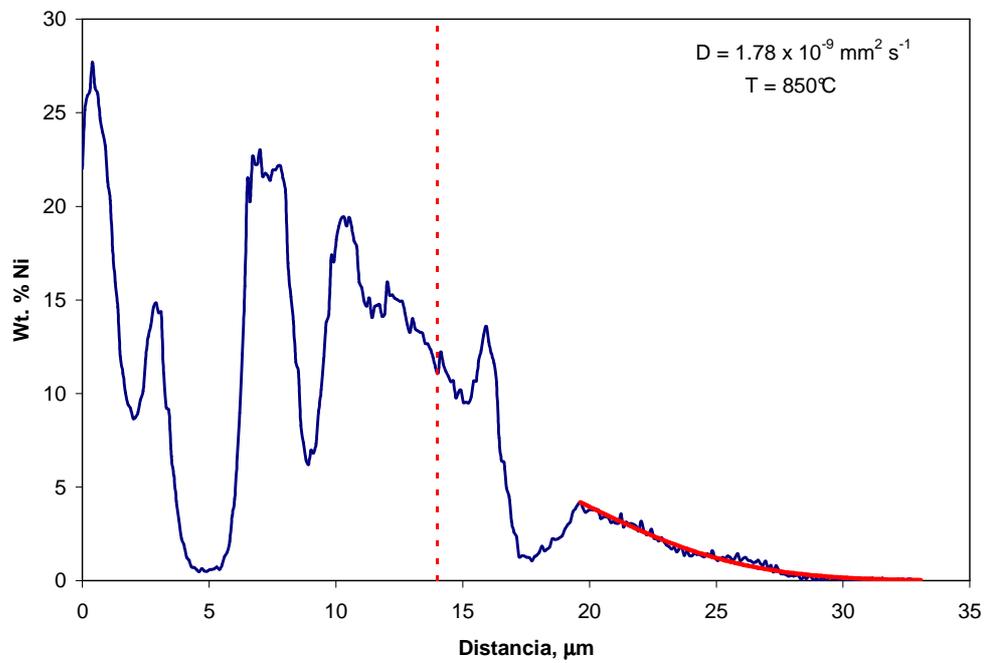
(n) muestra DT4V1

Figura 4.32.- Perfiles de Cromo a través de la intercara recubrimiento sustrato en función de la temperatura del tratamiento.

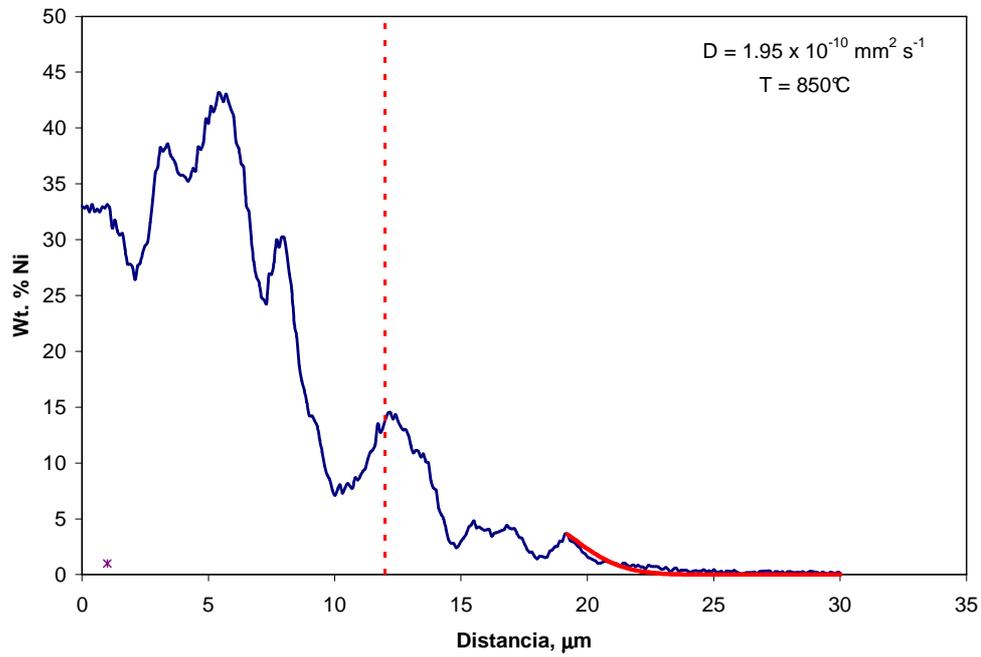
Perfiles de Níquel a través de la intercara recubrimiento sustrato en función de la temperatura del tratamiento



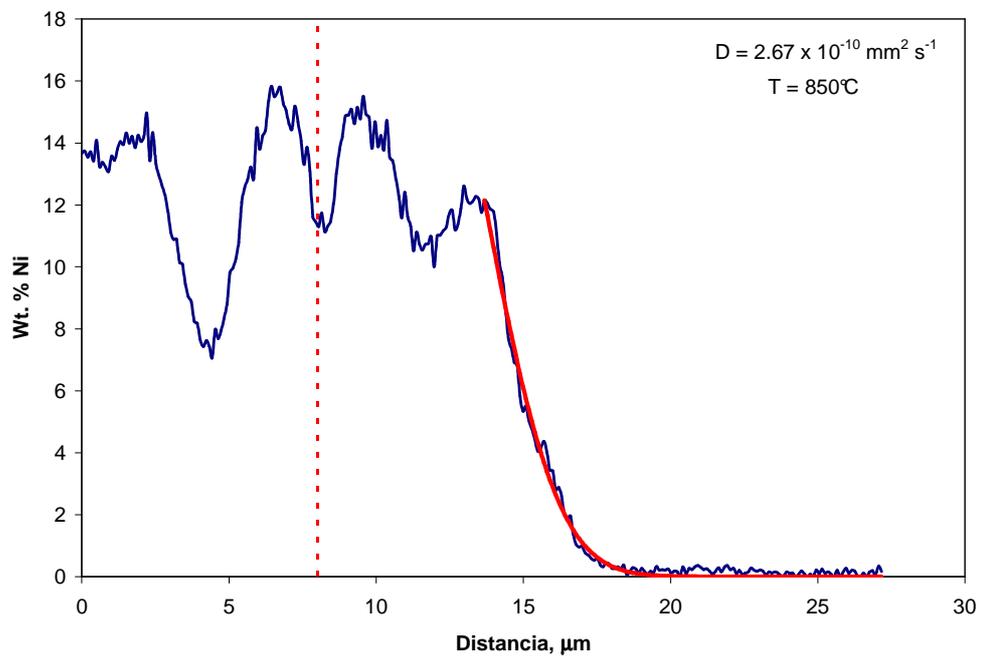
(a) muestra DT12



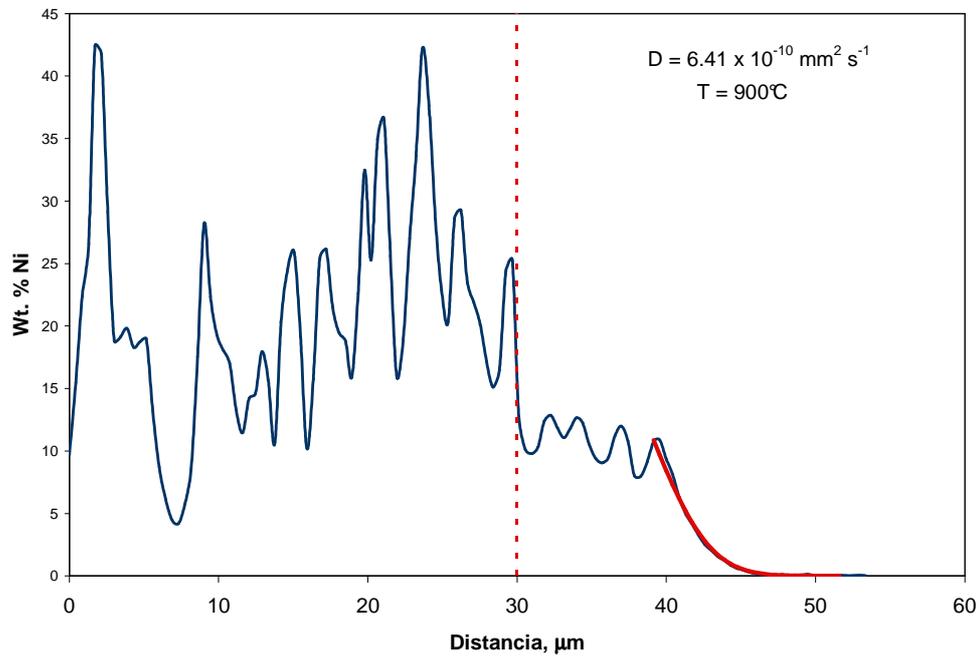
(b) muestra DT85



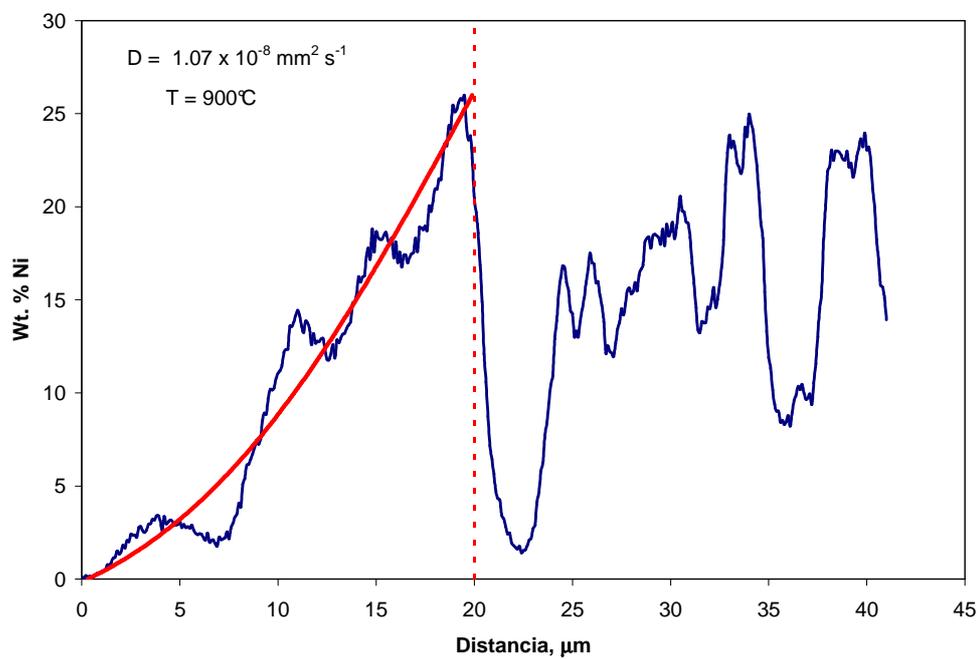
(c) muestra DT85V1



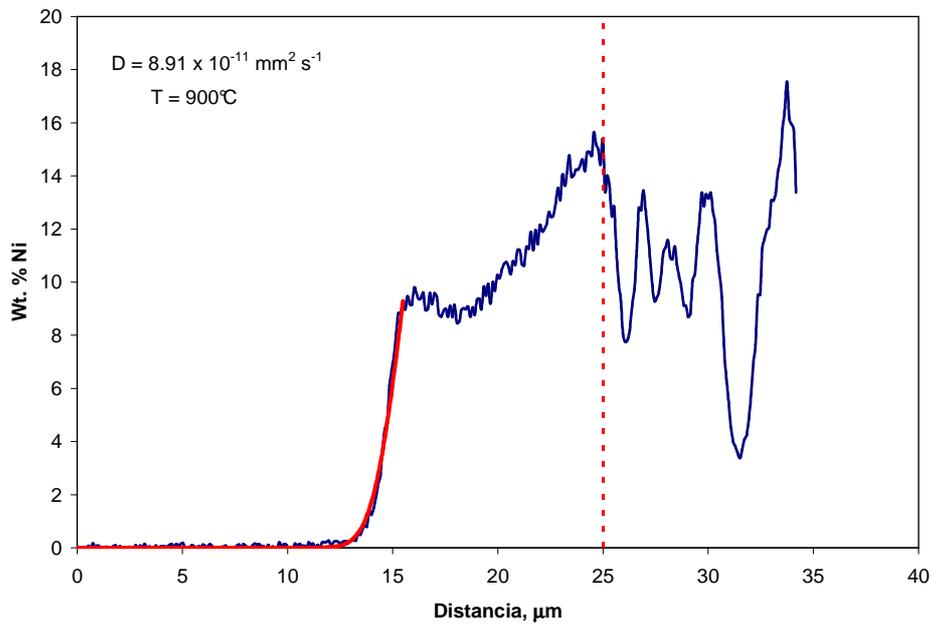
(d) muestra DT85V2



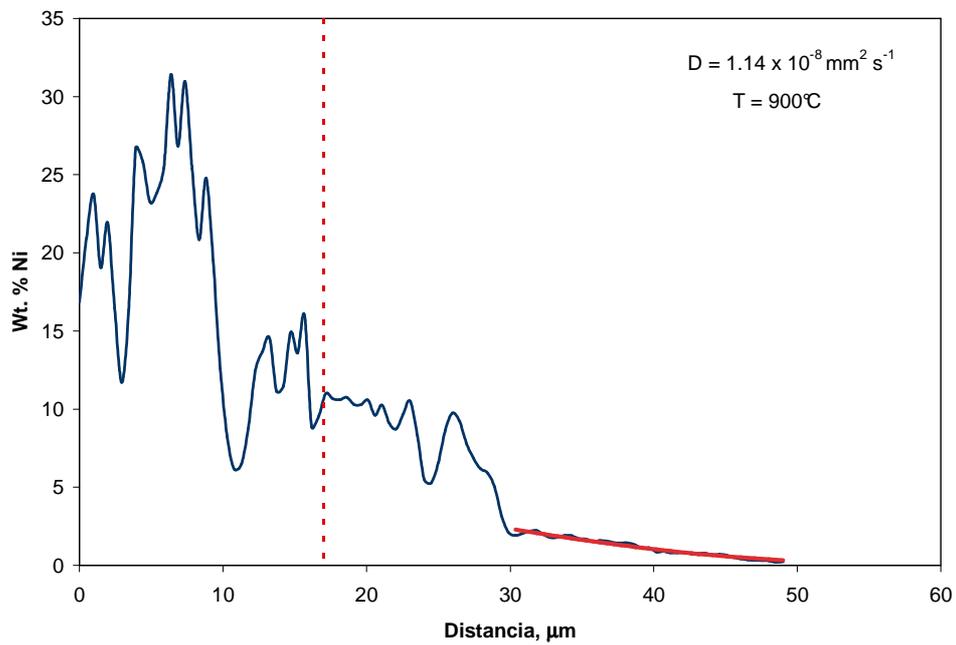
(e) muestra DT1



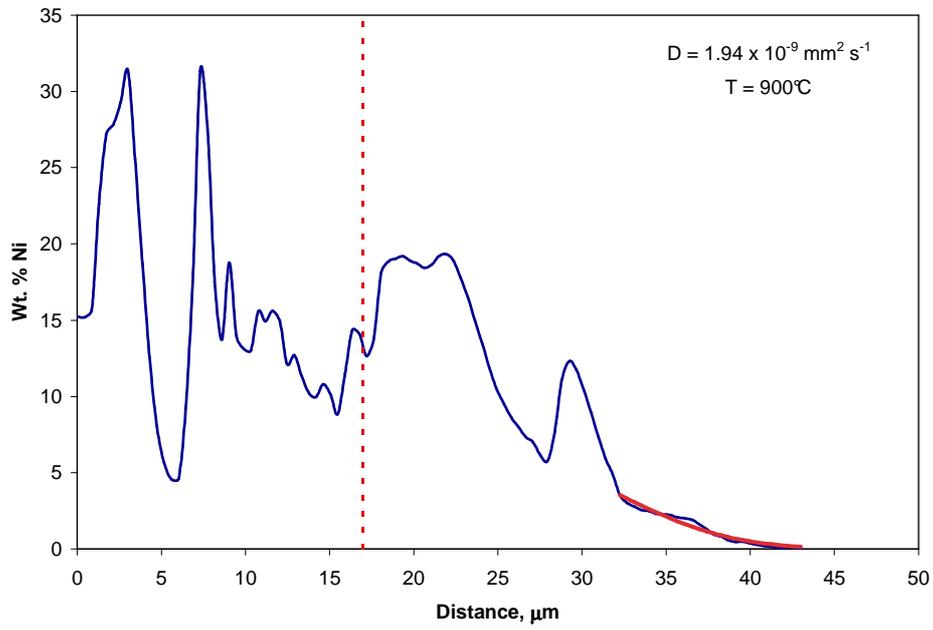
(f) muestra DT1V1



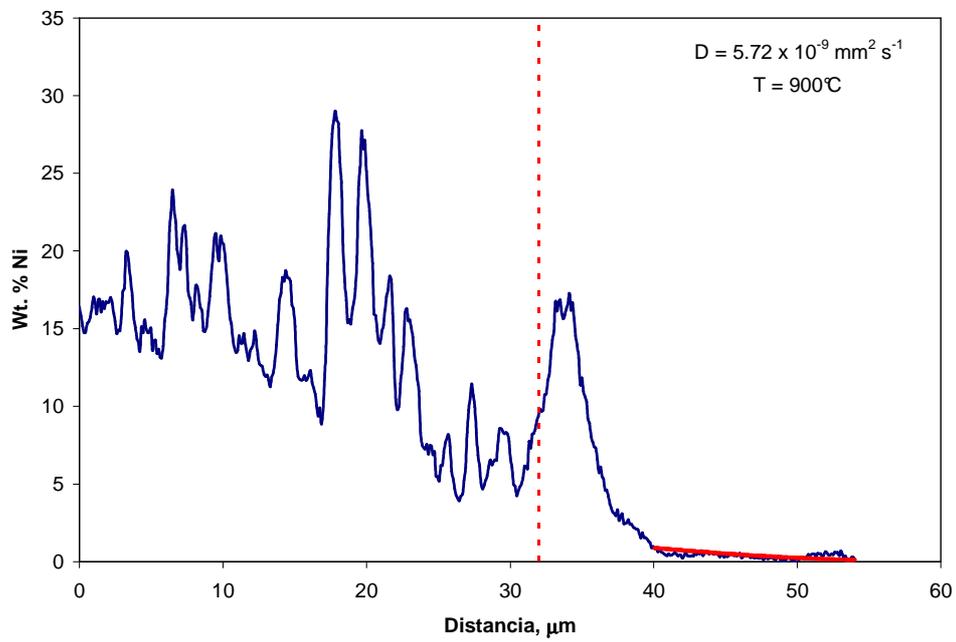
(g) muestra DT1V2



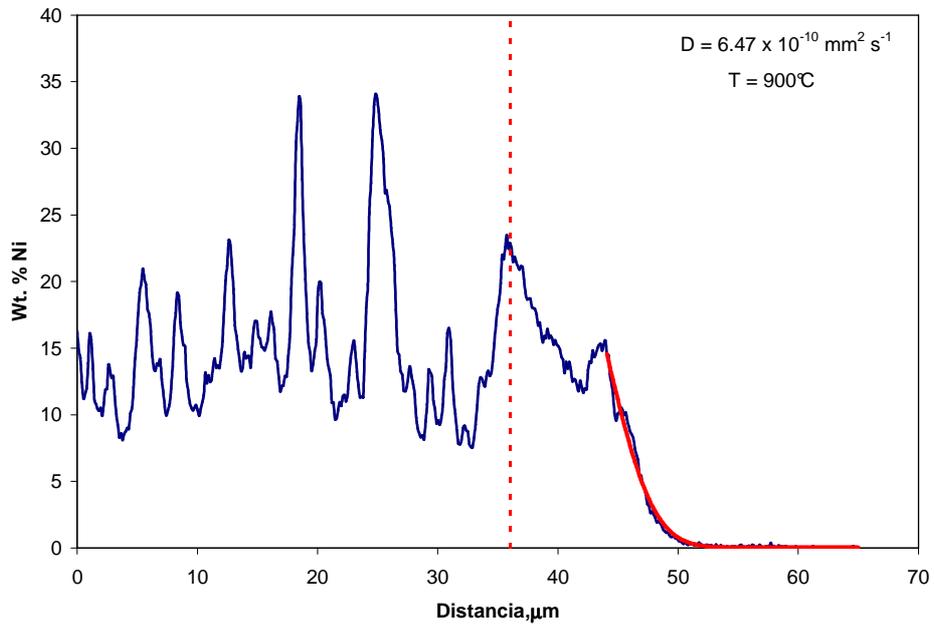
(h) muestra DT2



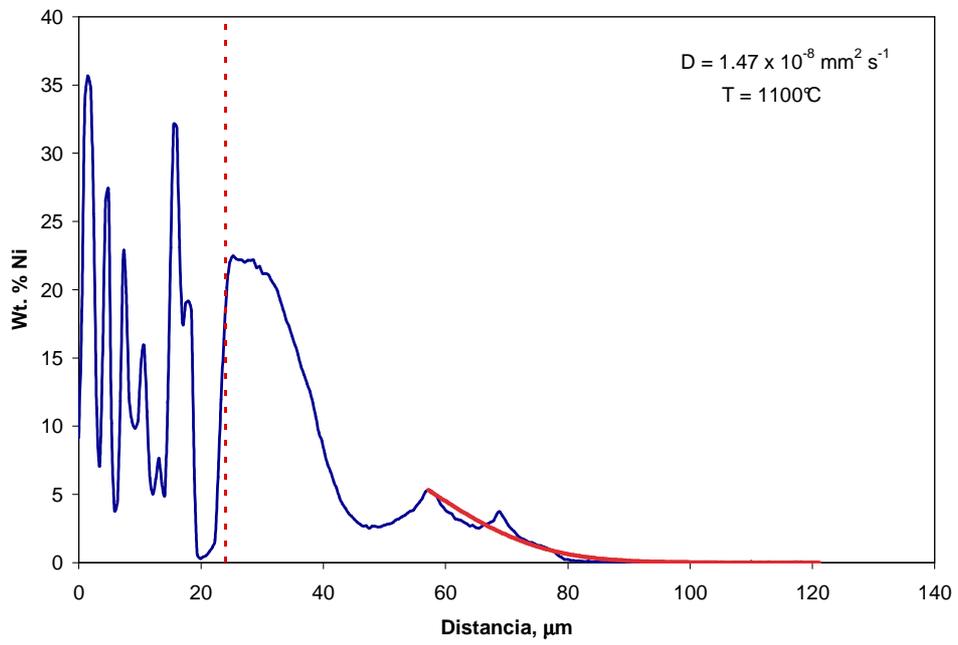
(i) muestra DT3



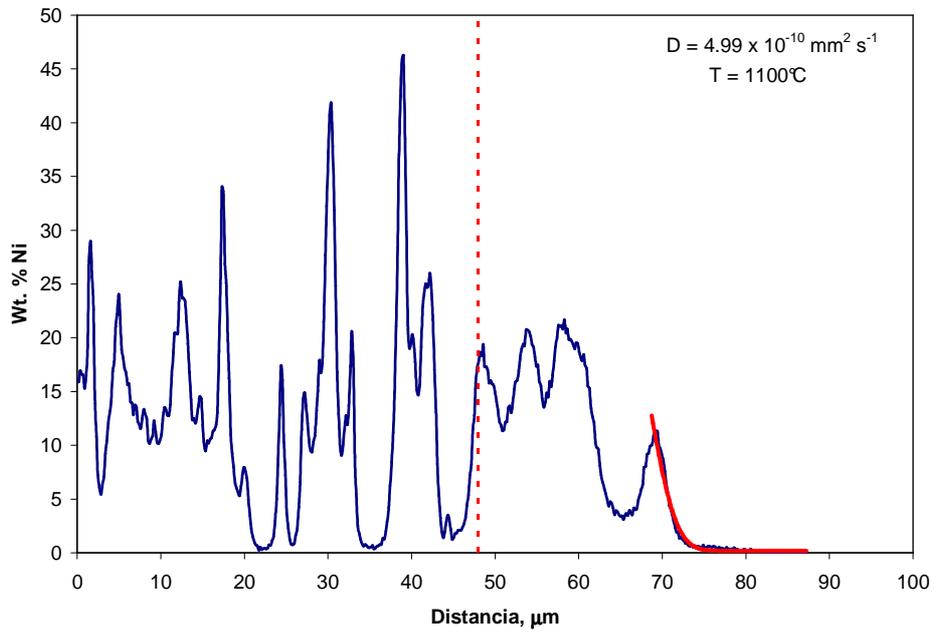
(j) muestra DT3V1



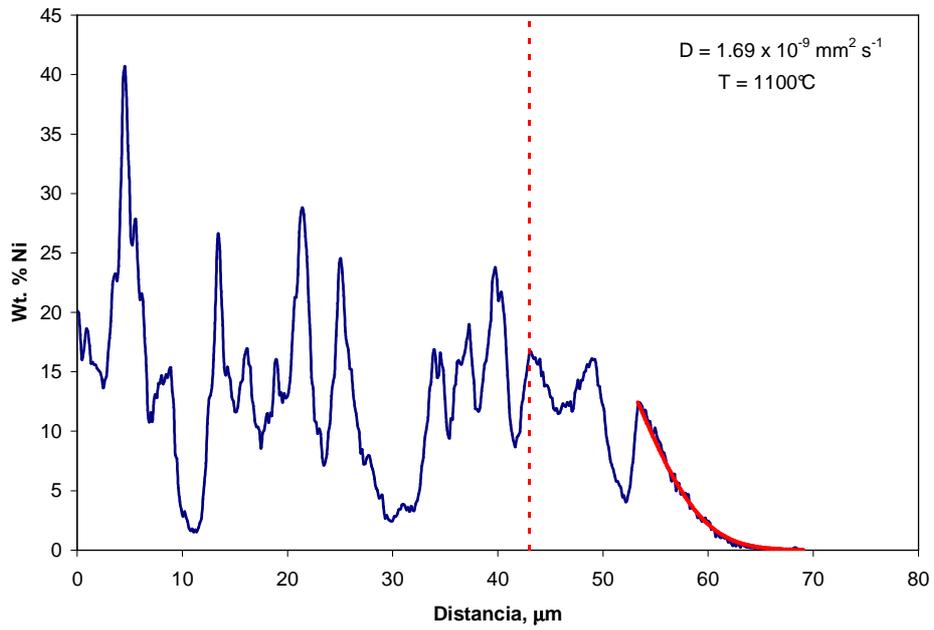
(k) muestra DT3V2



(l) muestra DT4



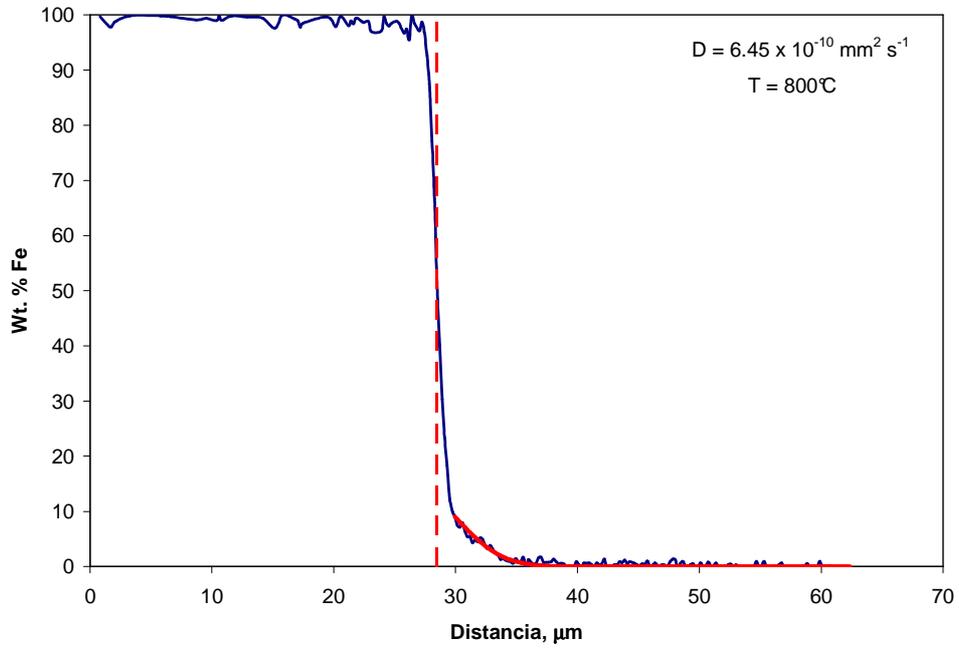
(m) muestra DT4V1



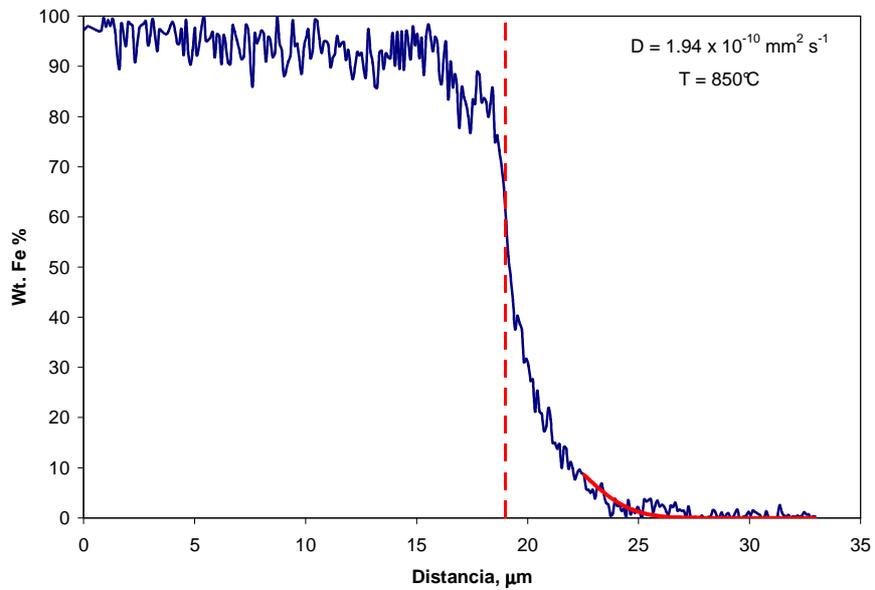
(n) muestra DT4V2

Figura 4.33.- Perfiles de Níquel a través de la intercara recubrimiento sustrato en función de la temperatura del tratamiento.

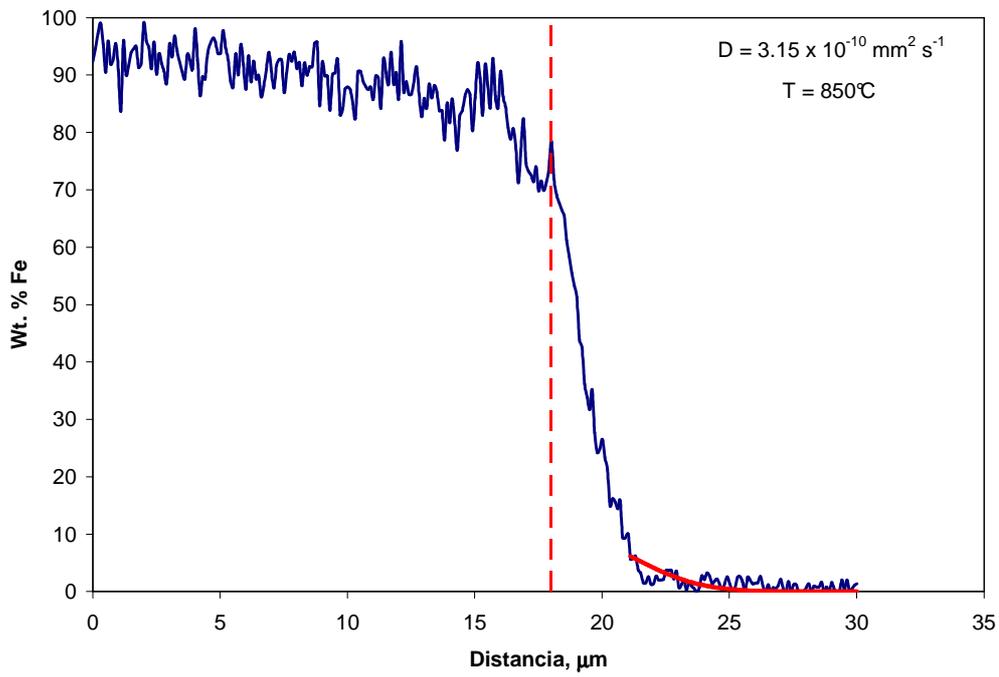
Perfiles de Hierro a través de la intercara recubrimiento sustrato en función de la temperatura del tratamiento



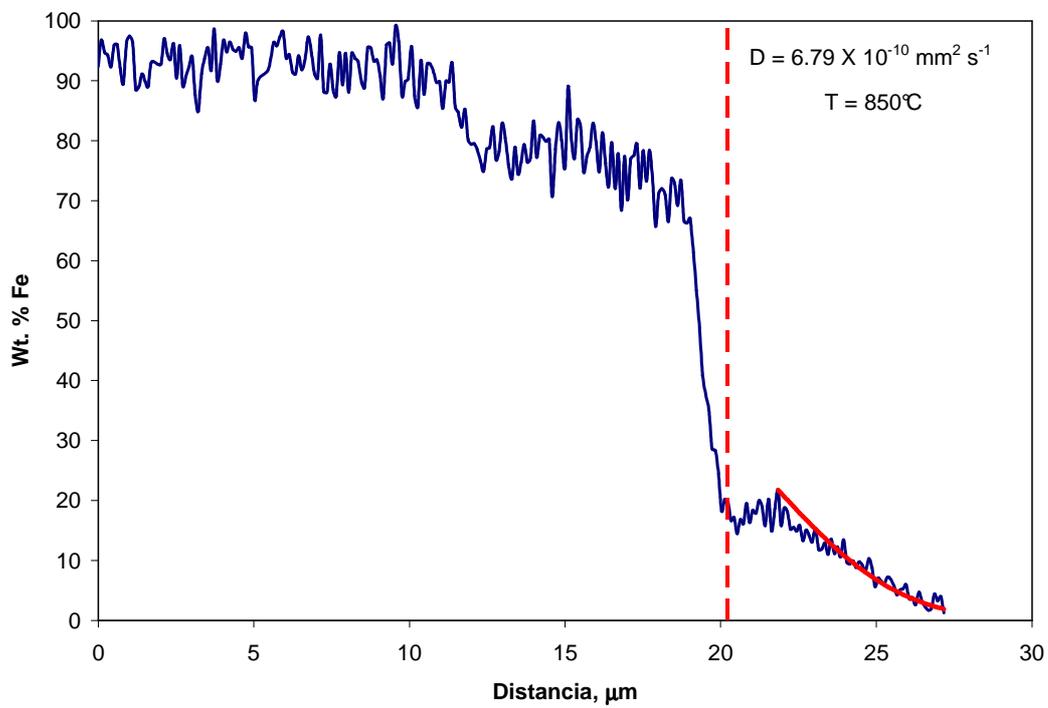
(a) muestra DT12



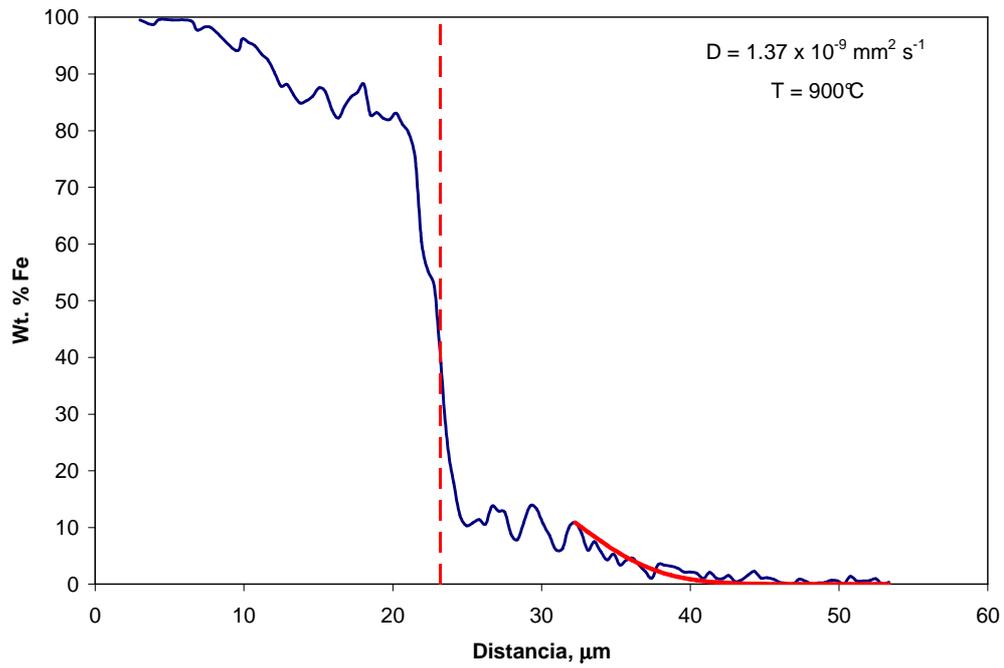
(b) muestra DT85



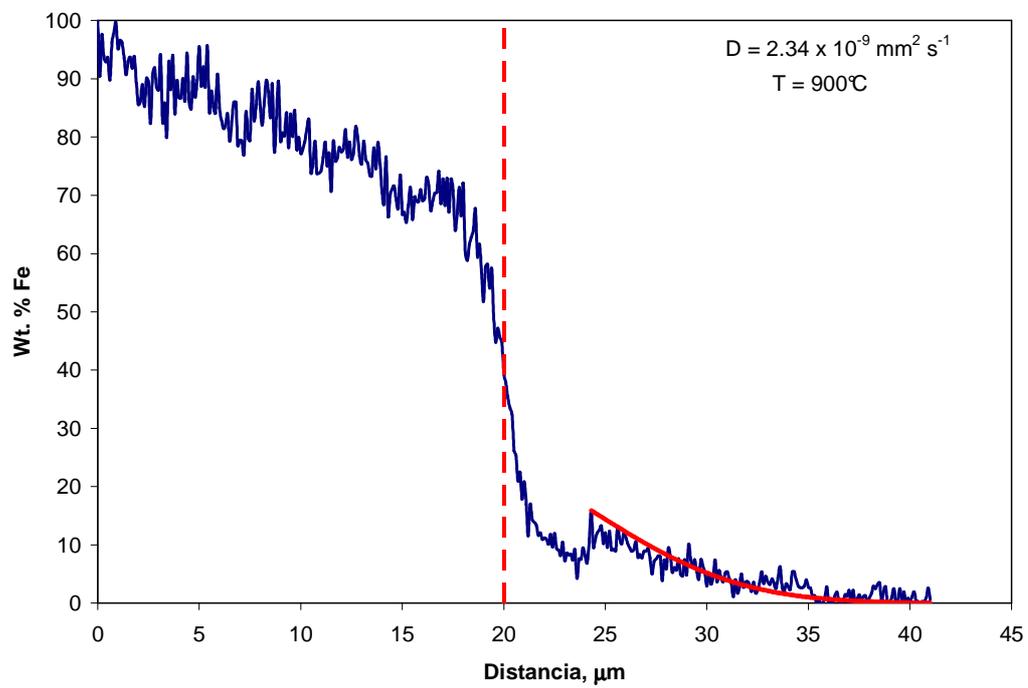
(c) muestra DT85V1



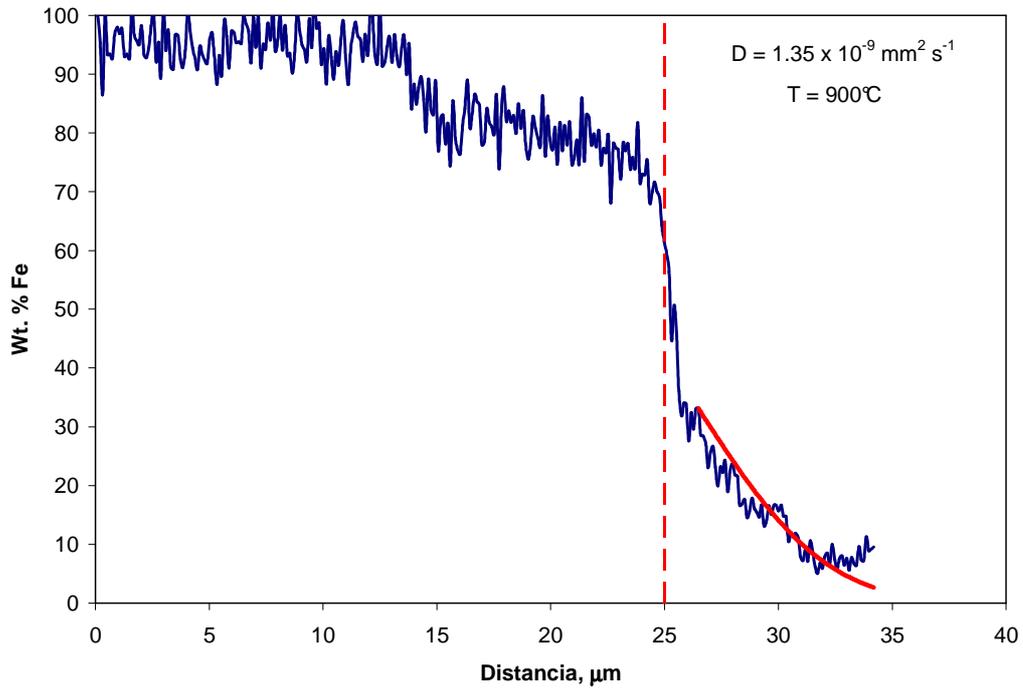
(d) muestra DT85V2



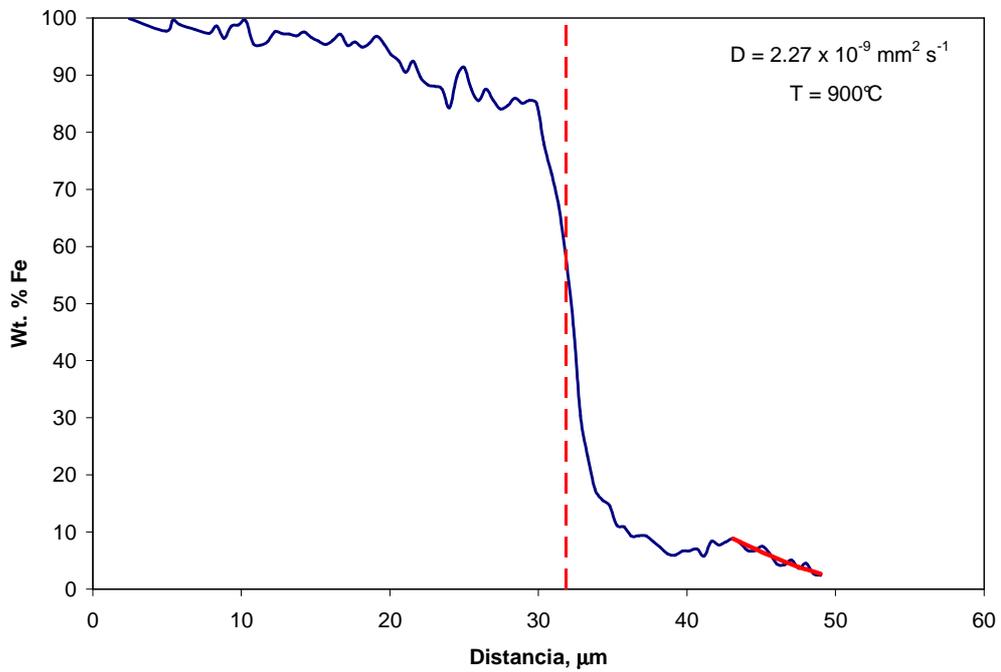
(e) muestra DT1



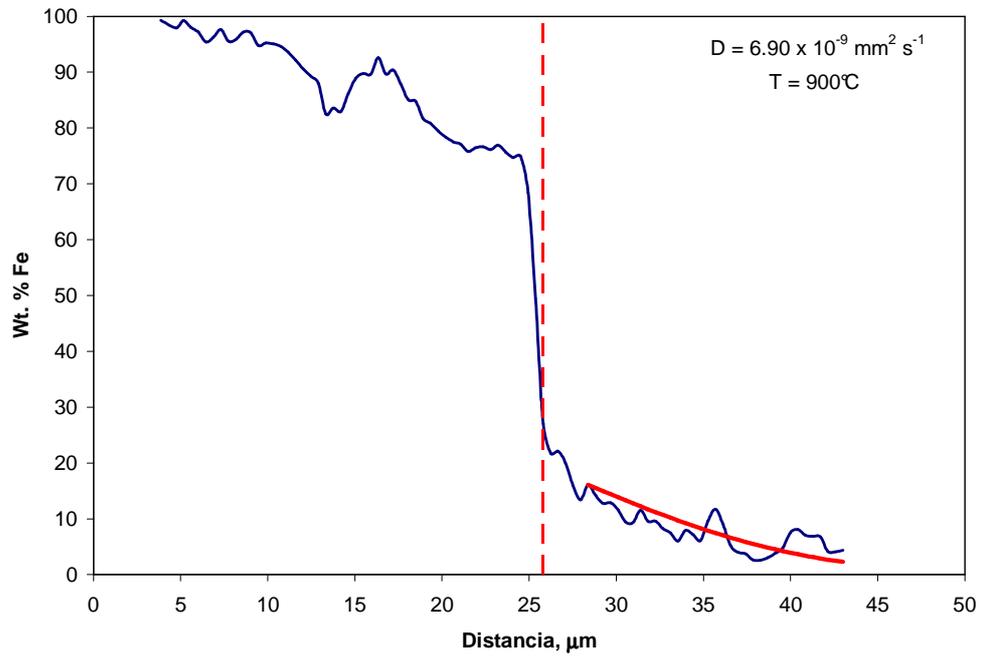
(f) muestra DT1V1



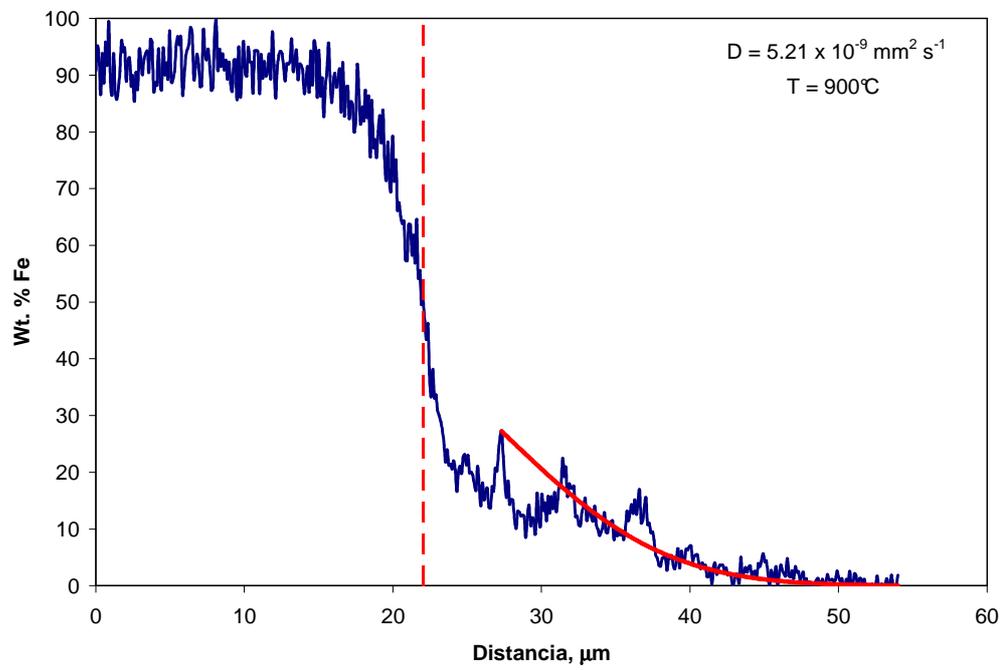
(g) muestra DT1V2



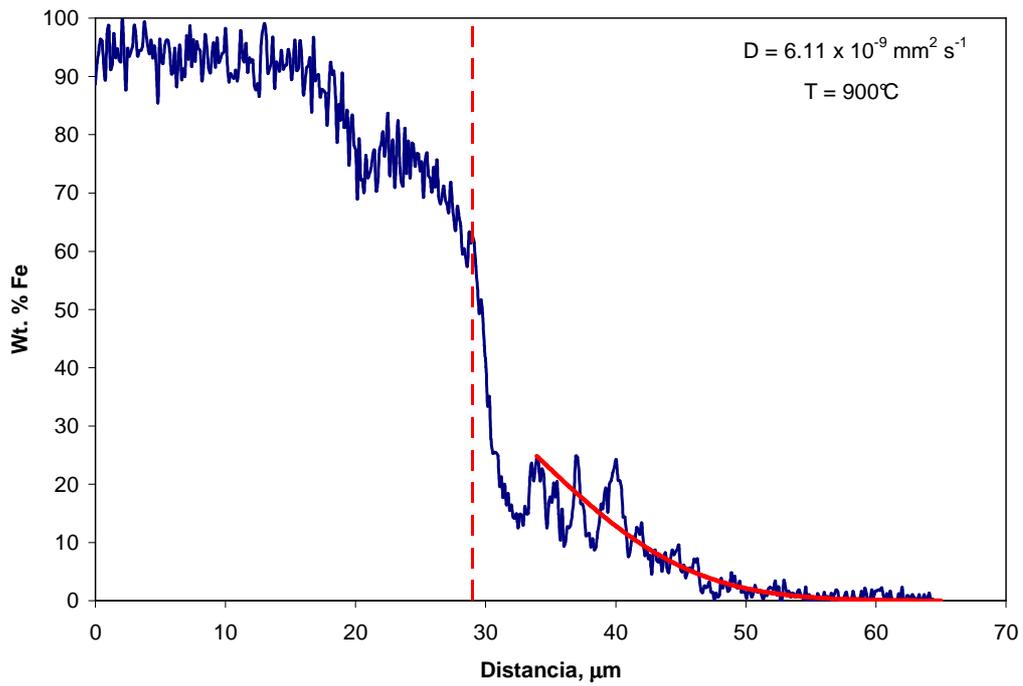
(h) muestra DT2



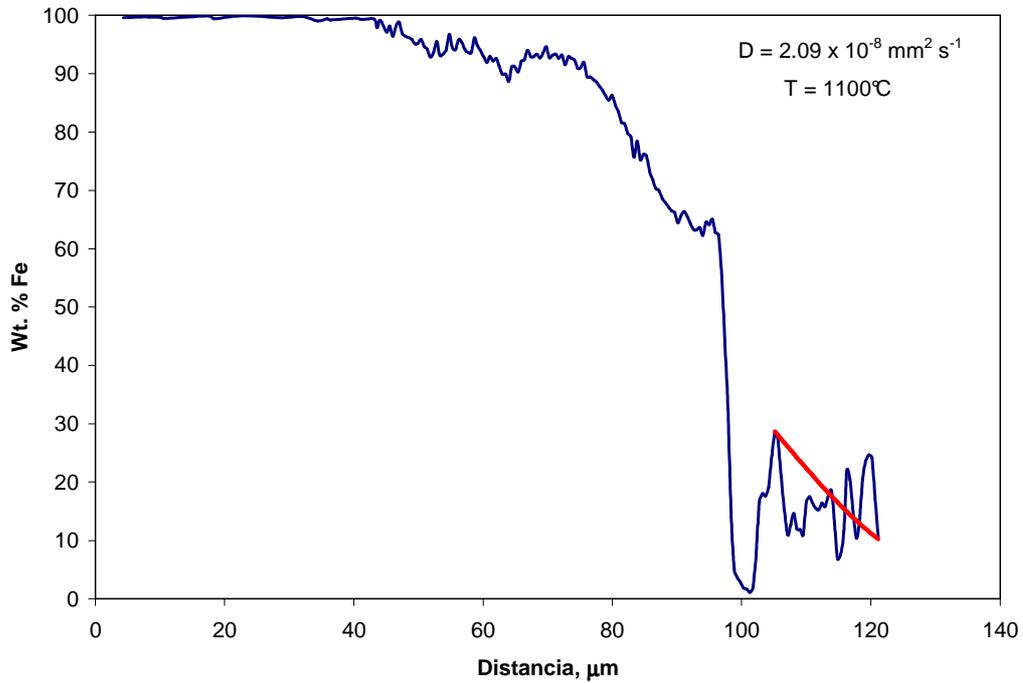
(i) muestra DT3



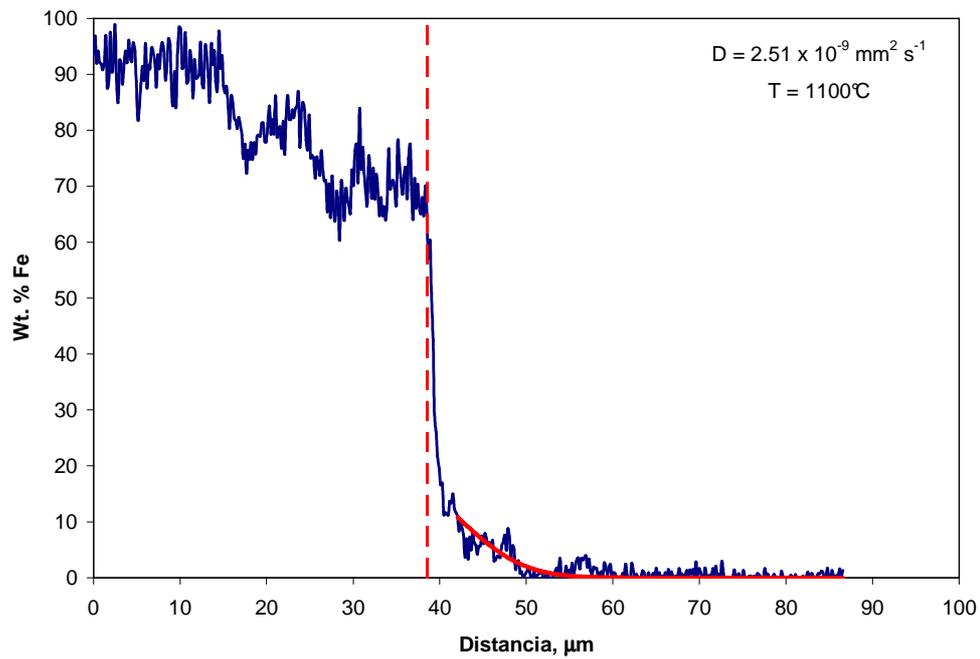
(j) muestra DT3V1



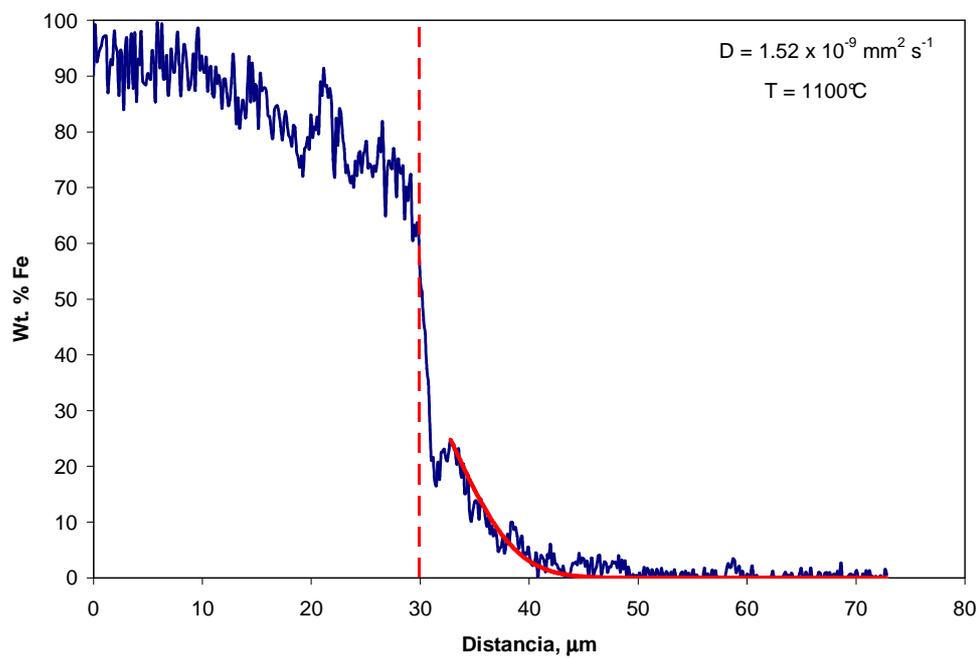
(k) muestra DT3V2



(l) muestra DT4



(m) muestra DT4V1



(n) muestra DT4V2

Figura 4.34.- Perfiles de Hierro a través de la intercara recubrimiento sustrato en función de la temperatura del tratamiento.

Breve aspecto de discusión de esta sección

A pesar de la precisión bastante satisfactoria con la cual la segunda ley de Fick puede modelar la gran mayoría de los perfiles de composición de los tres elementos, tal como se presentó en las curvas 4.32-4.34, la variabilidad de los perfiles determinados en muestras tratadas a la misma temperatura hace sumamente difícil la determinación precisa de un valor de energía de activación para la difusión de los elementos en estudio. Tal variabilidad se puede observar claramente en las Figuras 4.35-4.43 (Figuras de variabilidad de los perfiles de Cr, Ni y Fe), donde se presenta el cambio en el % en peso de cada elemento con la distancia desde el punto de inicio del proceso difusivo en cada caso, considerado como el origen del sistema de coordenadas.

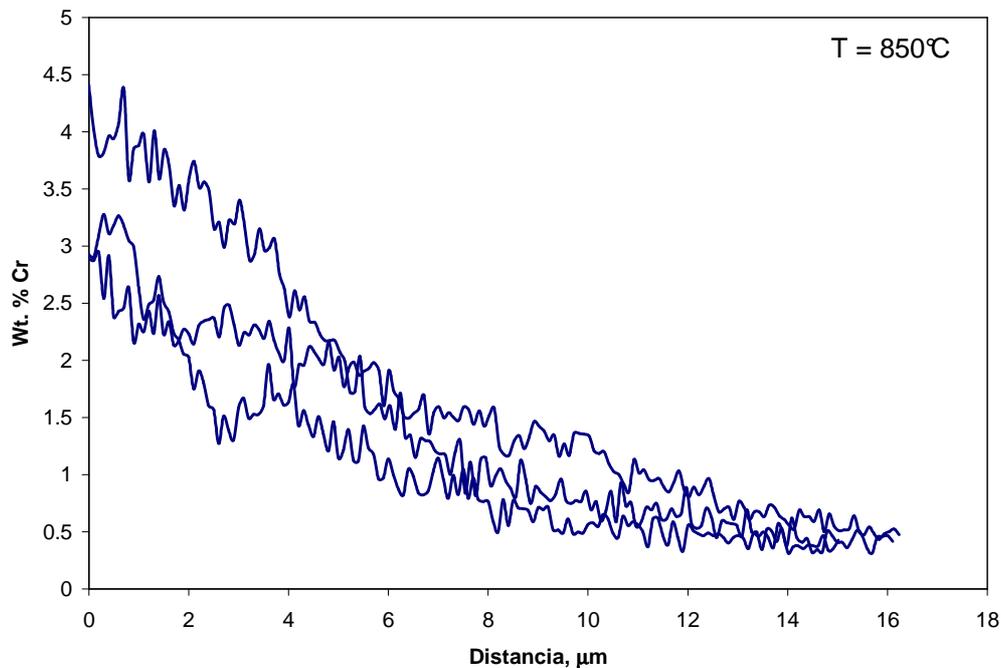


Figura 4.35.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 850°C.

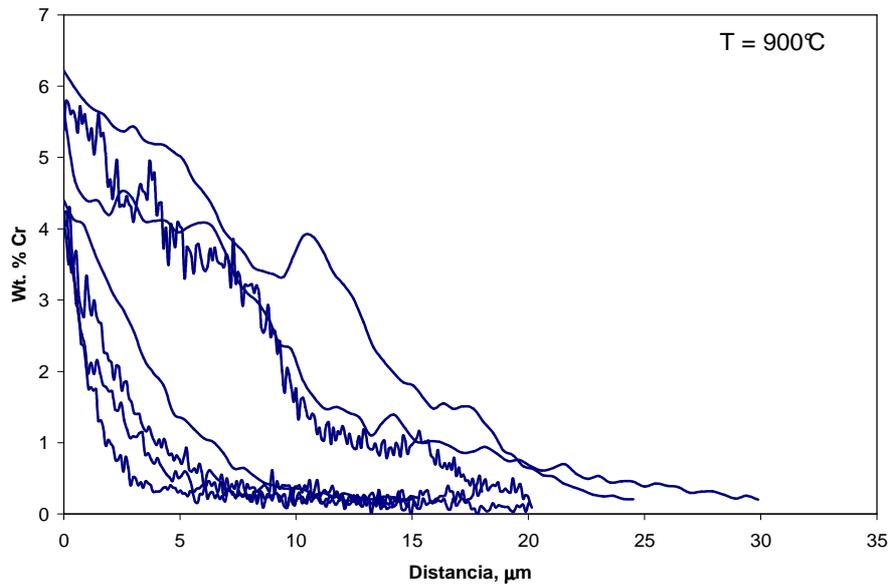


Figura 4.36.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 900°C.

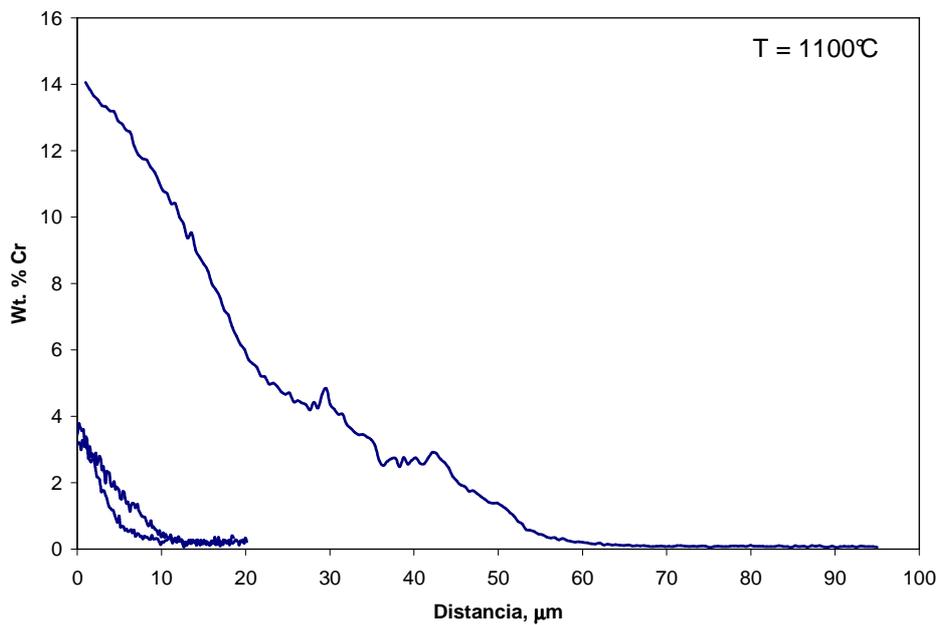


Figura 4.37.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 1100°C.

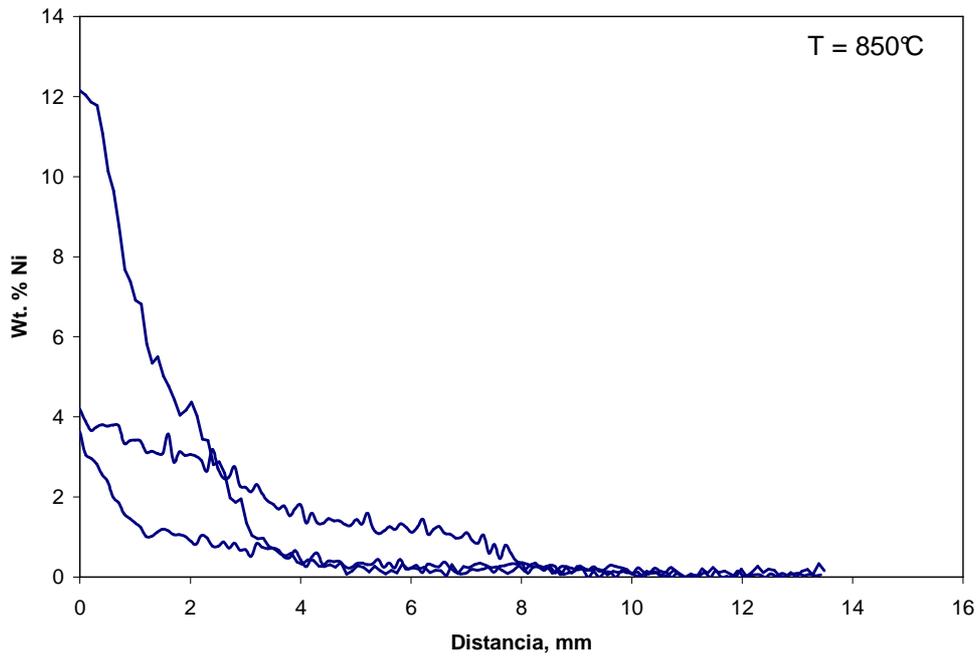


Figura 4.38.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 850°C.

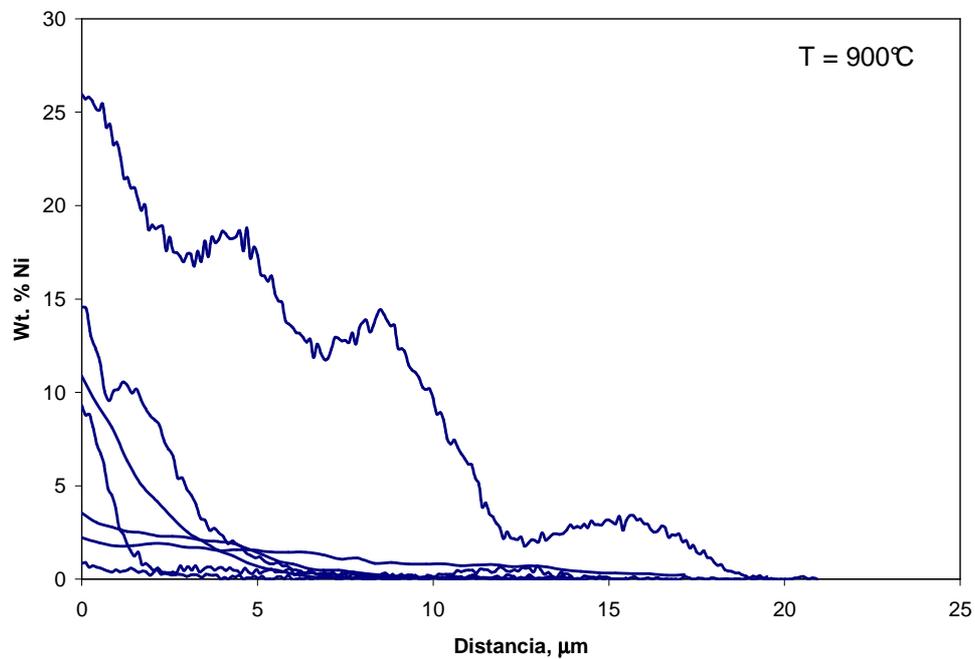


Figura 4.39.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 900°C.

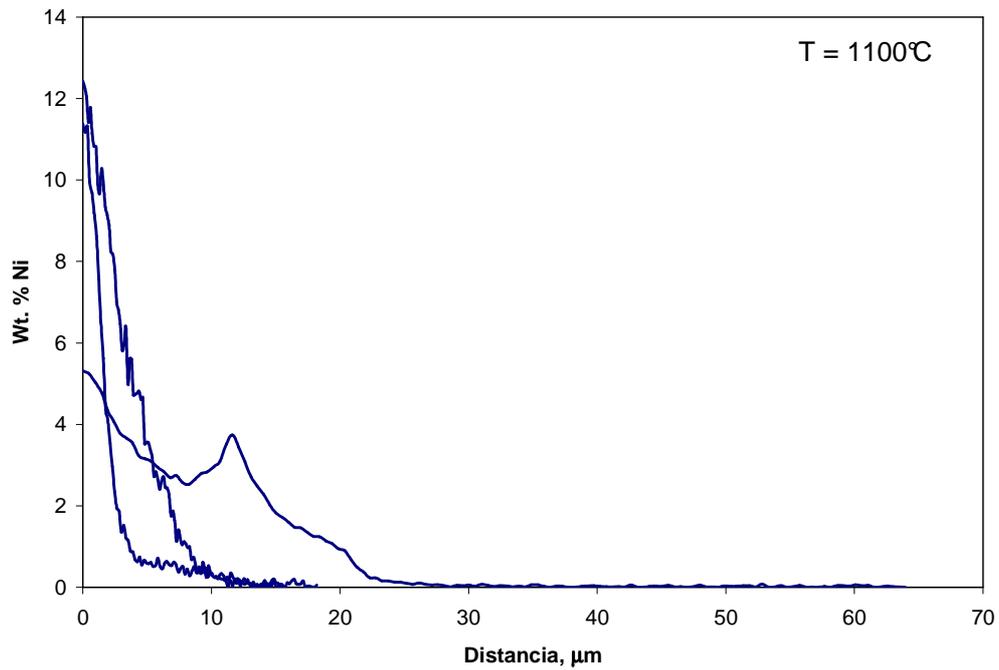


Figura 4.40.- Variabilidad de los perfiles de Ni en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 1100°C.

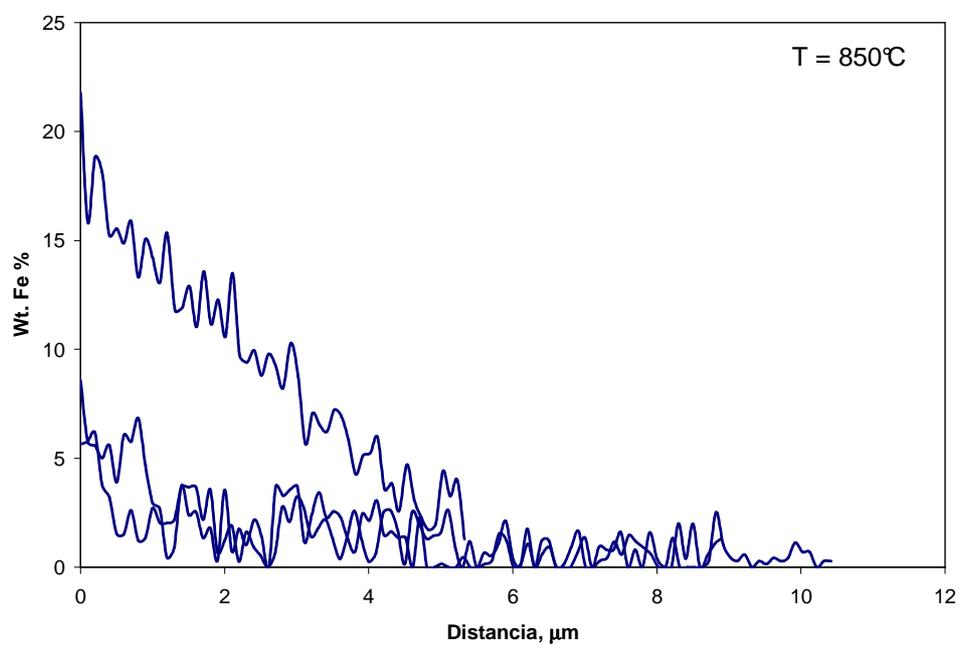


Figura 4.41.- Variabilidad de los perfiles de Fe en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 850°C.

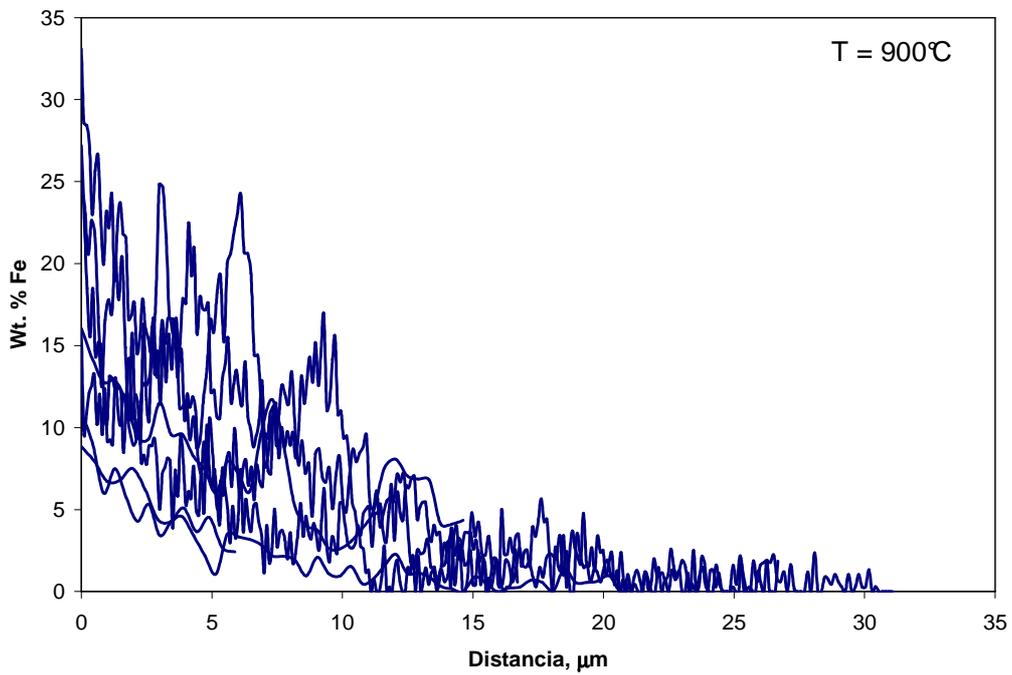


Figura 4.42.- Variabilidad de los perfiles de Cr en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 900°C.

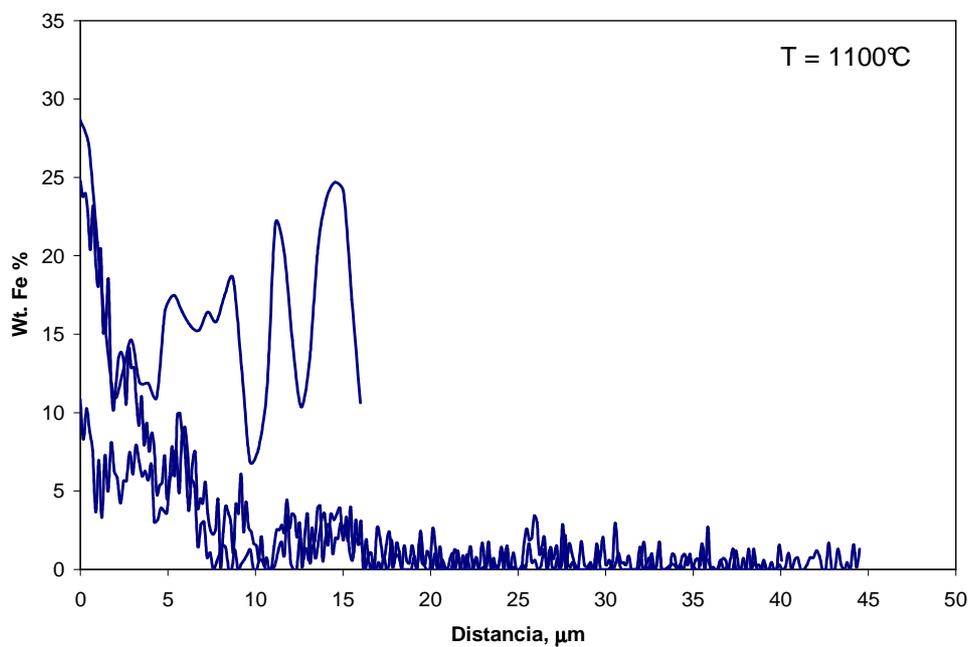


Figura 4.43.- Variabilidad de los perfiles de Fe en el recubrimiento tratado térmicamente a la a la temperatura de 1100°C.

Las Figuras anteriores ilustran que a temperaturas en el intervalo de 850°-1100°C, donde se verificaron los perfiles de los elementos, las curvas comienzan a distintos valores de C_{max} y se extienden distancias de difusión diversas, lo cual trae como consecuencia cambios significativos en el valor del coeficiente de difusión, el cual tiende a presentar una desviación estándar de hasta dos órdenes de magnitud a cada temperatura. Se cree que esta variabilidad podría atribuirse a la naturaleza altamente heterogénea del recubrimiento, tal como lo ha demostrado el análisis químico realizado al mismo a través de EPMA y EDS.

4.5. Dureza y perfiles de dureza de los recubrimientos de CrNi9,5%C

En la Tabla 4.3, se muestran en los valores de dureza superficial del recubrimiento cuyo espesor ha sido de 450µm. Las indentaciones fueron realizadas mediante el uso de un indentador Vickers, aplicando una carga de 300g, por un tiempo de 15 segundos.

Tabla 4.3.- Valores de dureza superficial con respecto a los tratamientos térmicos.

Espesor (µm)	25°C	600°C	800°C	900°C
450	1395±74	1409±50	1299±19	1121±66

4.6. Estudio electroquímico de los recubrimientos de CrNi9,5%C

Una de las características más importantes de los recubrimientos a base de cromo y níquel, es su alta resistencia a la corrosión. Para evaluar la resistencia a la corrosión y el efecto de los tratamientos térmicos sobre el mismo, se realizaron ensayos potenciodinámicos y se obtuvieron las curvas de polarización en solución electrolítica aireada de NaCl 3,5%.

Dos de los parámetros importantes que influyen sobre el comportamiento ante la corrosión de los recubrimientos de CrNi obtenidos mediante proyección térmica son la porosidad y su microestructura. Al realizar los tratamientos térmicos descritos anteriormente, se logró disminuir la porosidad interconectada de los recubrimientos. Asimismo, se produjo un cambio apreciable en su microestructura, los cuales inciden directamente en la resistencia a la corrosión.

En la Figura 4.44 se puede observar el comportamiento electroquímico de las muestras recubiertas sin tratamiento térmico y tratadas térmicamente, con un espesor de 300 μ m.

En esta Figura se nota que las curvas potenciodinámicas presentan tres zonas bien definidas. La primera parte de la curva corresponde a una zona de pasividad. Para los recubrimientos tratados a las temperaturas de 600°C, 800°C y 900°C, respectivamente, ocurre el rompimiento de la capa pasiva a un potencial que varía entre 0 y 100mV, aproximadamente. En el caso de los recubrimientos sin tratamiento térmico, el potencial está desplazado a valor de aproximadamente 350 mV. A partir de estos potenciales, comienza la zona 2, la cual corresponde a una zona de disolución, donde ocurre generalmente corrosión de tipo localizado. Se puede notar que esta zona se extiende hasta potenciales de 500 mV, en el caso de recubrimientos tratados a 600°C y 800°C, mientras que para los recubrimientos sin tratamiento térmico y tratados a 900°C, el valor del potencial para el cual comienza la zona 3 es de 800 mV. La zona 3, corresponde a la formación de una capa de óxido sobre la superficie corroída.

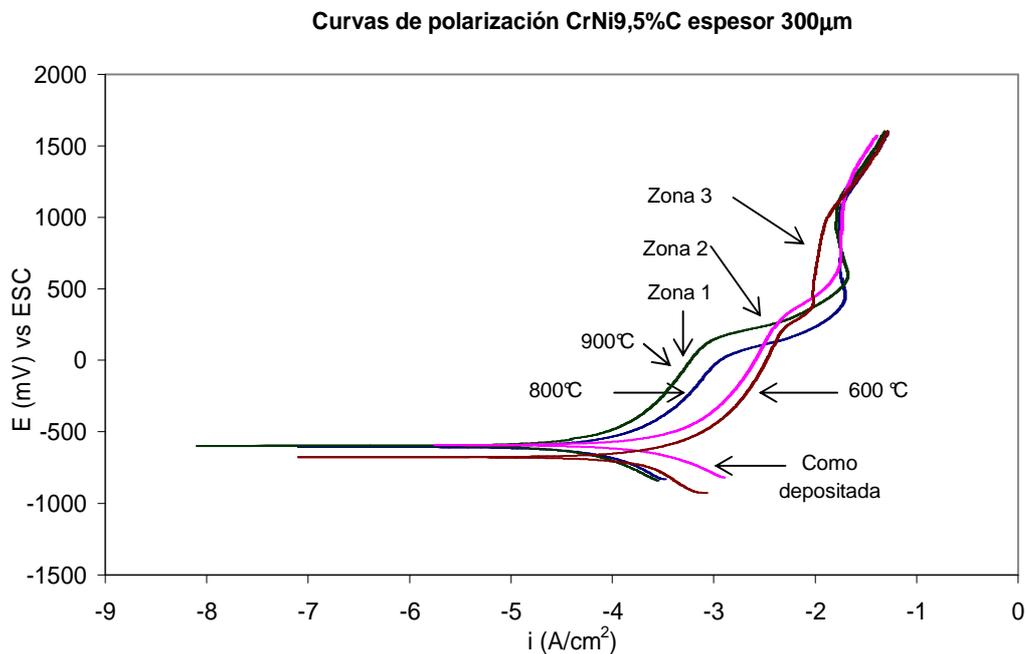


Figura 4.44.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la respuesta a la corrosión evaluado a partir de las curvas de polarización del recubrimiento CrNi9,5%C (espesor de 300 μ m).

En la Tabla 4.44 se presentan los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , y de la densidad de corrosión, i_{corr} , determinados a partir de la curva de polarización para cada una de las muestras bajo estudio.

Como se puede notar, los menores valores para las densidades de corriente fueron obtenidas para los recubrimientos con tratamientos térmicos de 800°C y 900°C. Sin embargo, los valores de los potenciales de corrosión son prácticamente similares.

Tabla 4.4. Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización correspondientes al recubrimiento de CrNi9,5%C (espesor de 300 μ m).

Temp. (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A/cm ²)	E_{pca} (mV)	R_p (K Ω)	$\beta_a \times 10^{-3}$ (V/Dec)	$\beta_c \times 10^{-3}$ (V/Dec)
25	-592,6	223,5	-570	0,20	405,7	304,5
600	-677,3	289,0	-673	0,30	431,5	413,1
800	-606,1	70,2	-581	0,90	367,8	350,6
900	-596,9	49,2	-590	1,08	388,3	322,6

En la Figura 4.45 se observan las curvas de polarización de los recubrimientos con espesores de 450 μ m. Como en el caso anterior, también se pueden notar la aparición de las tres zonas claramente definidas. Para los recubrimientos sin tratamiento térmico, el cambio en el valor de la pendiente correspondiente a la zona 1 se encuentra a 0,0V a partir del cual comienza el proceso de corrosión localizada (zona 2) hasta un potencial de 450 mV, siguiendo después la formación de la capa de óxido. Los recubrimientos que fueron tratados térmicamente a la temperatura de 600°C presentaron el potencial de corrosión más activo (-677,3 mV), ya que la zona 2 comienza a un potencial de aproximadamente 200 mV y sigue hasta un potencial de 400 mV, después del cual ocurre la formación de la capa de óxido.

Los recubrimientos tratados térmicamente a 800°C y 900°C presentaron los valores de potencial más nobles que alcanzaron -424,3 mV y -419,4 mV, respectivamente formando la capa pasiva a potenciales de 50 mV para los recubrimientos tratados a la temperatura de 800°C y de 150 mV para los que han sido tratados térmicamente a la temperatura de 900°C. Posteriormente, se observa que tiene lugar el proceso de corrosión localizada hasta potenciales de aproximadamente 600 mV y que, a partir de este potencial, se empieza la formación de la capa de óxido hasta potenciales de 1200 mV.

Los valores menores de densidad de corriente (ver Tabla 4.5) se obtuvieron para los recubrimientos tratados térmicamente a las temperaturas de 800°C y 900°C, respectivamente.

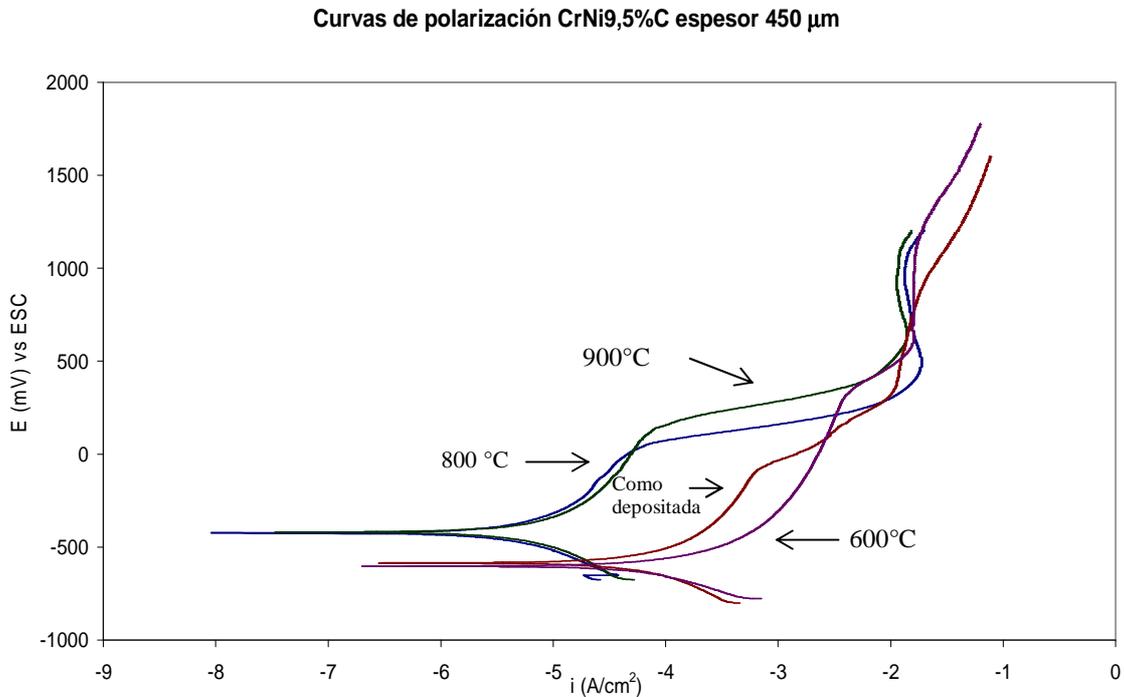


Figura 4.45.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la respuesta a la corrosión evaluado a partir de las curvas de polarización del recubrimiento CrNi9,5%C (espesor de 450μm).

Tabla 4.5.- Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización correspondientes al recubrimiento de CrNi9,5%C (espesor de 450μm).

Temp. (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{ocp} (mV)	R_p (K Ω)	$\beta_a \times 10^{-3}$ (V/dec)	$\beta_c \times 10^3$ (V/Dec)
25°C	-584,7	62,1	-550,5	0,95	400,5	276,7
600°C	-592,9	75,0	-584,2	0,598	299,6	349,2
800°C	-424,3	7,8	-423,4	16,10	398,0	244,2
900°C	-419,4	6,0	-417,8	8,10	410,0	320,0

De acuerdo a los valores obtenidos para los parámetros característicos a estos ensayos, E_{corr} e i_{corr} , presentados en las Tablas 4.4 y 4.5, se observa el efecto del espesor del recubrimiento y de los tratamientos térmicos sobre su comportamiento electroquímico. Como era de esperar, se nota que a medida que el espesor aumenta, mejora su respuesta frente a la corrosión en cada uno de los tratamientos térmicos realizados.

4.7. Caracterización morfológica de los productos de corrosión

Al finalizar los ensayos de corrosión se procedió a evaluar la forma de ataque y los productos de corrosión de los recubrimientos para cada condición estudiada. Las fotomicrografías MEB que se presentan a continuación corresponden a la morfología de la superficie corroída después del ensayo de polarización anódica. Se puede observar una morfología de superficie corroída muy similar tanto para los recubrimientos sin tratamiento térmico, como para los tratados térmicamente y cuyos espesores han sido de 300 μm y 450 μm , respectivamente.

Las Figuras 4.46 al 4.49 presentan las fotomicrografías MEB de las superficies corroídas de los recubrimientos cuyo espesor ha sido de 300 μm .

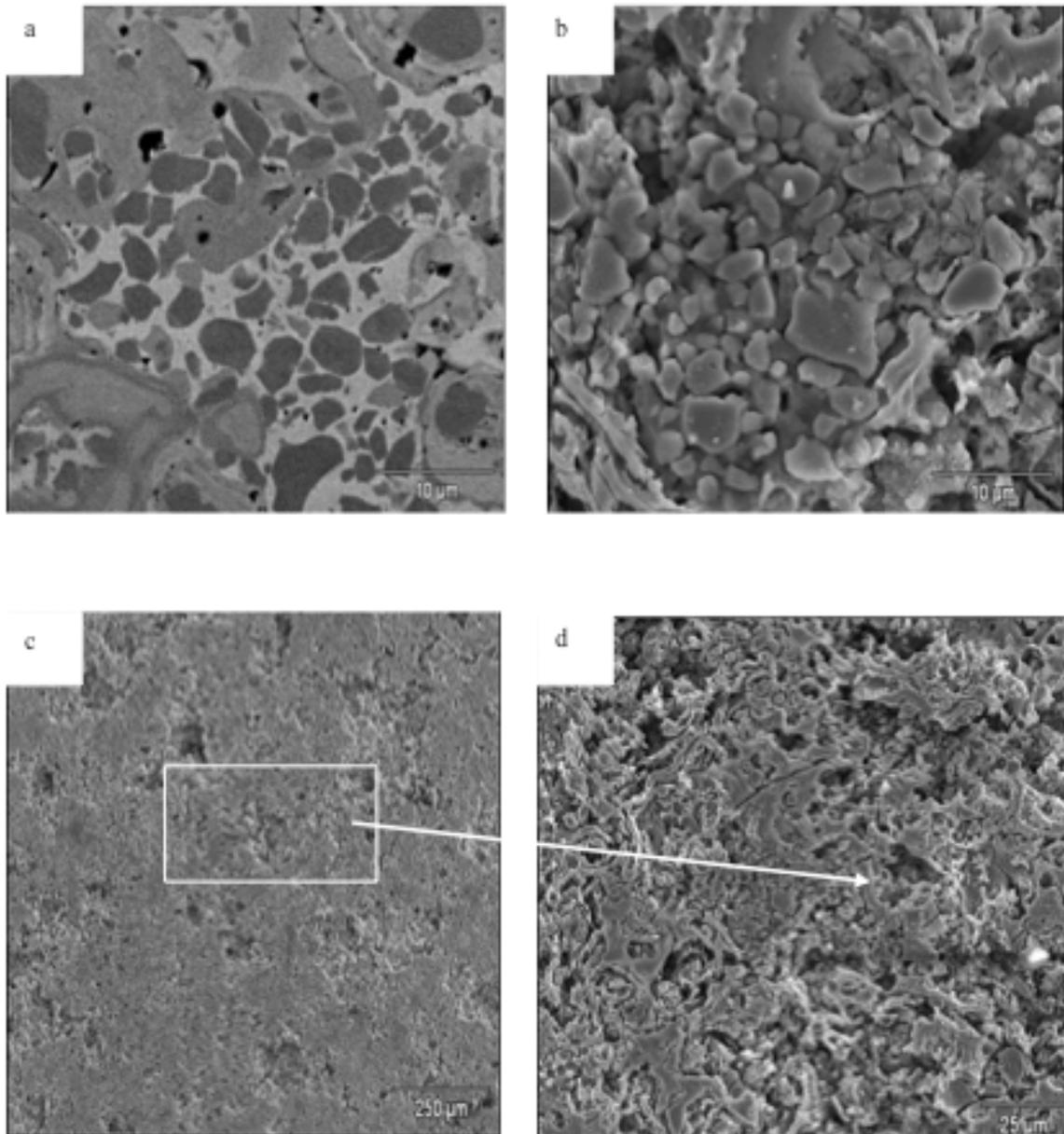


Figura 4.46.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300μm de espesor) sin tratamiento térmico, (a) la muestra sin corroer; (b) muestra corroída; (c) morfología de la capa de productos ; (d) detalle de la capa de productos.

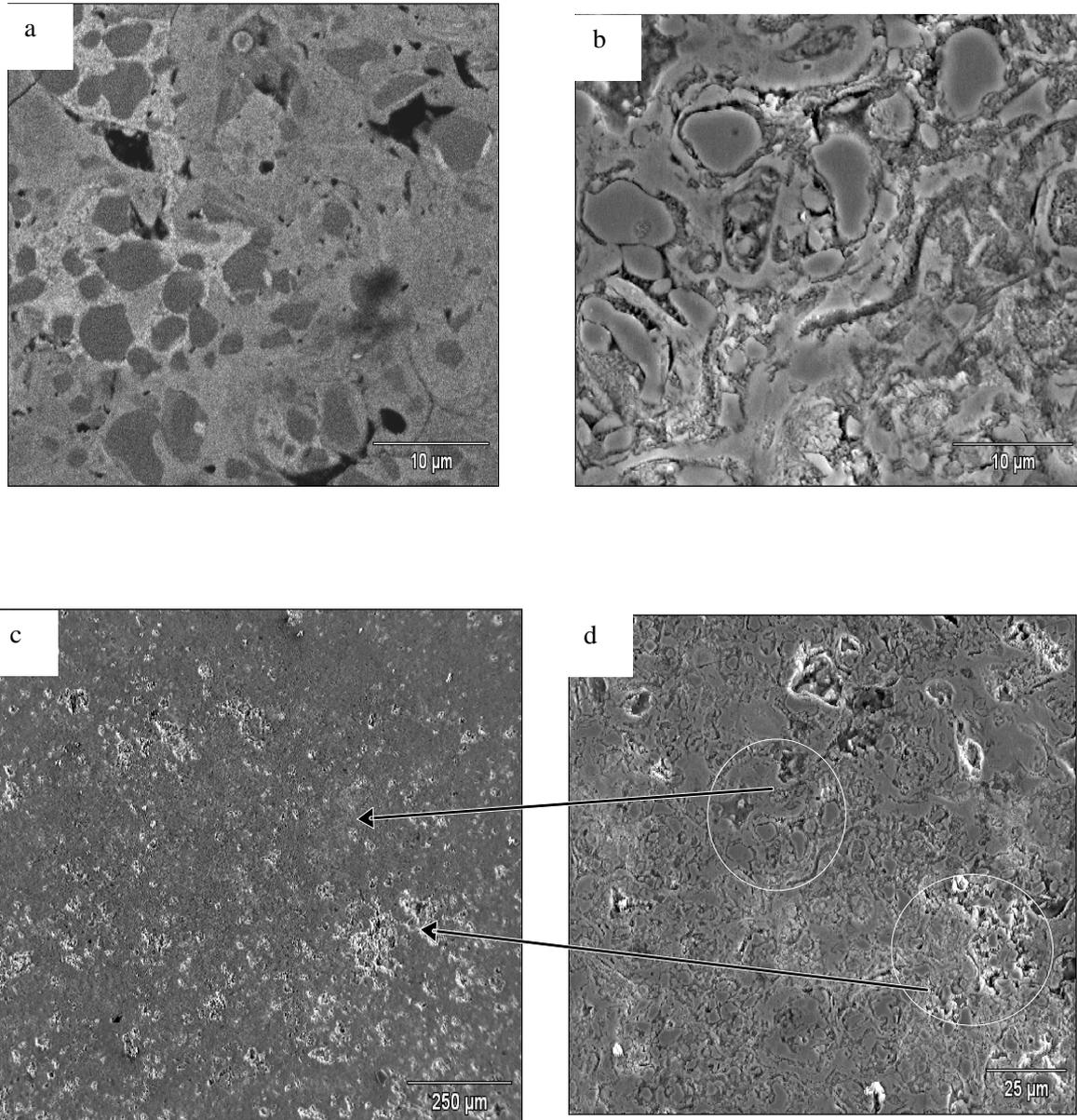


Figura 4.47.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300μm de espesor) tratado térmicamente a 600°C; (a) muestra sin corroer, (b) muestra corroída (c) morfología de la capa de productos y (d) detalle de las capas de productos.

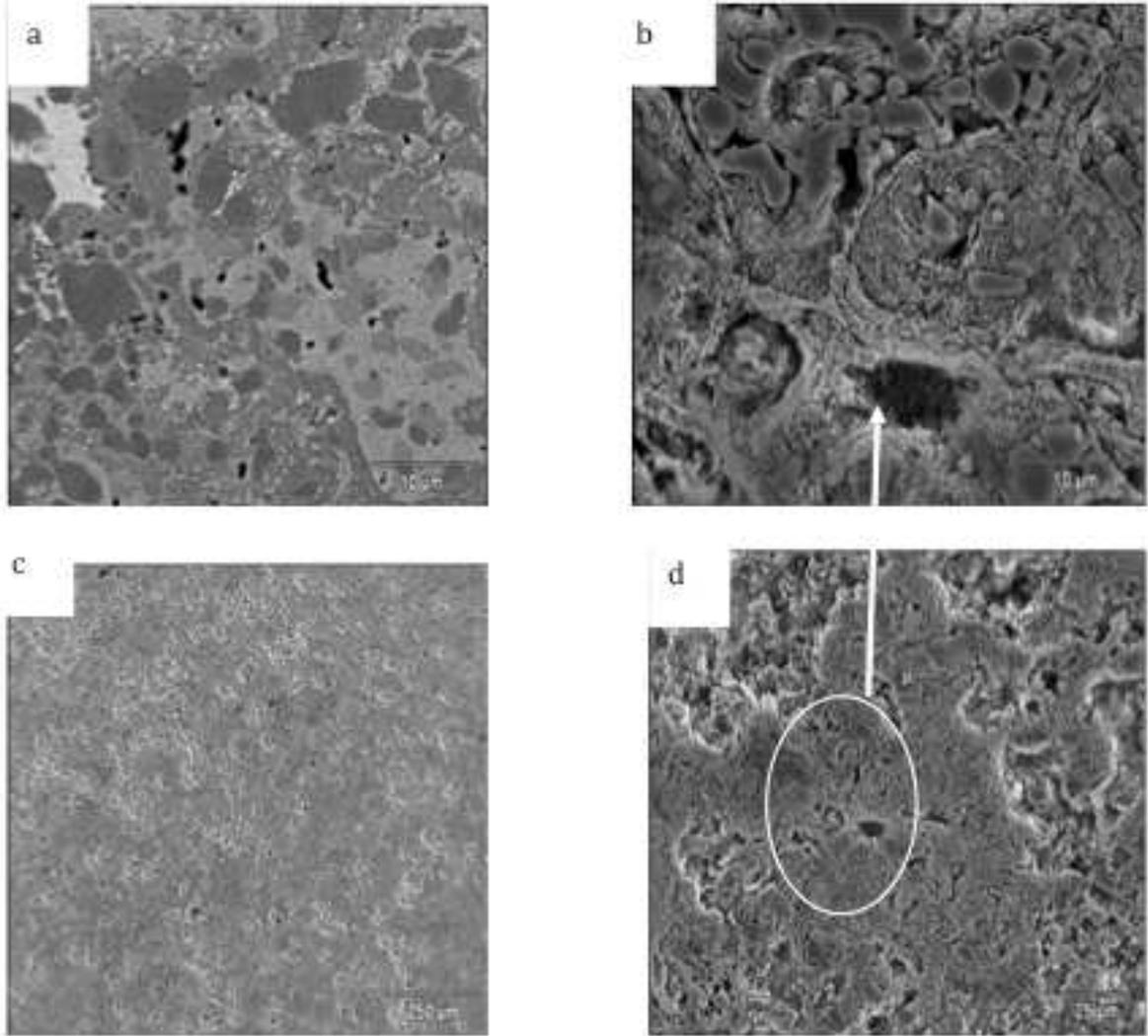


Figura 4.48.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (300 μ m de espesor) tratado térmicamente a 800°C: (a) muestra sin corroer; (b) muestra corroída; (c) morfología superficial de los productos de corrosión; (d) detalle de los productos de corrosión.

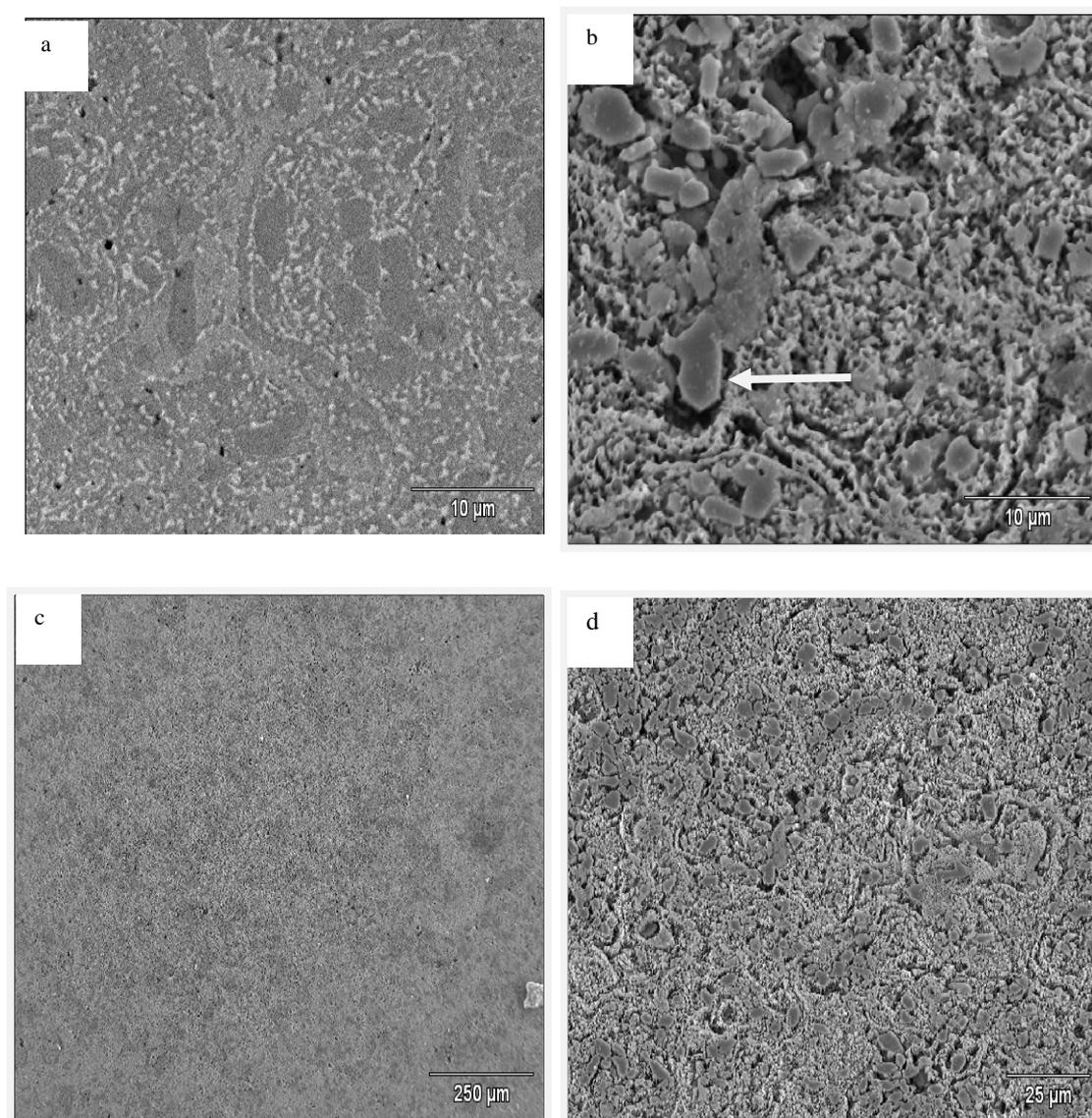


Figura 4.49.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C tratada térmicamente a 900°C (300μm de espesor): (a) muestra sin corrosión; (b) muestra corroída; (c) morfología superficial de los productos de corrosión; (d) detalle de la capa de productos.

Las Figuras 4.50 al 4.53 presentan las fotomicrografías MEB de las superficies corroídas de los recubrimientos cuyo espesor ha sido de 450μm.

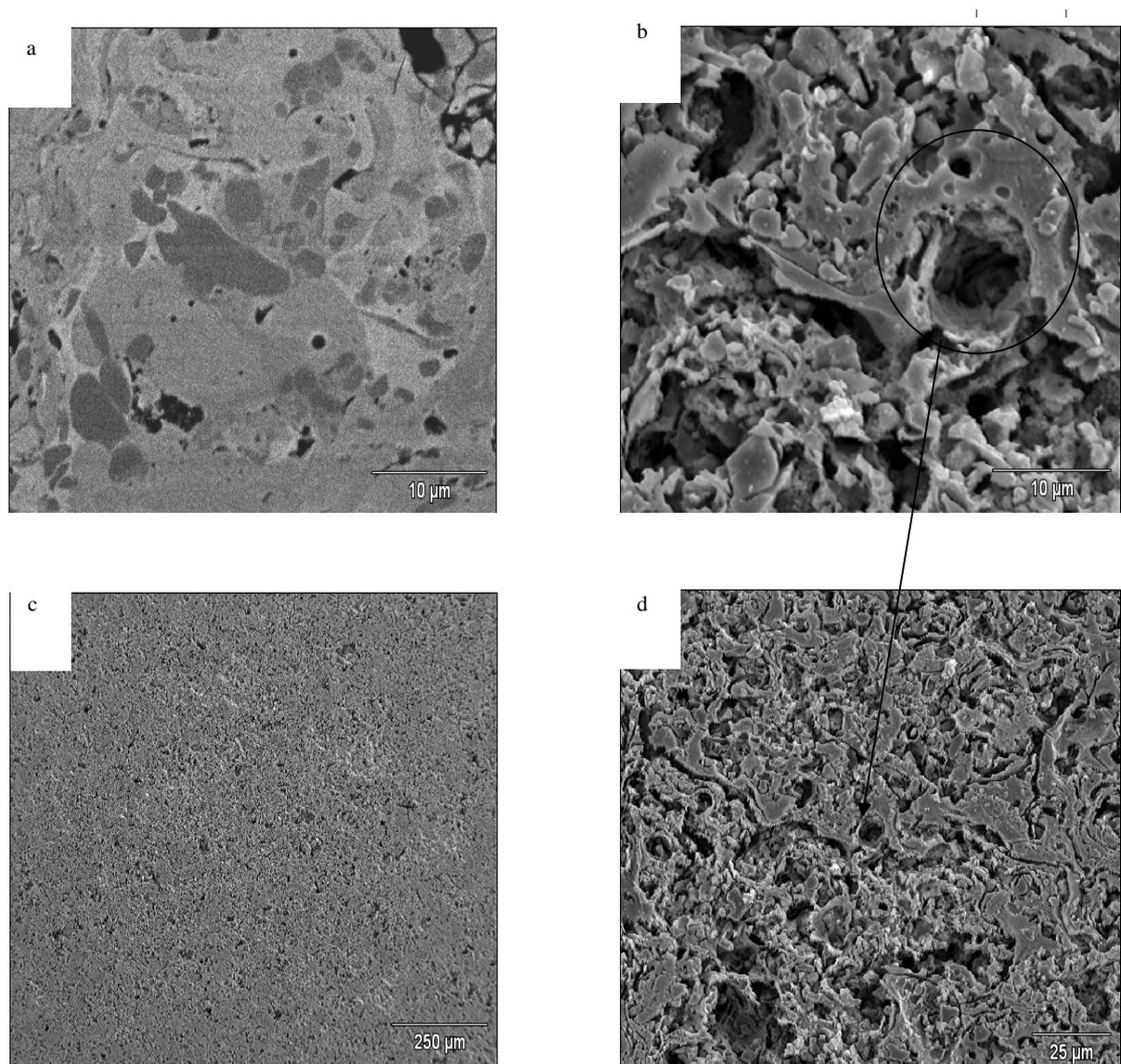


Figura 4.50.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450μm de espesor) sin tratamiento térmico: (a) la muestra sin corrosión, (b) detalle de las picaduras y corrosión micro galvánica (c) capa de productos de corrosión y (d) detalle de la zona corroída.

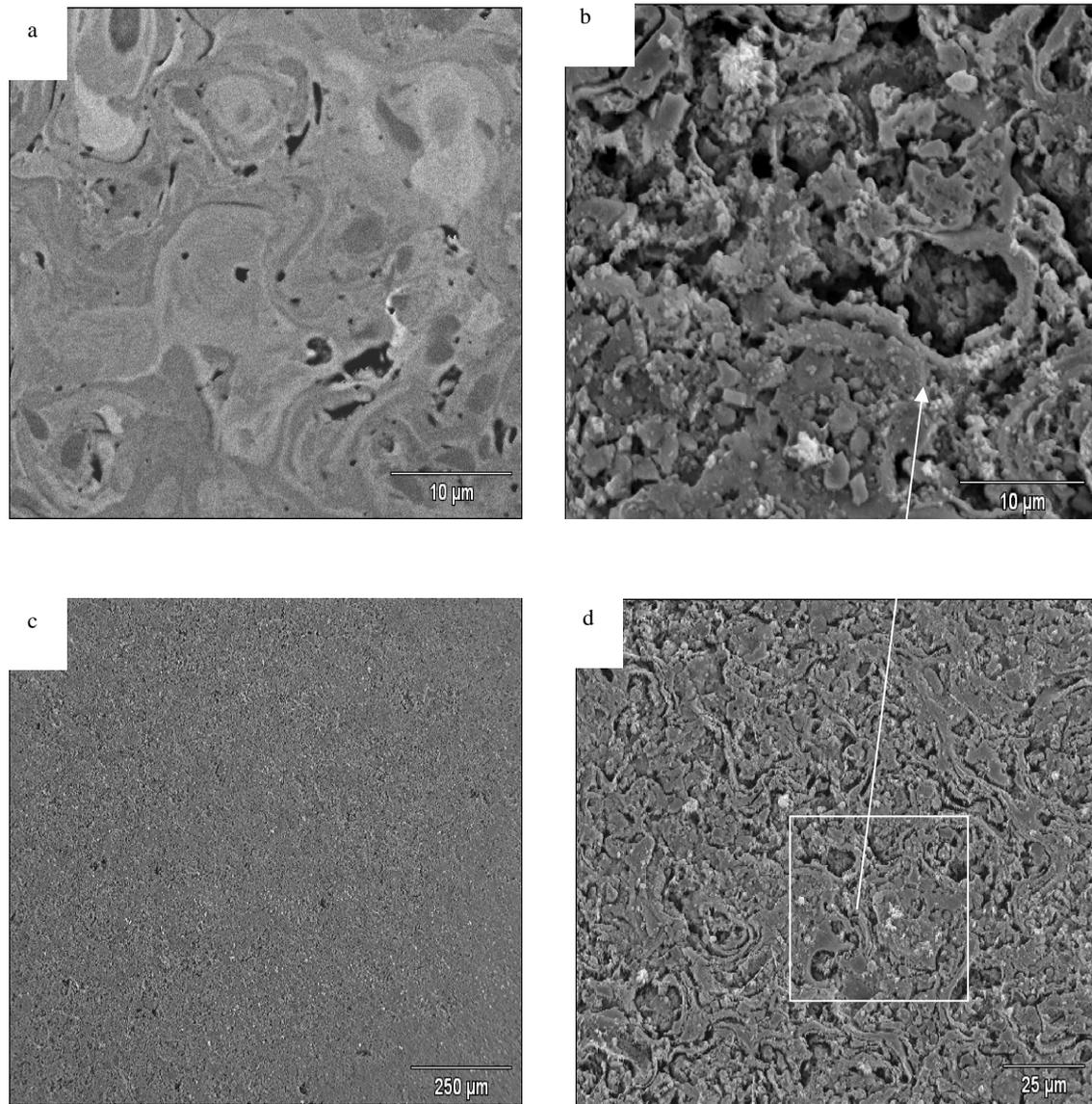


Figura 4.51.-Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450μm de espesor) tratado térmicamente a 600°C: (a) muestra sin corrosión; (b) detalle del ataque localizado; (c) capa de productos; (d) detalle de la capa de productos

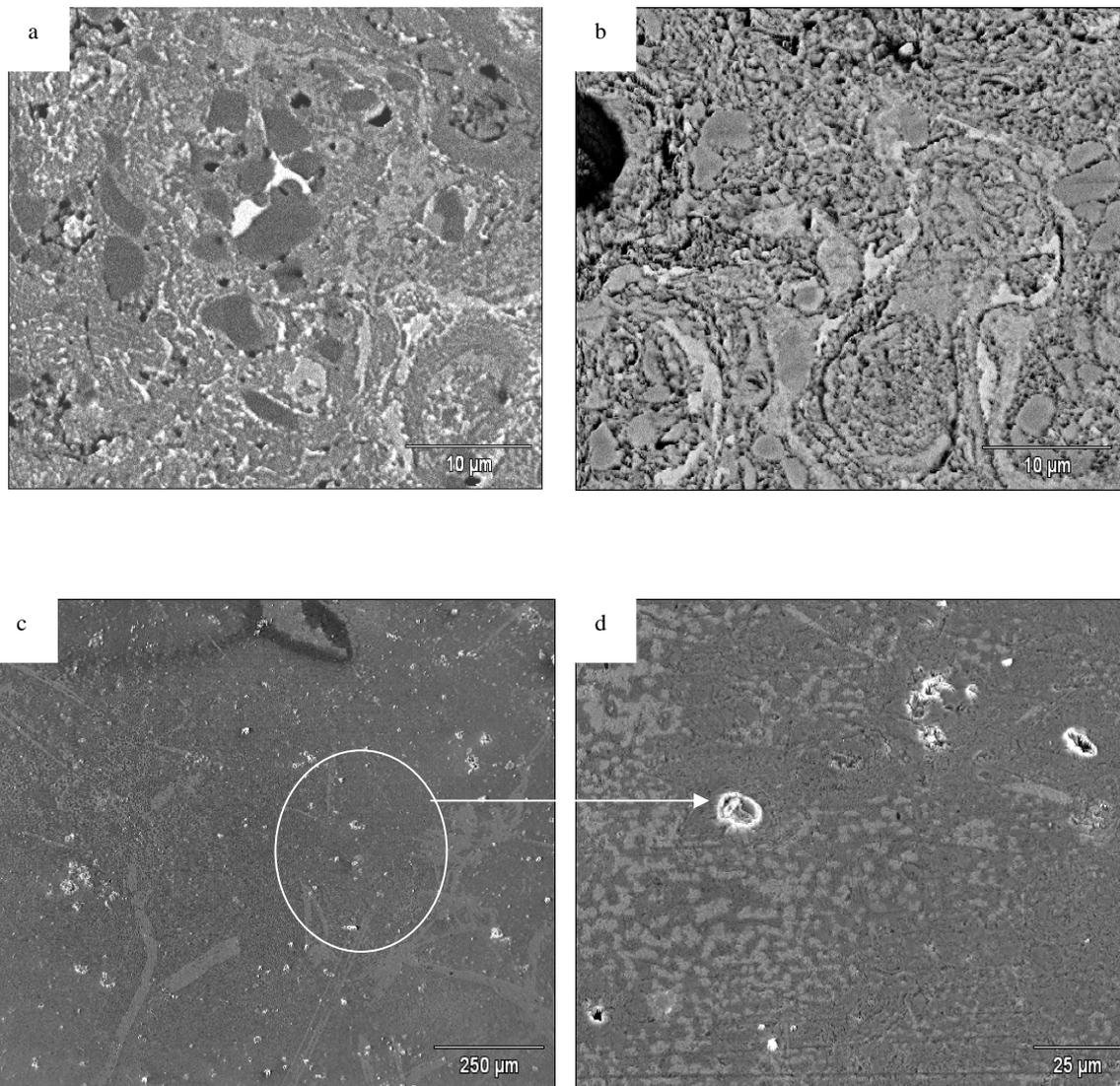


Figura 4.52.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450µm de espesor) tratada térmicamente a 800°C : (a) muestra sin corrosión; (b) detalle de ataque localizado; (c) muestra corroída; (d) detalle de la capa de productos.

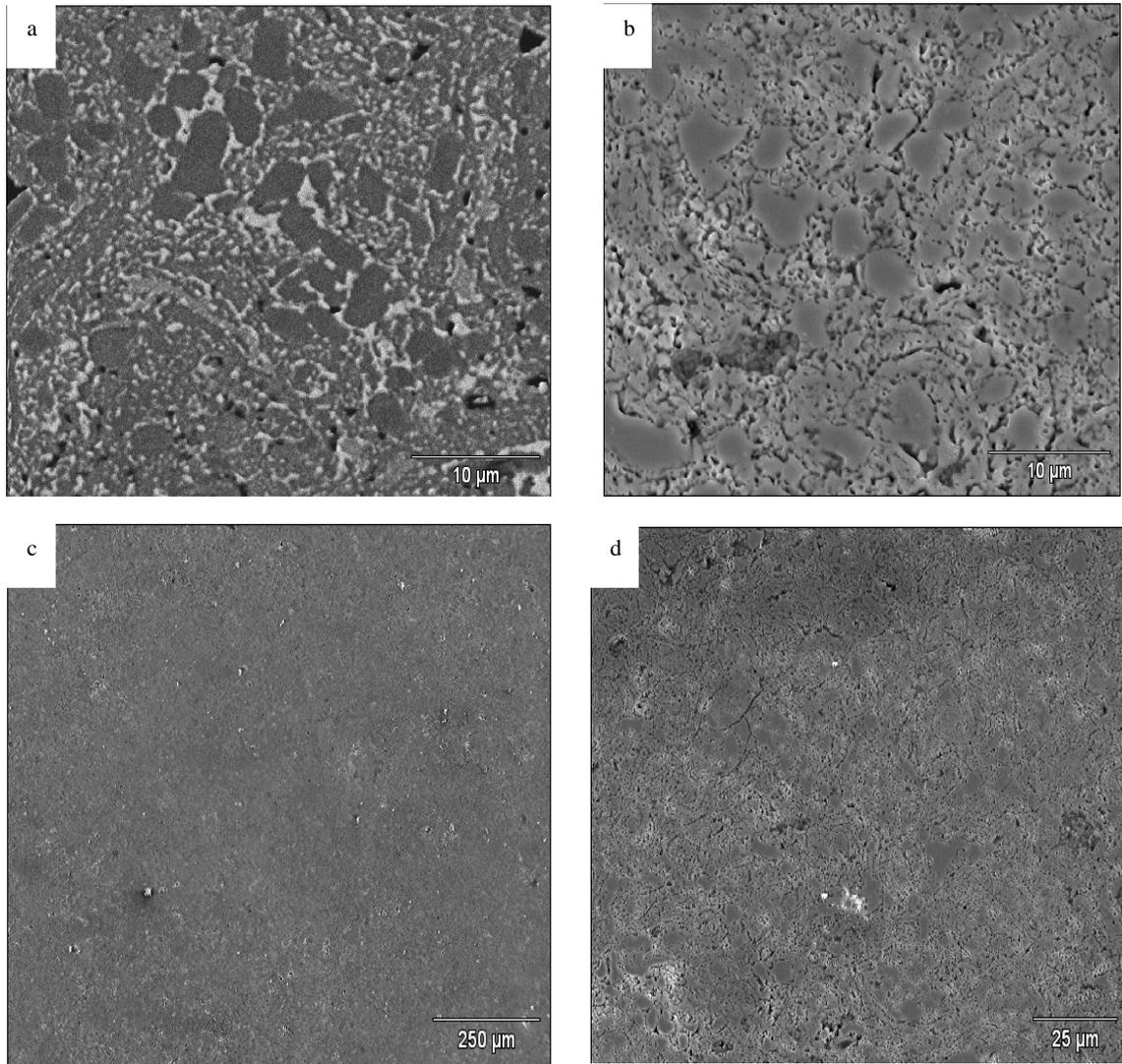


Figura 4.53.- Fotomicrografía de la superficie corroída del recubrimiento CrNi9,5%C (450μm de espesor) tratado térmicamente a 900°C: (a) muestra sin corrosión; (b) muestra corroída ; (c) detalle de la capa de productos; (d) detalle de porosidades.

Se observa que a medida que la temperatura del tratamiento aumenta, ocurre la precipitación y el subsecuente crecimiento de los carburos, promoviendo una estructura de aglomerados tipo “esponja”, que cambia la morfología típica de los “splats” que es la morfología que se observa a temperatura de tratamiento mas baja (600°C) o para el recubrimiento sin tratamiento.

4.8. Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas

Una vez realizada la evaluación de las diferentes superficies de los recubrimientos que han sido sumergidas en la solución de NaCl al 3,5% y sometidas a los ensayos potenciodinámicos, se procedió a embutir las muestras y realizar cortes transversales, con la finalidad de verificar si hubo o no penetración de la solución electrolítica a través del recubrimiento hasta el sustrato.

4.8.1. Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas del recubrimiento CrNi9,5% con un espesor de 300 μ m

Las Figuras 4.54 (a)-(f), corresponden a las fotomicrografías de la sección transversal de los recubrimientos sin tratamiento térmico cuyo espesor es de 300 μ m. La Figura 4.54 (a) indica que la penetración de solución a través del recubrimiento fue de aproximadamente 250 μ m a partir de la superficie.

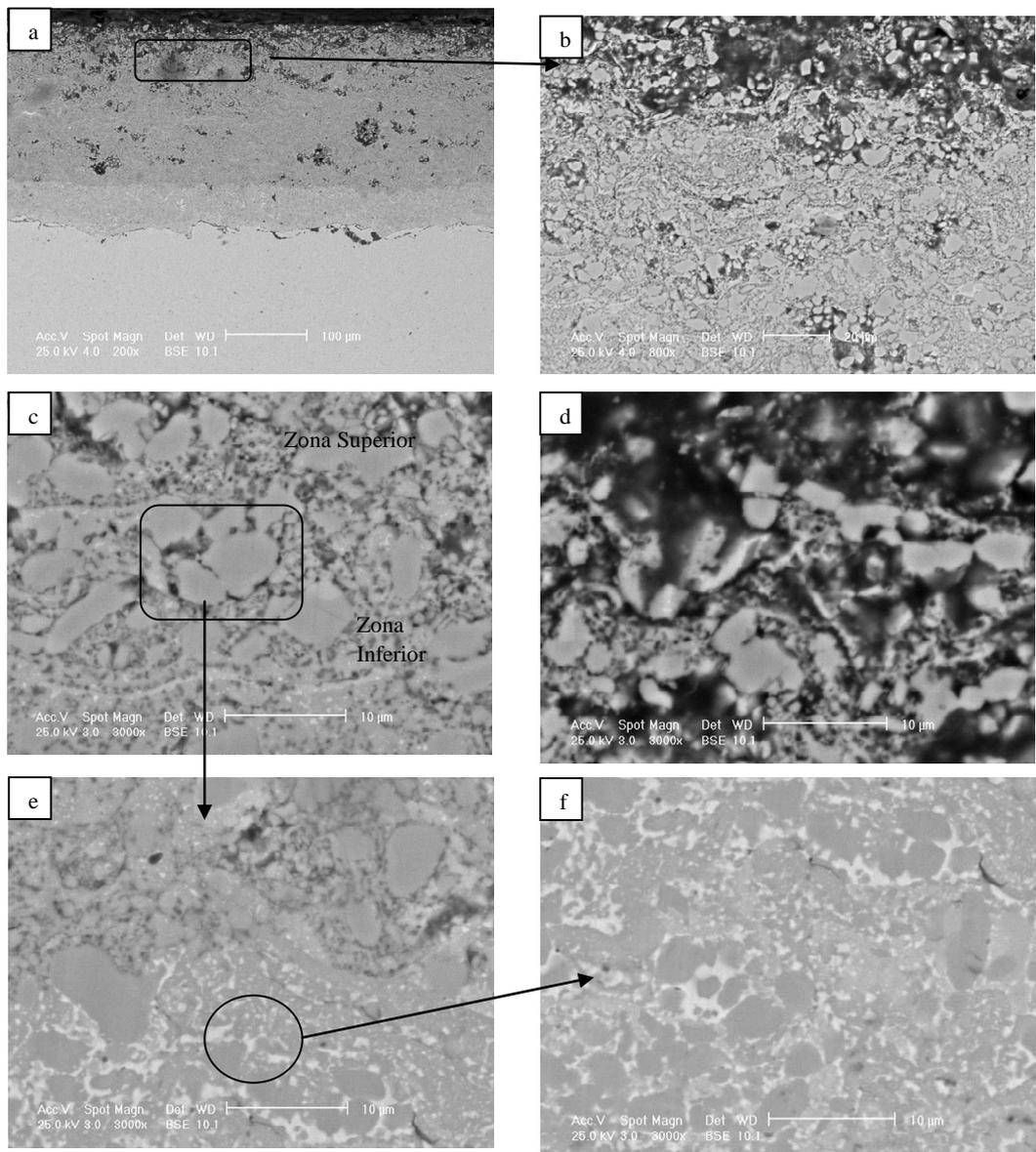
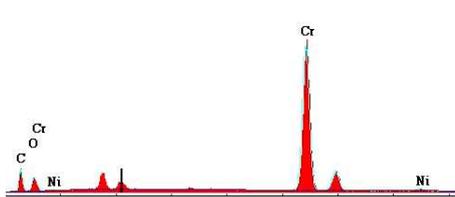
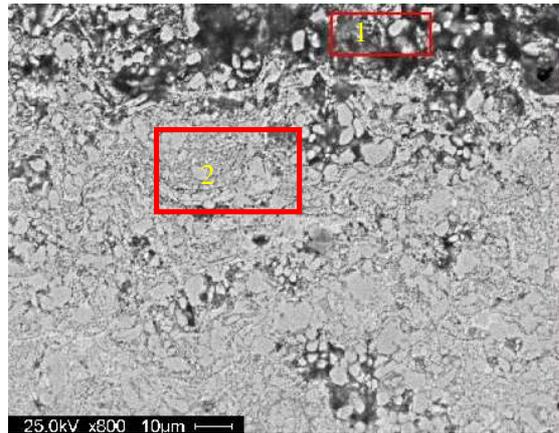


Figura 4.54.- Secciones transversales de muestras corroídas de CrNi9,5% sin tratamiento térmico (espesor de 300 μ m): (a) penetración de solución en el recubrimiento; (b) parte superior del recubrimiento corroído; (c) parte media del recubrimiento corroído, (d) detalle de (a); (e) intercara hasta donde penetró la solución en el recubrimiento; (f) detalle de la zona no afectada.

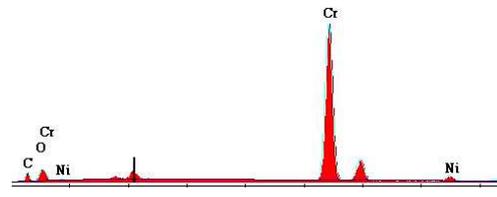
La fotomicrografía 4.55 presenta las características de las dos zonas afectadas, en mayor grado (zona 1) y en un grado menor (zona 2), respectivamente.

Los análisis EDX realizados sobre las dos áreas enmarcadas en la figura indican que efectivamente hay una diferencia de concentración de níquel en las dos zonas.



Zona 1

Elemento	%Peso	%At.
C K	35.10	65.19
O K	7.30	10.18
CrK	55.98	24.02
NiK	1.62	0.62



Zona 2

Elemento	%Peso	%At.
C K	20.54	50.73
O K	3.30	6.13
CrK	71.65	40.87
NiK	4.50	2.27

Figura 4.55.- Fotomicrografía MEB de la parte superior del recubrimiento sin tratamiento térmico corroído y los análisis EDX correspondientes a las dos zonas indicadas (espesor de 300µm).

Adicionalmente, se realizó un análisis EDX en la zona no afectada presentado en la Figura 4.56 indicando que el % de níquel es igual aproximadamente al del Ni correspondiente al recubrimiento como depositado (ver Tabla 4.1).

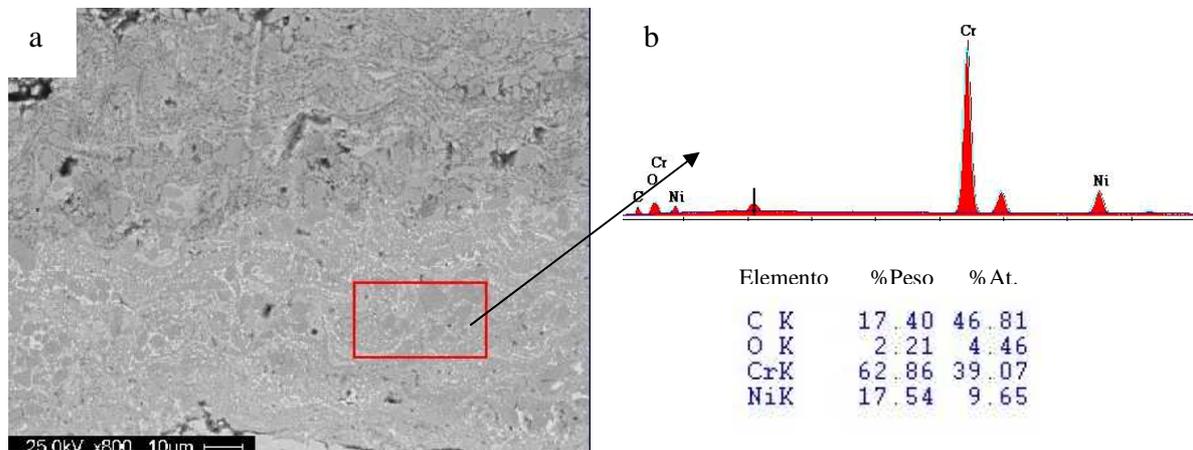


Figura 4.56.- (a) Fotomicrografía MEB indicando la zona hasta donde penetró la solución; (b) análisis EDX realizado en la zona no afectada inferior cercana a la interfase recubrimiento-substrato.

Para los recubrimientos tratados térmicamente a 600°C se observó que la zona que ha sido afectada llega hasta una distancia de la superficie de aproximadamente de aproximadamente de 200 μm a 250 μm , debido a un fenómeno de degradación similar que tiene lugar durante el ensayo de corrosión realizado para el recubrimiento sin tratamiento térmico. Sin embargo, en este caso se determinó que se presenta un severo ataque a la intercara substrato-recubrimiento. La Figura 4.57 (c) indica la existencia de un proceso de corrosión por hendidura, que ha sido generado por la penetración del líquido a través de los poros interconectados del recubrimiento hasta la superficie del substrato. El análisis elemental realizado por EDX y presentado en la Figura 4.58 confirma la presencia del oxígeno, indicando así la formación de óxidos Fe, como productos del proceso de oxidación que tuvo lugar en la intercara. También se detectó la presencia del Cl, elemento de la solución corrosiva.

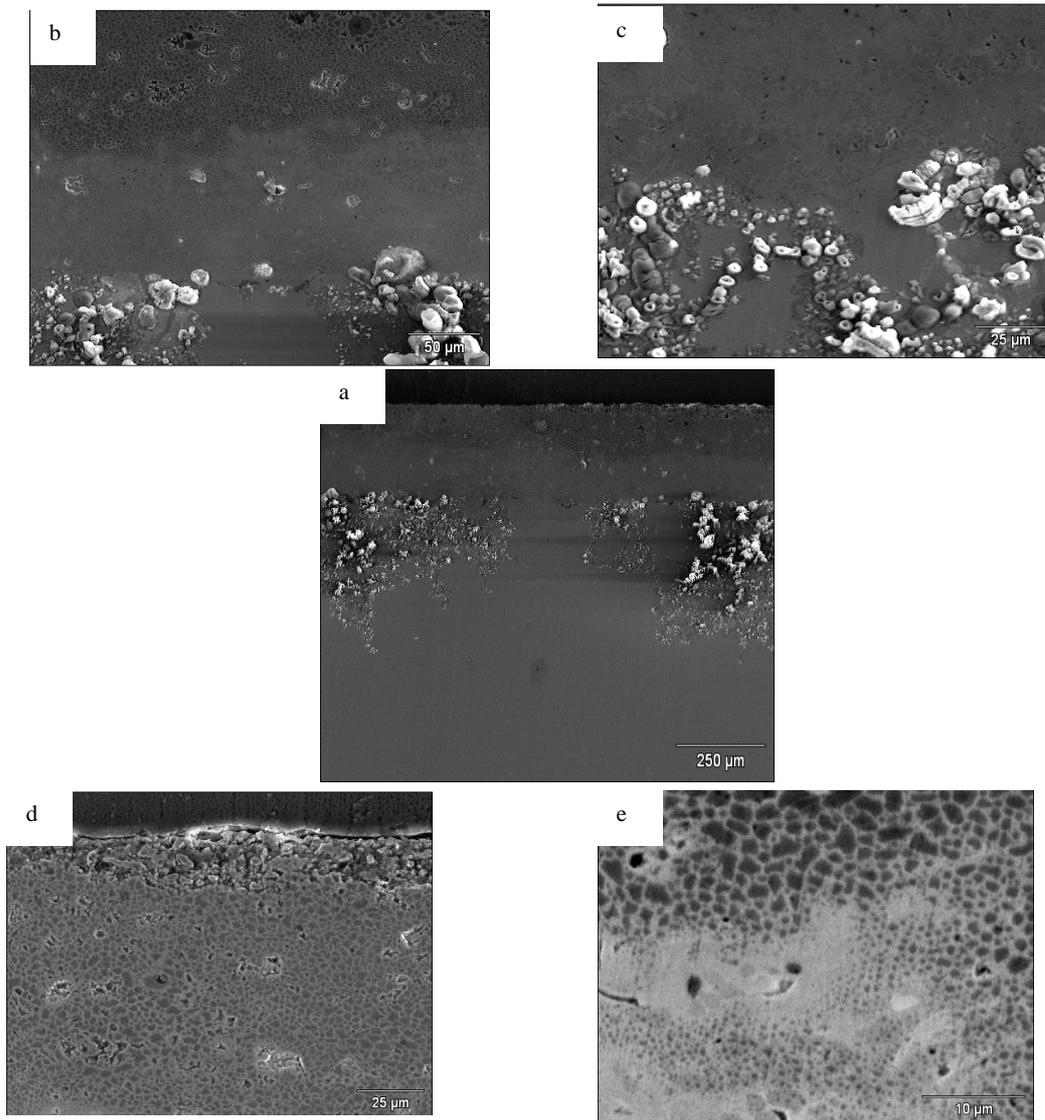


Figura 4.57.- Secciones transversales de la muestra corroída del recubrimiento CrNi9,5% tratada térmicamente a 600°C (espesor de 300μm): (a) vista general del ataque; (b) distancia del ataque ocurrido en el recubrimiento; (c) detalle de la intercara recubrimiento-acero; (d) detalle de la zona superficial corroída; (e) detalle de la zona presentada en (d).

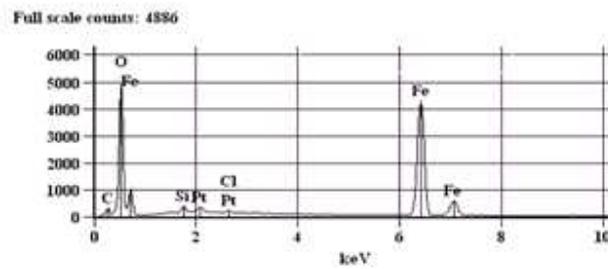
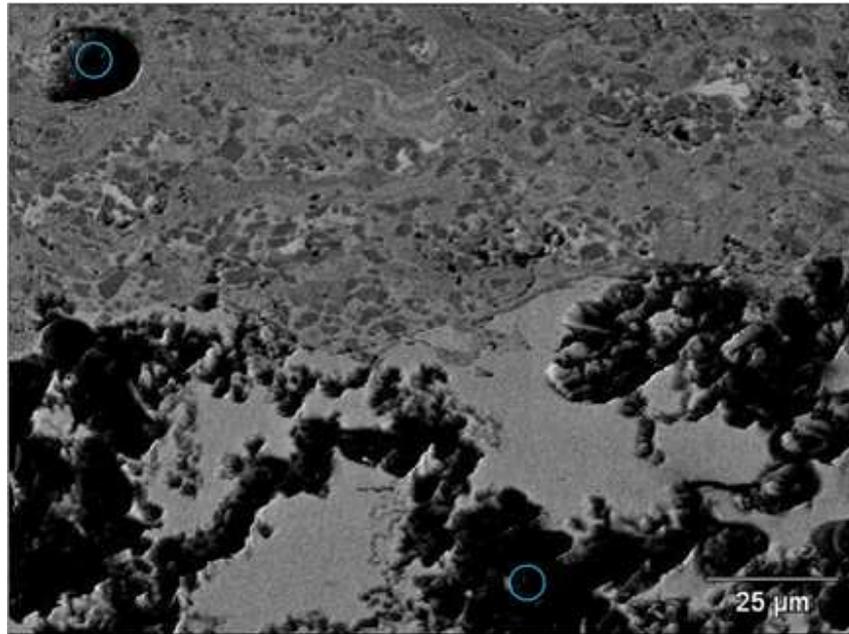


Figura 4.58.- Fotomicrografía MEB de la sección transversal corroída de los recubrimientos tratados a 600°C y el análisis elemental practicado en los círculos indicados en la fotomicrografía.

Las características morfológicas de la sección transversal del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C y corroído se presentan en la Figura 4.59, en donde se observa un comportamiento similar al del recubrimiento tratado a 600°C, con una distancia de ataque desde la superficie igual a 250μm.

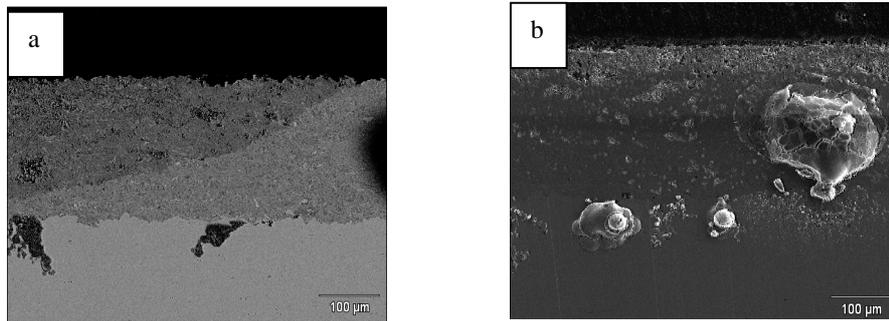


Figura 4.59.- (a)Fotomicrografías MEB, en modo de electrones retrodispersados, del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C y corroído (espesor de 300µm); (b) detalle del daño en la intercara metal-recubrimiento; (c) ataque del recubrimiento cercano superficie; detalle de la fotomicrografía (c).

La Figura 4.60, presenta las fotomicrografías del recubrimientos de CrNiC tratado a 900°C. Tal como se puede observar, la penetración de la solución electrolítica tuvo lugar a una distancia aproximada de 100µm, por lo que se redujo un 60% el daño presentado durante el proceso corrosivo.

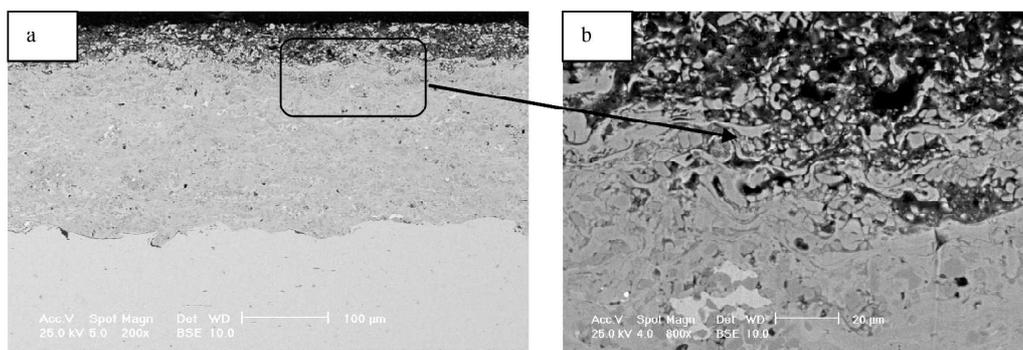


Figura 4.60.- (a) Fotomicrografía de la sección transversal indicando el daño al recubrimiento tratado térmicamente a 900°C y corroído (espesor de 300µm); (b) detalle del ataque por el medio corrosivo en la superficie del recubrimiento.

Asimismo, se determinó el perfil de los elementos presentes (Figura 4.61) y se corroboró que, a esta temperatura, no ocurre la formación de las dos zonas de ataque como en los casos anteriores, indicando que el paso de la solución agresiva ha sido impedido debido a los cambios microestructurales que tiene lugar a esta temperatura. La penetración del ataque corrosivo fue de aproximadamente de 100 μm desde la superficie del recubrimiento. También, se observa que la microestructura del recubrimiento es mucho más densa. Según la composición indicada por el círculo de la gráfica, se observa una disminución tanto del % Cr, como el % del Ni debido a su disolución en presencia de la solución corrosiva.

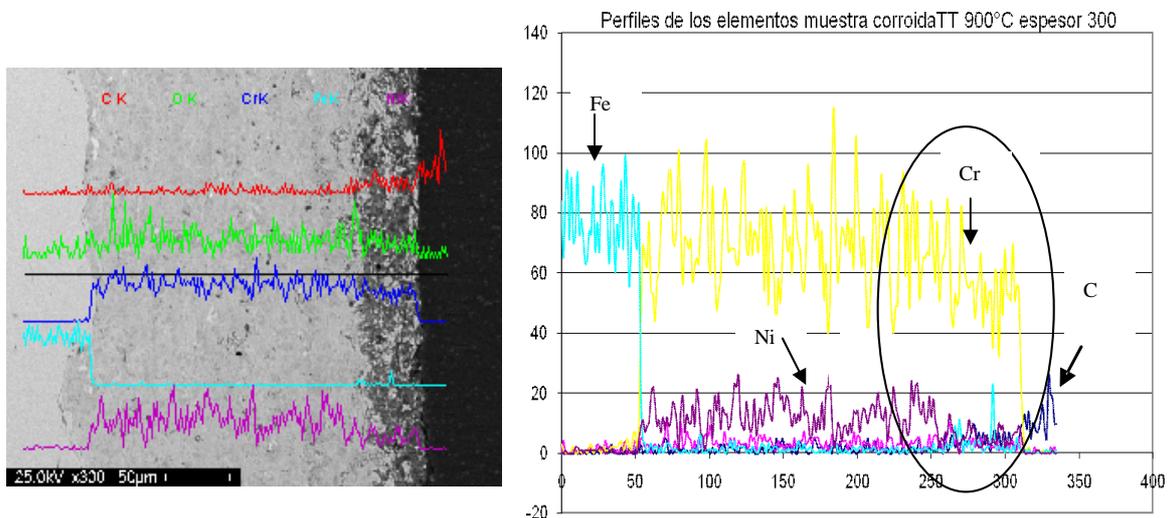


Figura 4.61.- Perfiles de los elementos presentes en la sección transversal del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C y corroido (espesor de 300 μm).

4.8.2. Caracterización morfológica de la sección transversal de las muestras corroídas del recubrimiento CrNi9,5% con un espesor de 450 μ m

A continuación se presentan las fotomicrografías correspondientes a la morfología de los recubrimientos tratados a las temperaturas de 600°C, 800°C y 900°C corroídos, cuyo espesor ha sido de 450 μ m. La morfología de los recubrimientos sin tratamiento es parecida a la presentada anteriormente para los recubrimientos cuyo espesor es de 300 μ m.

Sin embargo, es interesante observar a partir de la Figura 4.62 a 4.64 que corresponde al recubrimiento tratado a 600°C, 800°C y 900°C, respectivamente, que no existe la formación de productos a la interfase, lo que corrobora la efectividad que tiene el incremento del espesor del recubrimiento desde 300 μ m a 450 μ m sobre la resistencia a la penetración del líquido corrosivo.

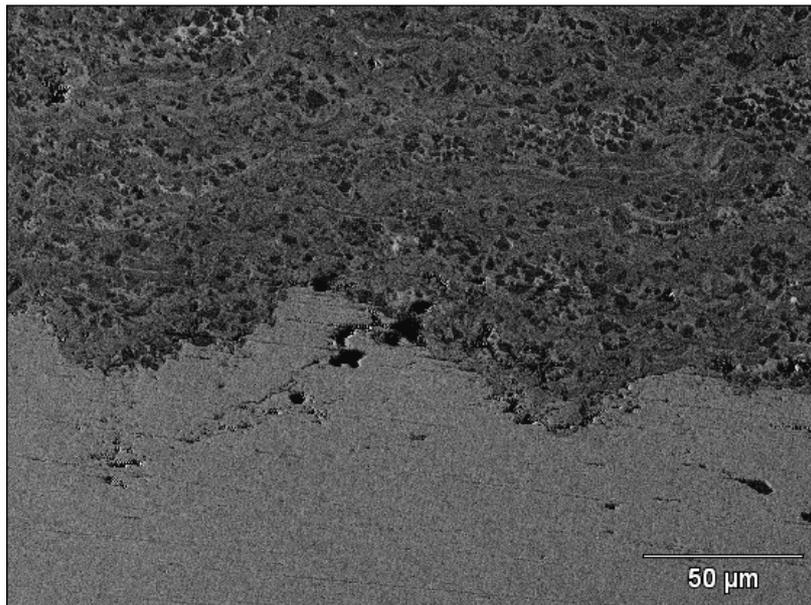
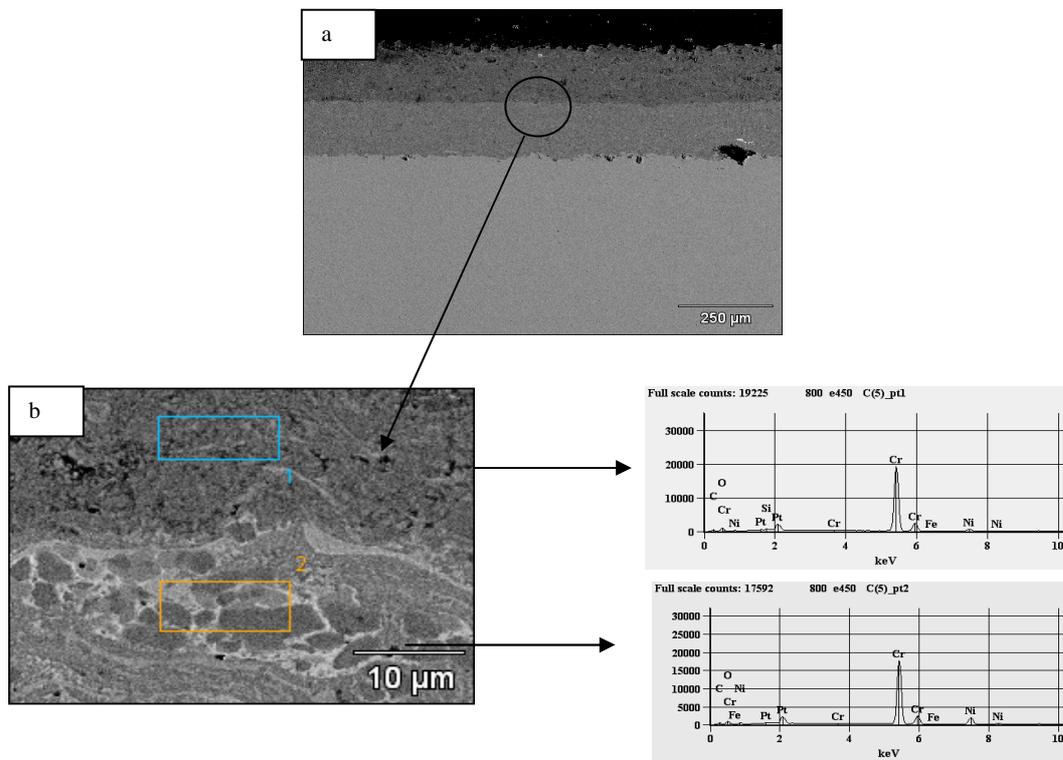


Figura 4.62.- Fotomicrografías MEB de la intercara recubrimiento-substrato correspondiente a la sección transversal del recubrimiento tratado térmicamente a 600°C (espesor de 450 μ m) y corroído (modo electrones retrodispersados).

La Figura 4.63 presenta la fotomicrografía del ataque corrosivo del recubrimiento tratado térmicamente a 800°C con un espesor de 450µm. Al igual que en el caso del recubrimiento tratado térmicamente a 600°C, se puede observar que la penetración de la solución electrolítica llega a aproximadamente 160µm desde la superficie.

Los resultados de los análisis EDX practicados en las dos zonas: zona 1 –corroída y zona 2- sin corroer, indican una disminución del Ni desde el % inicial de aproximadamente 19% a 5%.



	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Fe-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>800 e450 C(5)_pt1</i>	1.52	92.38	0.32	5.78
<i>800 e450 C(5)_pt2</i>		80.22	0.60	19.18

Figura 4.63.- (a) Fotomicrografía de la sección transversal de la muestra tratada a 800°C y 450µm de espesor, (b) detalle de la intercara que se formó con los EDX de las respectivas zonas.

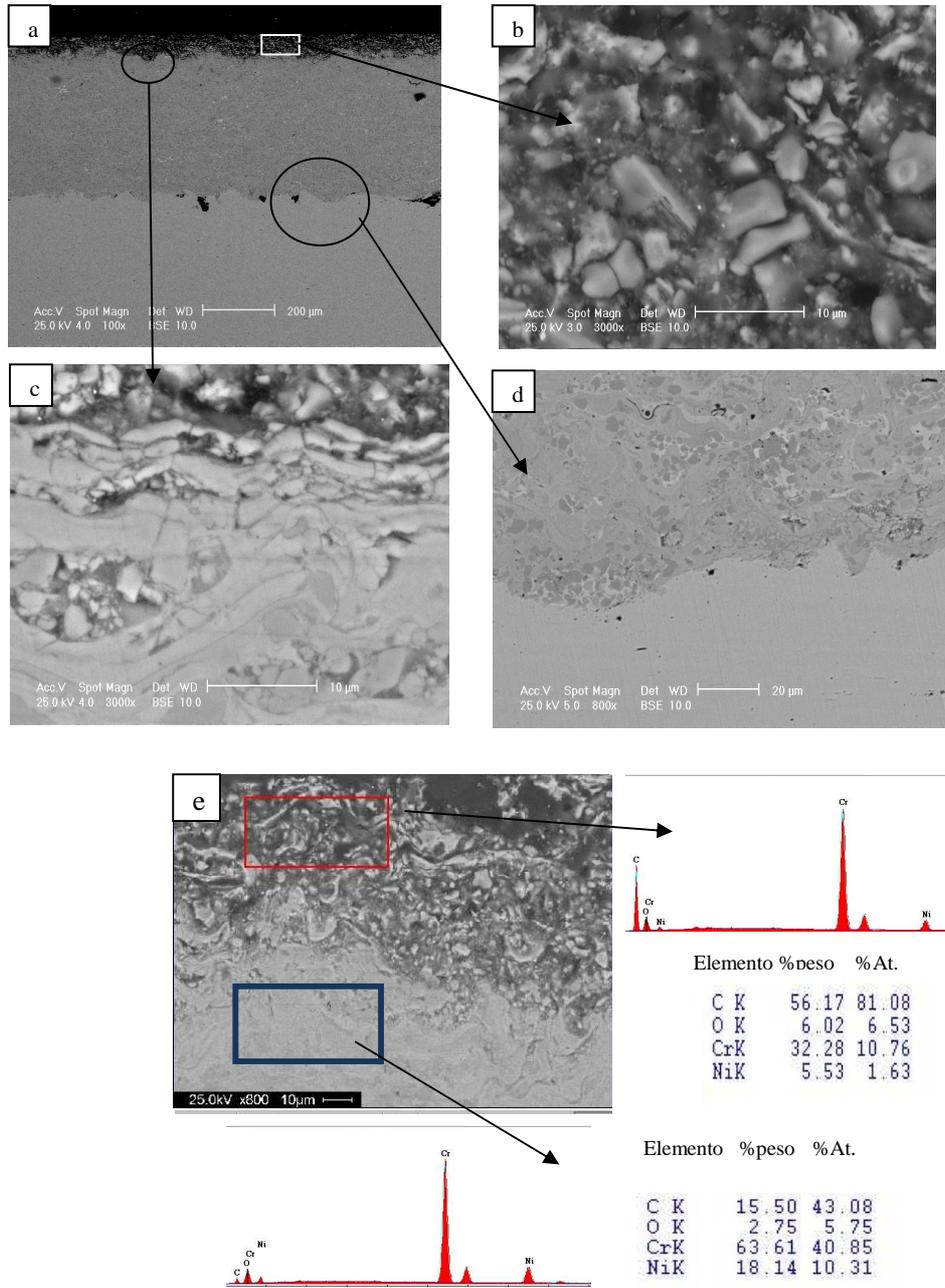


Figura 4.64.- (a) Sección transversal de muestras corroídas de CrNi9,5% tratada térmicamente a 900°C y corroída (espesor de 450µm); (b) detalle del daño en la superficie, (c) detalle de las dos zonas; (d) detalle de la intercara recubrimiento-acero; (e) análisis por EDX de las dos zonas indicadas en (e) .

En la a Figura 4.64 b se resaltan claramente la presencia de los carburos que fueron dejados libres, una vez disuelta la matriz de CrNi. Se pueden observar que estos carburos tienen en algunos casos tamaños mayores de 7 μm , como consecuencia al proceso del crecimiento que tuvo lugar con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico.

En la Figura 4.65 se presentan los perfiles de Ni y Cr a través del espesor del recubrimiento, indicando la disminución de ambos elementos a una distancia de aproximadamente de 50 μm a partir de la superficie del recubrimiento.

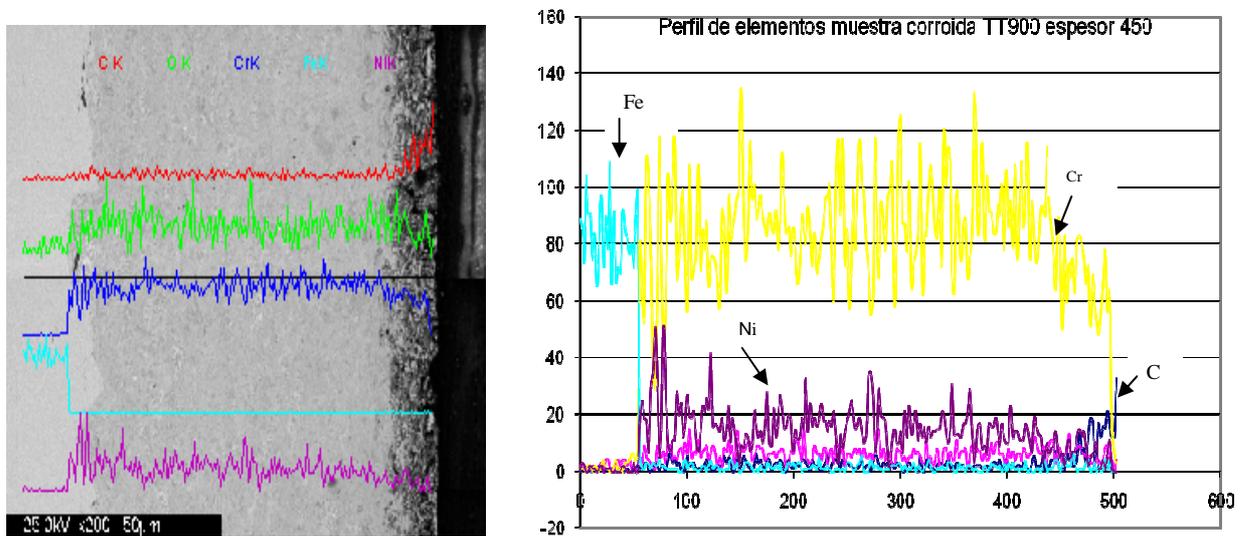


Figura 4.65.- Perfil de los elementos de la sección transversal corroída del recubrimiento tratado térmicamente a 900°C (espesor de 450 μm).

4.9. Comportamiento del recubrimiento ante el desgaste deslizante en seco de los recubrimientos de CrNi 9,5%C

La Figura 4.66 corresponde a las curvas que presentan la variación del coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento durante el ensayo bola sobre disco llevado a cabo para los recubrimientos con y sin tratamiento térmico.

De la figura se puede observar un aumento brusco del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento al comienzo de cada curva debido al fenómeno de “running in” que tiene lugar entre la bola de alúmina y la superficie del recubrimiento, al comienzo del ensayo.

También se nota que, en general, todas las curvas presentan grandes fluctuaciones, indicando un desprendimiento de partículas de carburo durante el ensayo y el subsecuente atrapamiento de estos *debris* como partículas de tercer cuerpo en el contacto hasta su eliminación, después del cual el proceso de formación y atrapamiento se vuelve a repetir.

Al final del ensayo, todas las muestras presentan un coeficiente de desgaste muy similar cuyo valor aproximado varía entre 0,74 a 0,78.

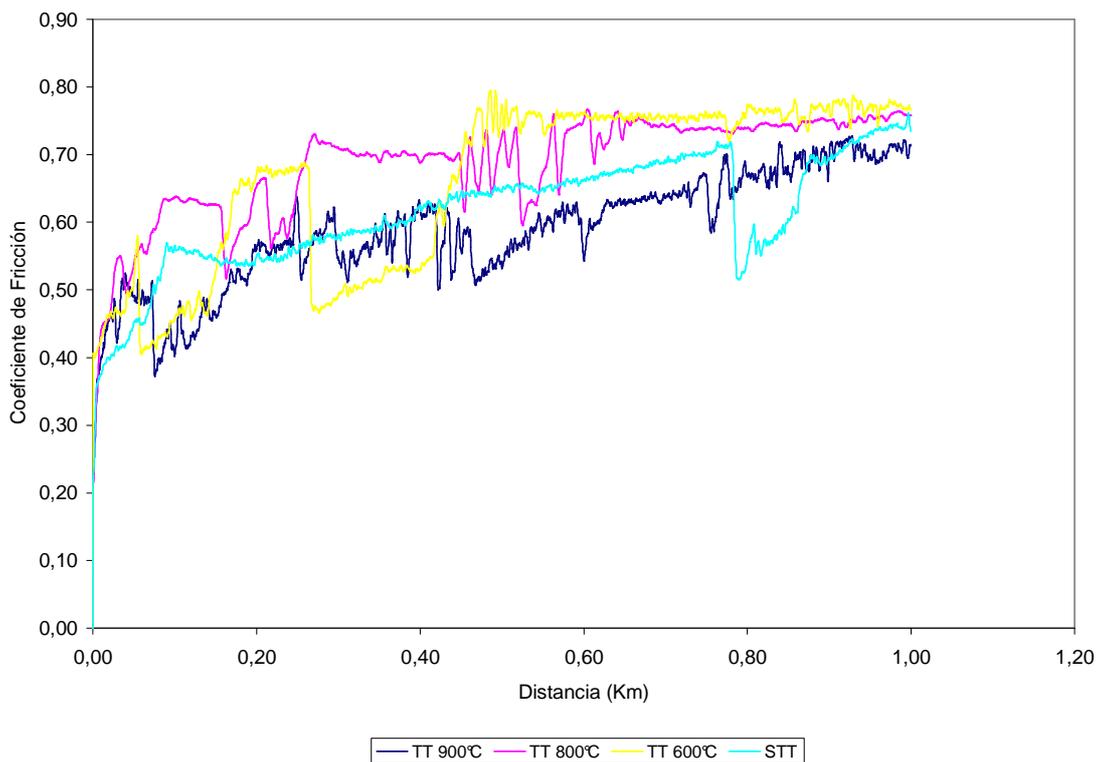


Figura 4.66.- Variación de los coeficientes de fricción del recubrimiento de CrNi 9,5%C (espesor de 450µm) sometido a varias temperaturas de tratamiento térmico en función de la distancia de deslizamiento.

Los perfiles en 3D de las huellas de desgaste obtenidas mediante la perfilometría óptica se presentan en las Figuras 4.67

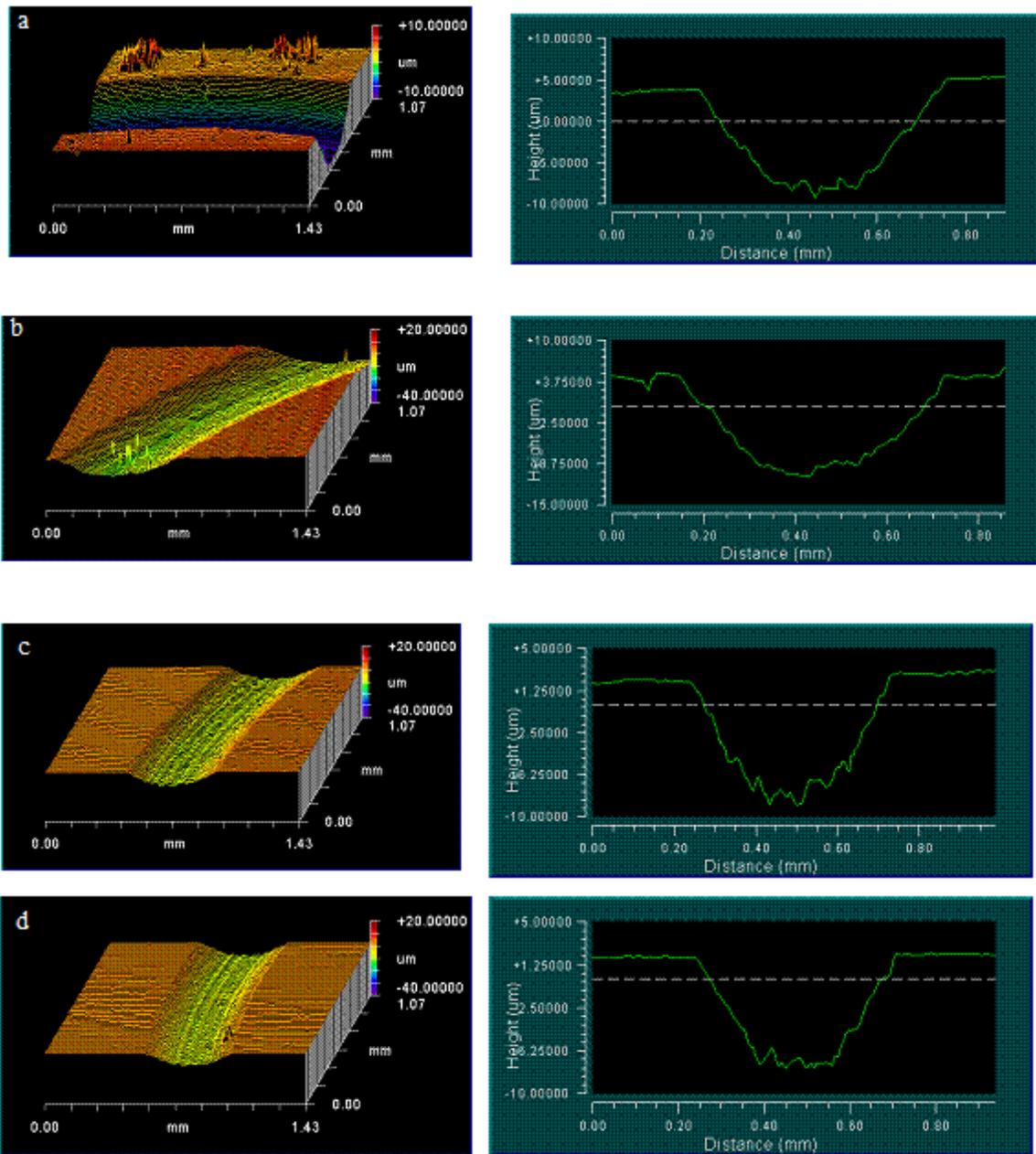


Figura 4.67.- Topografía y perfiles de las huellas de desgaste del recubrimiento de CrNi9,5%C (450 μ m) para las siguientes condiciones: (a) muestra sin tratamiento; (b) tratada 600°C; (c) tratada a 800°C; (d) tratada a 900°C.

Después de realizar la evaluación de los recubrimientos con el perfilómetro, se procedió a calcular el volumen desgastado y la constante de desgaste para todas las condiciones bajo estudio (Tabla 4.6).

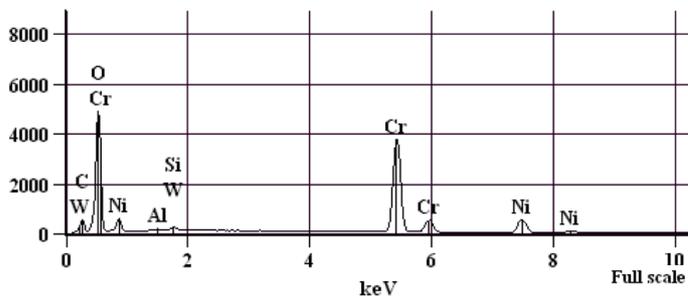
El resultado del análisis EDX de los *debris* se presenta en la Figura 4.68 y Tabla 4.7

Tabla 4.6.- Valores del volumen de desgaste y de las constante de desgaste para recubrimientos de CrNi9,5%C. (Contraparte – bola de Al₂O₃ de 6mm diámetro).

Temperatura de los Tratamientos Térmicos	Volumen Desgastado (mm)³	Constante de desgaste, k, (mm)³/N.m
25°C	0,034±0,0068	6,8 x 10 ⁻⁶ ±1,2 x 10 ⁻⁶
600°C	0,042±0,0035	8,5 x 10 ⁻⁶ ±4,2 x 10 ⁻⁶
800°C	0,026±0,0012	5,2 x 10 ⁻⁶ ±1,1 x 10 ⁻⁶
900°C	0,027±0,0014	5,4 x 10 ⁻⁶ ±1,9 x 10 ⁻⁶

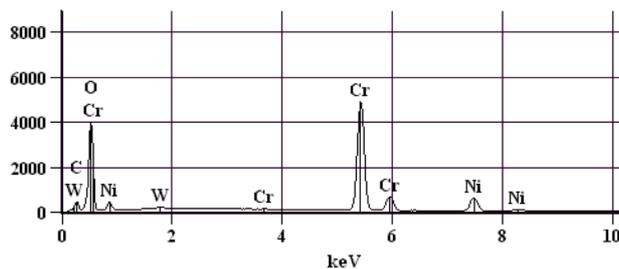
Full scale counts: 4888

S TT 450d(5)_pt1

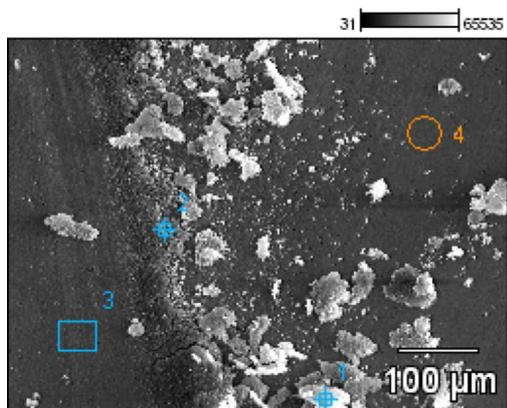


Full scale counts: 4882

S TT 450d(5)_pt2

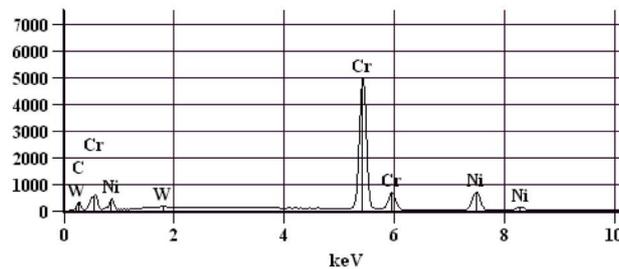


S TT 450d(5)



Full scale counts: 4991

S TT 450d(5)_pt4



Full scale counts: 4991

S TT 450d(5)_pt4

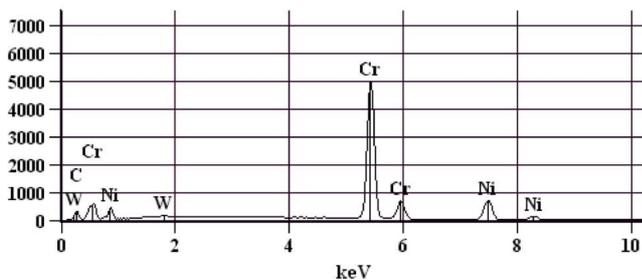


Figura 4.68.- (a) Fotomicrografía MEB de la huella de desgaste del recubrimiento sin tratamiento térmico, indicando las características morfológicas de los “debris”; (b) EDX análisis de los varios puntos indicados en (a).

Tabla 4.7.- Resultados de los análisis EDX realizados en los puntos indicados en la Figura 4.69.

Net Counts					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	1058	886	55453	8911	763
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			71571	9983	644
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			75104	12404	543
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			73716	11534	686

Weight %					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	1.94	1.17	70.33	21.97	4.59
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			75.86	20.87	3.27
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			73.51	23.93	2.56
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			73.95	22.75	3.30

Weight % Error (+/- 1 Sigma)					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	+/-0.08	+/-0.09	+/-0.36	+/-0.26	+/-0.34
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			+/-0.36	+/-0.24	+/-0.31
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			+/-0.34	+/-0.24	+/-0.27
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			+/-0.34	+/-0.24	+/-0.29

Normalized Wt. %					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	1.94	1.17	70.33	21.97	4.59
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			75.86	20.87	3.27
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			73.51	23.93	2.56
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			73.95	22.75	3.30

Norm. Wt. % Error (+/- 1 Sigma)					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	+/-0.08	+/-0.09	+/-0.36	+/-0.26	+/-0.34
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			+/-0.36	+/-0.24	+/-0.31
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			+/-0.34	+/-0.24	+/-0.27
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			+/-0.34	+/-0.24	+/-0.29

Atom %					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	3.85	2.23	72.52	20.06	1.34
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			79.63	19.40	0.97
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			77.04	22.20	0.76
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			77.81	21.20	0.98

Atom % Error (1/- 1 Sigma)					
	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ni-K</i>	<i>W-L</i>
<i>S TT 450d(5)_pt1</i>	+/-0.17	+/-0.17	+/-0.37	+/-0.24	+/-0.10
<i>S TT 450d(5)_pt2</i>			+/-0.37	+/-0.22	+/-0.09
<i>S TT 450d(5)_pt3</i>			+/-0.35	+/-0.22	+/-0.08
<i>S TT 450d(5)_pt4</i>			+/-0.36	+/-0.22	+/-0.09

5.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. Discusión de Resultados

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos a partir de los ensayos potenciodinámicos en solución acuosa aireada de NaCl y de los ensayos de desgaste deslizante en seco de los recubrimientos de CrNi-9,5%C depositados sobre el acero SAE 1010.

Uno de los principales aspectos evaluados en este trabajo ha sido la evolución estructural y microestructural de los recubrimientos con la temperatura del postratamiento térmico la cual, en general, tiene una influencia considerable en la respuesta de estos sistemas ante las dos formas de degradación mencionadas.

5.1.- Discusión de los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural y microestructural

Tal y como se presentó en el Capítulo de los Resultados Experimentales, se determinó que la diferencia del espesor del recubrimiento no influye sobre los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural y microestructural de los recubrimientos. Las fases mayormente identificadas fueron los carburos Cr_3C_2 , en una matriz de NiCr.

La Figura 5.1 presenta un resumen de la evolución de estas fases con la temperatura del tratamiento térmico, para las muestras cuyo espesor es de $450\mu\text{m}$. Se puede observar que en el caso de los recubrimientos en la condición “como depositada” existe la presencia de un pico ensanchado a un ángulo de difracción 2θ igual a 43° , que indica la existencia de una fase amorfa. La gran disolución de los carburos presentes en la mezcla de polvos NiCr – Cr_3C_2 durante el proceso de deposición y las altas temperaturas del proceso producen la sobresaturación de la matriz de NiCr con Cr y C. Este fenómeno es responsable del aspecto característico del pico ensanchado de NiCr a bajos ángulos de difracción, que se nota en el difractograma correspondiente. Esta fase amorfa se encuentran dentro de la matriz sobresaturada junto a las fases nanocristalinas y microcristalinas, tal como ha sido reportada por Matthews *et al.* (2009), quienes indicaron la importancia de los parámetros de deposición sobre la microestructura de los

recubrimientos. Sin embargo, a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, se puede observar que ocurre la recrystalización de la matriz, que se traduce en la aparición de picos bien definidos acompañados de un aumento de su intensidad. También, se percibe un aumento en la intensidad de los picos de carburos de cromo, como consecuencia del proceso de formación de nuevos carburos, que nuclean y precipitan a partir del Cr y C, elementos existentes en exceso en la solución metaestable de NiCr.

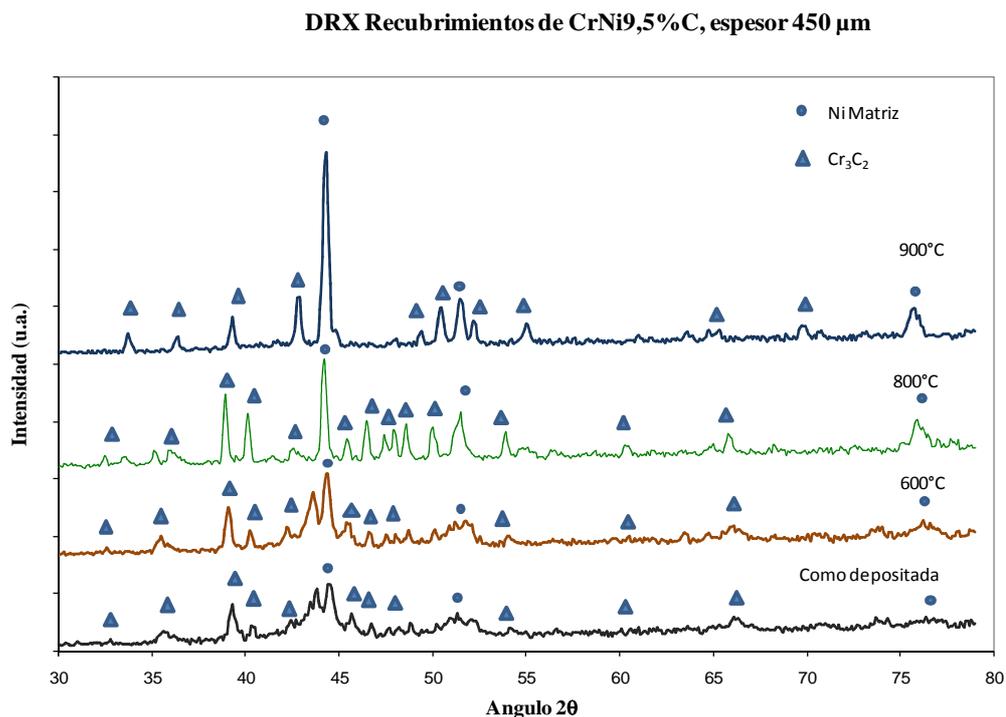


Figura 5.1-Difractogramas del recubrimiento de CrNi9,5C (espesor 450 μm) obtenidos a varias temperaturas de tratamiento térmico.

Resultados similares se obtuvieron en el caso de los estudios realizados por Otsubo *et al.* (2000), quienes investigaron la deposición del “cermet” de Cr_3C_2 -NiCr sobre un acero de bajo contenido de carbono, utilizando un proceso de plasma de alta potencia (200 kW HPS) y un proceso HVOF, seguido de un tratamiento térmico al vacío. En ambos procesos utilizados para la deposición del recubrimiento, los autores han reportado la obtención de una fase amorfa y sobresaturada de níquel, que se nota alrededor de un ángulo de difracción 2θ igual a 43° . Es evidente a partir de la Figura 5.1, que estos cambios también deberían ser observados en el estudio microestructural realizado mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) empleando el modo de imágenes de electrones

retrodispersados.

La Figura 5.2 presenta las fotomicrografías obtenidas mediante MEB evidenciando este cambio microestructural, el cual tiene lugar a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Según se puede observar, la microestructura correspondiente al recubrimiento en la condición “como depositado” indica la presencia de una amplia variación en la escala de grises debido al marcado cambio en la composición de la matriz, como consecuencia del proceso de disolución de los carburos existentes en el polvo inicial que ha sido termorrociado. Se puede señalar que los carburos de mayor tamaño se encuentran en el centro de los “splats” más grandes, y esta morfología concuerda con la encontrada por Guilemany *et al.* (2002), Matthews *et al.* (2003) y Tao *et al.* (2009). La microestructura presenta una baja porosidad, alrededor de 1-2%, con lamelas bien adheridas entre si. También, se observan pequeñas grietas entre lamelas, que pudieran asociarse a los esfuerzos residuales producidos durante el proceso de deposición del recubrimiento y su posterior solidificación, encontrándose que a medida que el espesor aumenta, el número de estas grietas es mayor.

Al calentarse el recubrimiento en argón a la temperatura de 600°C, se observa que el contraste que existía en la fotomicrografía correspondiente a la microestructura del recubrimiento en la condición “como depositado” ha disminuido considerablemente. Al aumentar aun más la temperatura de tratamiento a 800°C, se nota la aparición de pequeños precipitados, que nuclean y crecen en las zonas en donde existió la mayor disolución de los carburos, es decir, en la zona de mayor sobresaturación en Cr y C.

Por lo tanto, la variación en el grado de disolución inicial de los carburos que tuvo lugar durante el proceso de deposición, producirá la precipitación de nuevos carburos, cuya morfología y tamaño variará con la temperatura del tratamiento térmico. De la fotomicrografía presentada en la Figura 5.2, correspondiente a la temperatura de 800°C, se nota una región en donde se observa esta precipitación y en donde los carburos de tamaño más pequeño se presentan como “aglomerados”. A medida que la temperatura aumenta, tal como se observa en la microestructura presentada en la misma figura que corresponde al recubrimiento tratado a 900°C, se nota un engrosamiento de estos precipitados y, en algunos casos, su coalescencia. También, se observa la presencia de la matriz de Ni,

indicada por la fase de contraste más claro que bordea los carburos. La recrystalización de la matriz se evidencia entonces, tanto por el cambio en el contraste de esta fase observada en la fotomicrografía obtenida en modo de electrones retrodispersados como por la disminución en la distancia interplanar (d) del pico de Ni (Fig.5.1), debido a la reducción del Cr y C en su composición.

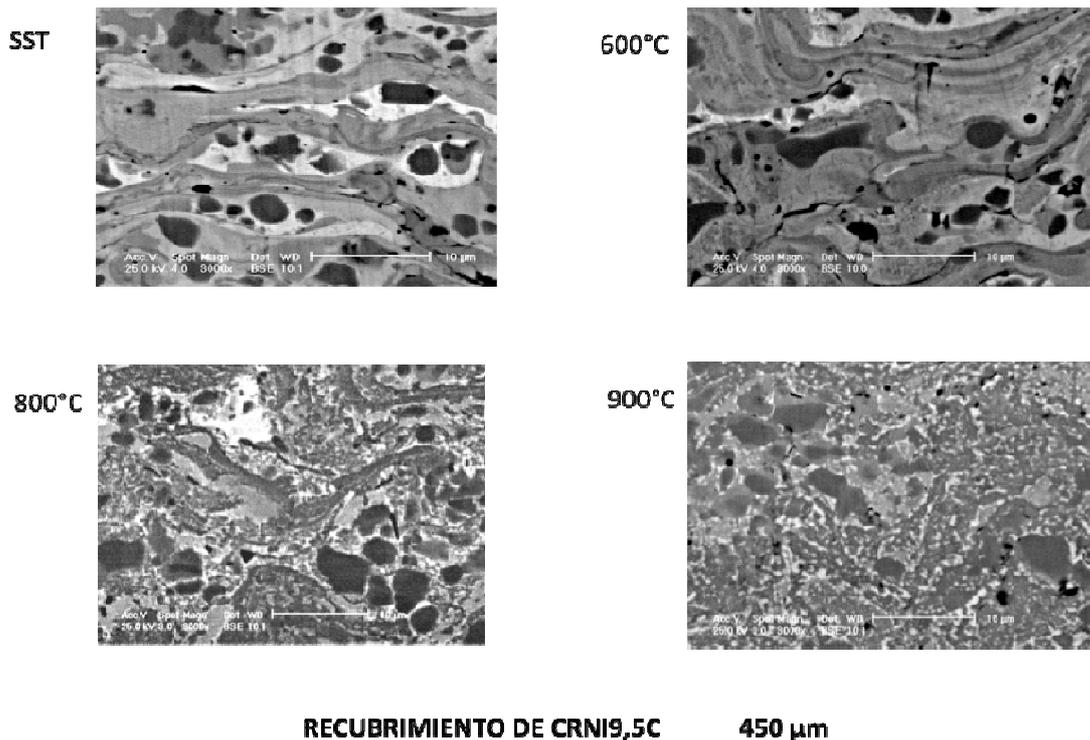


Figura 5.2.-Evolución de la microestructura del recubrimiento de CrNi9,5C con la temperatura del tratamiento térmico.

El cambio microestructural con la temperatura ha sido ampliamente estudiado [He y Lavernia 2001]. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura, el tratamiento térmico posterior o el calentamiento en condiciones de servicio se ha realizado siempre en atmósfera oxidante y en consecuencia han sido reportados cambios estructurales en los carburos desde Cr_3C_2 hasta $Cr_{23}C_6$. En el presente estudio, estos cambios microestructurales no han sido observados hasta la temperatura de 900°C, como consecuencia del ambiente en el cual se llevó a cabo el tratamiento térmico

Por otro lado, en el caso del tratamiento térmico realizado a la temperatura de 1100°C con el fin de estudiar el fenómeno de difusión, se observó una fuerte estratificación, con la presencia del Fe en la capa inferior tal como se indica en el perfil realizado mediante el análisis cuantitativo empleando EMPA a través de la sección transversal de este recubrimiento y que se presenta en la Figura 5.3.

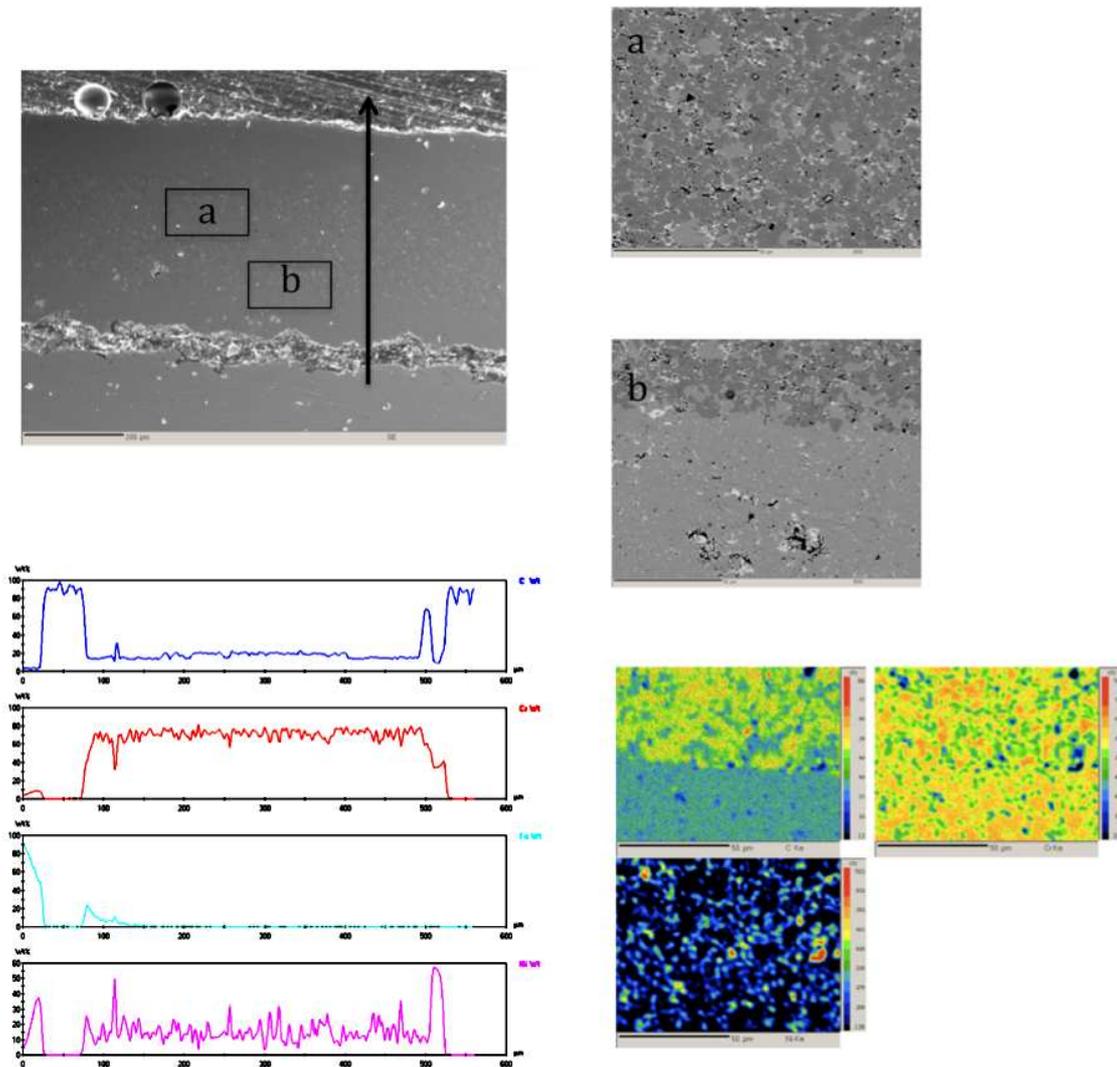


Figura 5.3- Microestructura del recubrimiento de CrNi9,5C tratado térmicamente a 1100°C. Se presenta detalle de la microestructura correspondiente a las zonas a y b, el perfil de concentración de elementos a través del recubrimiento y los mapas de concentración del Fe, C y Cr en la región inferior del recubrimiento.

Se debe mencionar, que a esta temperatura Schwarz *et al.* (2002), estudiaron el efecto de una capa intermedia de carburo de cromo como barrera en la difusión del Fe desde el sustrato hacia la superficie, así como, en la difusión del carbono desde la fase gaseosa hacia el sustrato durante la deposición del diamante mediante la técnica de CVD. Estos investigadores también reportaron que, como consecuencia de la alta solubilidad del Fe en el carburo de cromo, se llegó a una concentración de alrededor de 12%Fe en esta zona a la temperatura de 1100°C.

En este sentido, los resultados del presente trabajo evidencian que la máxima concentración de Fe que difundió desde el sustrato de acero hacia la capa inferior del recubrimiento estratificado fue aproximadamente de 20%, tal como se observa en el perfil presentado en la Figura 5.3. Sin embargo, se puede notar que a partir de 40µm desde la zona inferior que bordea la brecha, la concentración de Fe disminuye desde 20% a una concentración aproximadamente de 1-2% Fe en la superficie del recubrimiento, corroborando así el efecto de barrera que tienen los carburos de cromo en la difusión del Fe hacia la misma. Además, se podría asumir que bajo estas condiciones en esta zona, posiblemente, ocurra la formación de una nueva fase correspondiente al sistema Cr-Fe-Ni-C con alto contenido de Cr y C. Sin embargo, en el presente estudio, debido a las limitaciones correspondiente a las técnicas empleadas, no se pudo determinar si algunas de las posibles fases de este sistema están presentes en esta zona, necesitándose entonces realizar en el futuro estudios de microscopía electrónica de transmisión o mediante el desbaste y el análisis progresivo subsecuente de las capas del recubrimiento mediante la técnica de rayos X desde la superficie hasta la parte inferior del recubrimiento.

Otra característica que debe ser mencionada en relación a la microestructura correspondiente al recubrimiento tratado a 1100°C, presentada en la Figura 5.3, es la ausencia del níquel en la zona inferior del recubrimiento, cercano a la brecha producida entre el recubrimiento y el sustrato. Tal como se puede observar, el níquel correspondiente a esta zona ha difundido en su mayor proporción hacia el sustrato de acero.

Es interesante notar, a partir de la caracterización microestructural de los recubrimientos tratados a 1100°C y presentados en la sección de Resultados, que la existencia de la brecha se observa solamente en el caso de los recubrimientos cuyo espesor

es de 450 μm , ya que esta separación no se produjo para el recubrimiento de menor espesor. Se piensa que este comportamiento se debe esencialmente a la naturaleza y el valor de los esfuerzos residuales.

Es bien conocido que los esfuerzos residuales de los recubrimientos tienen influencia considerable sobre la respuesta del sistema recubierto en condiciones de desgaste, corrosión y fatiga. Estos esfuerzos han sido clasificados en la literatura especializada en tres categorías [Pina *et al.* 2003, Godoy *et al.* 2002]. Los primeros son los esfuerzos intrínsecos o de enfriamiento primario, denominados esfuerzos de temple, los cuales son siempre de tensión y están asociados al rápido enfriamiento de las partículas que impactan desde la temperatura de fusión a la temperatura alcanzada por el sustrato. El segundo tipo de esfuerzos residuales, conocido como esfuerzos térmicos, se originan a partir del enfriamiento secundario desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente. En este caso, el signo de los esfuerzos residuales térmicos estará asociado a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato. Por último, están los esfuerzos residuales de impacto que prevalecerán siempre y cuando la velocidad de impacto es grande y registrarán el signo de los esfuerzos residuales en la superficie

Una de las mayores preocupaciones en relación a los procesos de termorrociado empleando el método de plasma es la naturaleza de los esfuerzos residuales de tracción, que se desarrollan a medida que las partículas del polvo a rociar se depositan sobre el sustrato, ya que la velocidad de impacto es baja y el coeficiente de dilatación del sustrato es mayor que la del recubrimiento [Guilemany *et al.* 2002].

Estos esfuerzos residuales aumentan a medida que el espesor del recubrimiento incrementa, fenómeno aún más crítico en el caso de los recubrimientos tipo “cermet” depositados sobre sustratos metálicos, pudiendo en algunos casos comprometer la estabilidad mecánica del sistema recubierto debido a la pérdida del recubrimiento como consecuencia de su desprendimiento. Por lo tanto, los esfuerzos residuales de tracción del recubrimiento se compensan con los esfuerzos de compresión en el sustrato. Cuando ocurre el calentamiento a la temperatura de 1100°C, los esfuerzos residuales de tensión, que se producen durante el proceso de deposición del recubrimiento, se alivian. Asimismo, se piensa que a esta temperatura existe el predominio de los nuevos esfuerzos térmicos

creados, debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del sustrato y el recubrimiento, estos esfuerzos de compresión se suman a los existentes en el sustrato (valores mayores para un recubrimiento cuyo espesor es mayor), los cuales también pudieron ser aliviados, produciendo la creación de esta brecha.

En el contexto del análisis de los resultados de la caracterización microestructural es necesario discutir los resultados obtenidos a partir de los ensayos de dureza Vickers que se realizaron sobre las muestras recubiertas cuyo espesor es de $450\mu\text{m}$ tratadas y sin tratar térmicamente. A partir de los resultados obtenidos (Tabla 4.1.3 en el capítulo de resultados) y presentados en la Figura 5.4 se observa que, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico ocurre una disminución de la dureza, la cual llega a ser 25% menor para la temperatura de tratamiento de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ en comparación al valor de dureza inicial. Es interesante señalar que los valores de la dureza Vickers, para una carga de $2,94\text{ N}$, en el recubrimiento en la condición “como depositado” es de $13,93 \pm 0,79\text{ GPa}$, el cual es algo superior a los valores encontrados en la literatura para estos tipos de recubrimientos, empleando la misma carga de indentación.

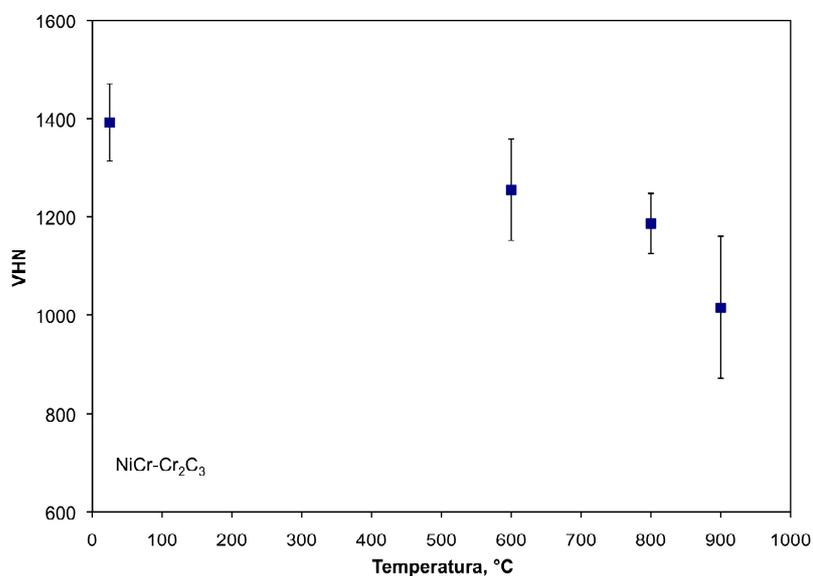


Figura 5.4.- Variación de la dureza Vickers del recubrimiento de $\text{CrNi}_{9,5}\text{C}$ en función de la temperatura del tratamiento térmico.

El cambio de la dureza de estos recubrimientos con la temperatura del tratamiento térmico ha sido un tópico muy estudiado en la literatura, encontrándose resultados contradictorios. Sin embargo, es importante señalar que al analizar los resultados de estos estudios los mismos dependen, entre otros, de parámetros tales como el ambiente en el cual se lleva a cabo el tratamiento térmico, el tiempo del tratamiento y, además, el valor de la carga de indentación y el modo de aplicación al realizar la indentación.

Diversos autores [He *et al.* 2001, Fukuda y Kumon. 1995], realizaron tratamientos térmicos en aire a diversas temperaturas para recubrimientos convencionales y nanoestructurados depositados mediante HVOF y encontraron un aumento leve de la dureza para el mismo aumento de temperatura en el caso de los recubrimientos convencionales, mientras que para los recubrimientos nanoestructurados el aumento fue apreciable pasando desde un valor de 1020 hasta 1240 HV₃₀₀ y atribuido a la misma naturaleza de los materiales nanoestructurados y a la presencia de una gran cantidad de Cr₂O₃ formado a la temperatura del tratamiento térmico.

En el caso de los resultados presentados por Otsubo *et al.* (2000), para recubrimientos, tratados térmicamente al vacío, con estructura similar a la obtenida en el presente estudio, se determinó un aumento leve de la dureza hasta temperaturas de 800°C, aumento que fue atribuido a la descomposición de la fase amorfa y a la precipitación de los carburos de cromo en la solución de níquel. No obstante, cuando la temperatura del tratamiento aumentó a una temperatura superior a 800°C, los autores observaron una disminución de la dureza como consecuencia del engrosamiento de los carburos, proceso que ocurre rápidamente a altas temperaturas debido a la gran fuerza motriz existente proveniente de la diferencia de composición.

Por otro lado, un comportamiento similar al obtenido en el presente trabajo fue presentado por Matthews *et al.* (2003), quienes registraron una disminución de la dureza con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, en los primeros tiempos de tratamiento (hasta 2-3 días, aproximadamente). Esta disminución fue atribuida a los fenómenos de recuperación, recristalización y crecimiento de los precipitados, que ocurren rápidamente, contribuyendo así a la reducción de la densidad de dislocaciones, aumentando el tamaño de grano y aliviando cualquier esfuerzo residual existente dentro del “splat”,

proceso que implica una reducción en el mecanismo de endurecimiento de la matriz con el aumento de la temperatura del tratamiento.

Tal como se observó en las fotomicrografías que presentan la evolución microestructural en función de la temperatura del tratamiento (Fig.5.2), los carburos precipitan y crecen como aglomerados independientes y, por ende, actuarán como partículas duras adicionales, sin tener influencia considerable en el aumento de la dureza para tiempos de tratamiento cortos. Según Matthews *et al.* (2004), el aumento de dureza ocurrirá para tiempos mayores de tratamiento y este aumento ocurrirá en el momento que los carburos de cromo crezcan y lleguen a interactuar.

5.2.- Discusión de resultados obtenidos mediante los ensayos potenciodinámicos

El desempeño frente a la corrosión de estos recubrimientos es otro de los temas de fundamental importancia en la presente investigación. Tal y como se analizará a continuación, la respuesta de estos recubrimientos indican una significativa dependencia del espesor del recubrimiento, así como de la microestructura desarrollada en función de la temperatura durante los tratamientos térmicos.

Los resultados mostrados en la Figura 4.1.44. y la Tabla 4.1.4, en el Capítulo V, corresponden a los resultados de los ensayos potenciodinámicos en una solución aireada de NaCl, llevados a cabo para determinar tanto la respuesta de los sistemas recubiertos con un recubrimiento de Cr_2C_3 - de 300 μm de espesor, así como el efecto que tiene el tratamiento térmico posterior sobre esta respuesta. La Figura 4.1.45 y la Tabla 4.1.5 presentan los resultados a partir de experimentos similares cuando se ensayaron recubrimientos de 450 μm de espesor.

Las curvas de polarización presentadas en la Figura 4.1.44 corresponden a los recubrimientos de CrNi9,5%C con espesores de 300 μm en condiciones de cómo depositado y tratados térmicamente. Tal como se mencionó en el capítulo de Resultados, las curvas presentan tres zonas bien definidas. La primera zona indica que la densidad de corriente aumenta lentamente a medida que incrementa el potencial que corresponde a una zona de pseudo-pasivación.

Este comportamiento se podría atribuir a la formación de una capa de óxido-hidróxido correspondiente a la reacción del níquel-cromo con el medio electrolítico, así como a la deposición de los productos de corrosión como consecuencia del proceso de disolución de la matriz. Este proceso de deposición de los productos sobre el Ni contribuye a inhibir así momentáneamente su disolución [Monticelli *et al.* 2004]. Este comportamiento ha sido asociado al cambio de pendiente en la curva alrededor de potenciales entre 0 y 50 mV. A partir de este intervalo comienzan los procesos de corrosión localizada y esta zona correspondería a la así llamada zona transpasiva, en donde tendría lugar la disolución de la capa de productos formada debido a la disolución preferencial del níquel. Es alrededor de estos potenciales donde ocurre la oxidación del Ni y este fenómeno se puede corroborar con lo observado en las fotomicrografías correspondientes a la corrosión superficial del recubrimiento (Figuras 4.50 al 4.53). Posteriormente, comienza la formación de una capa de óxido protector, posiblemente cromo (zona 3), que se podría considerar como una segunda capa pasiva, con una ligera caída en el valor de las densidades de corriente anódicas, fenómeno que ocurre alrededor de 400 y 500mV, pero solamente para los recubrimientos tratados térmicamente. Tal como se observa, a partir de potenciales de 1000mV, se presenta nuevamente un incremento en los valores de densidad de corriente, que se atribuye al hecho de que alrededor de estos potenciales ocurre probablemente la oxidación electroquímica del cromo. Los resultados obtenidos en el presente trabajo concuerdan con los reportados en la literatura por otros autores [Fedrizzi *et al.* 2004, Cho *et al.* 2006, Lee *et al.* 2000, Bolelli *et al.* 2008].

Los valores de los potenciales de corrosión determinados a partir de las curvas de polarización para el sistema recubierto con un recubrimiento de 300 μ m de espesor, E_{corr} , están muy cercanos para todas las condiciones, presentando valores alrededor de $-618 \pm 39,4$ mV. No obstante, la menor densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , ha sido determinada para los recubrimientos tratados térmicamente a 900°C presentando una disminución de la densidad de corriente de corrosión con respecto a los recubrimientos sin tratamiento térmico de aproximadamente 4,5 veces.

Por otra parte, las curvas de polarización correspondientes a los recubrimientos originales y tratados térmicamente con un espesor de 450 μ m presentan la misma forma que

la de los recubrimientos con espesores de 300 μm e igualmente se caracterizan por presentar tres zonas bien definidas. Sin embargo, en este caso las curvas correspondientes a los sistemas recubiertos y tratados a temperaturas de 800 y 900°C están desplazadas hacia potenciales más nobles. A estas temperaturas los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , son similares y son aproximadamente 170 mV mayores que los determinados en el caso de los recubrimientos ensayados en la condición original y tratados a la temperatura de 600°C. En cuanto a los valores correspondientes a la densidad de corrosión, i_{corr} , se encontraron que son similares pero casi un orden de magnitud menor para ambos casos

La Figura 5.5 resume los cambios de la morfología obtenida superficialmente una vez que ha tenido lugar el proceso corrosivo. A partir de las fotomicrografías presentadas se aprecia claramente que, en cada caso, el mecanismo principal de daño del recubrimiento ocurrió debido a un proceso de corrosión galvánica, como consecuencia de su carácter heterogéneo y de la existencia de una diferencia apreciable entre la naturaleza electroquímica de la matriz con respecto a los carburos, siendo estos últimos más nobles.

Esta diferencia está promoviendo, entonces, un proceso de disolución preferencial de la matriz rica en níquel que se encuentra alrededor de los carburos. Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, la extensión de este proceso ha sido influenciado en mayor o menor grado tanto por el espesor de los recubrimientos sometidos al ensayo potenciodinámico, así como por los cambios microestructurales que tuvieron lugar durante el tratamiento térmico.

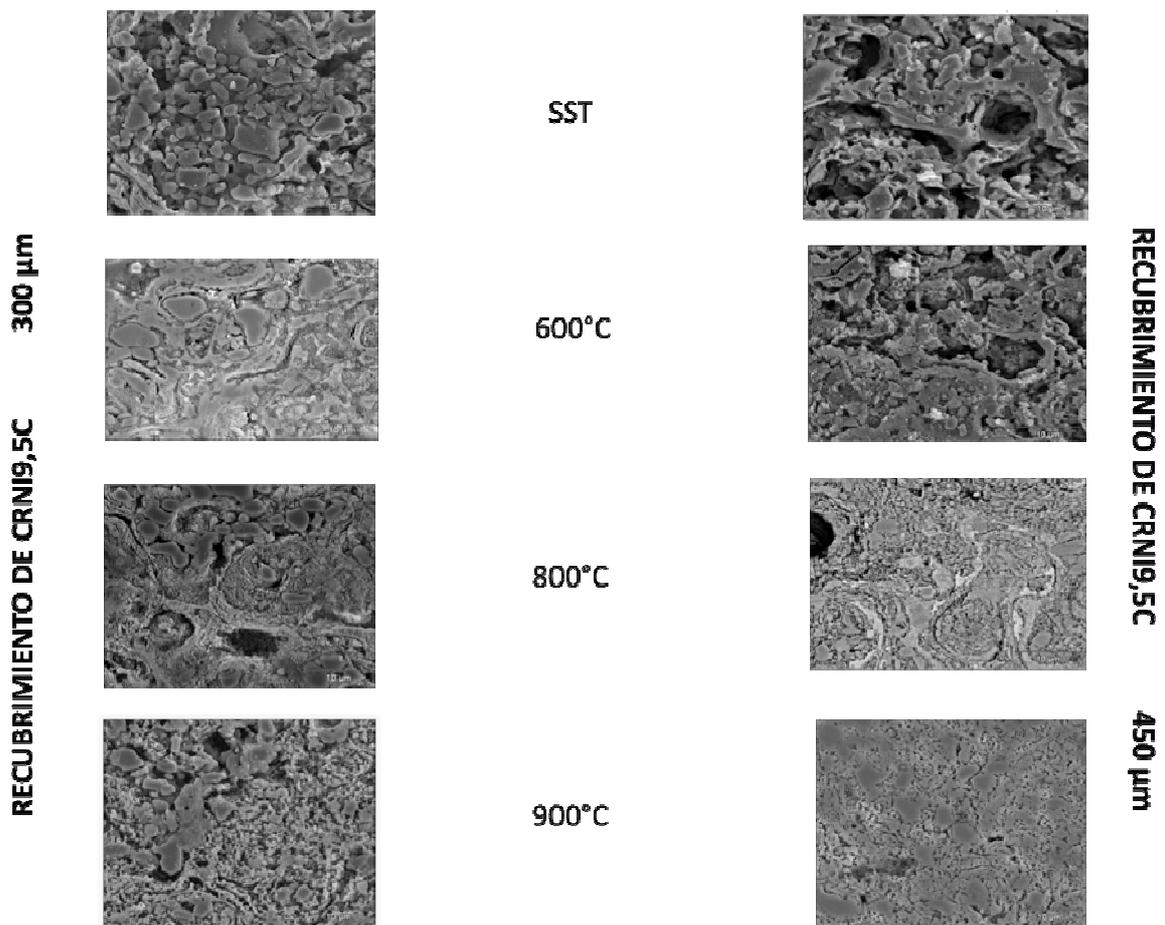


Figura 5.5.- Morfología de la superficie corroída de los recubrimientos en función del tratamiento térmico.

Como se pudo determinar a partir de los resultados obtenidos para los valores correspondientes a los parámetros E_{corr} e i_{corr} , determinados a partir de las curvas de polarización para los recubrimientos en su condición original (ver Tabla 4.4 y 4.5 en el capítulo de resultados) la aplicación de un número mayor de capas depositadas no aumentó considerablemente las propiedades anticorrosivas del recubrimiento original. En este sentido, se destaca el hecho de que la generación de esfuerzos juega un papel importante en el comportamiento de los aceros recubiertos contra la corrosión. Es por esta razón que existe la recomendación [Guilemany *et al.* 2002] de mantener el espesor de los recubrimientos tipo “cermets” en un intervalo de 200 a 500 μm, ya que para espesores mayores se producirían grandes cantidades de grietas en el recubrimiento acompañado de su desprendimiento. Es de hacer notar que en la fotomicrografía correspondiente al

recubrimiento original sin tratamiento térmico, de 450 μm de espesor se observa una estructura más abierta, con una cantidad de grietas mayores que en el recubrimiento cuyo espesor es menor, lo que explica el hecho de que para los dos espesores se obtuvieron valores similares para los E_{corr} . En este caso pudiera argumentarse que la influencia que tiene el espesor en restringir el paso de la solución agresiva está contrarrestada por la influencia que tienen los esfuerzos residuales, que aumentan con el incremento del espesor. Estos resultados concuerdan con los presentados por Guilemany *et al.* (2002), al estudiar el comportamiento de los recubrimientos $\text{C}_2\text{C}_3\text{-NiCr}$ depositados mediante la técnica de deposición HVOF tratados a 600°C y sin tratar.

Asimismo, a partir de los valores presentados en la Tablas 4.4 y 4.5 se observa que el recubrimiento que ha sido tratado a la temperatura de 600°C presenta una densidad de corriente mayor que la correspondiente a los recubrimientos sin tratamiento. Este comportamiento, probablemente, se podrá explicar tomando en consideración a los fenómenos que tienen lugar a esta temperatura en relación a la matriz de NiCr y que han sido explicados anteriormente. La pérdida de Cr, debido a su precipitación junto con el C de la matriz, es un fenómeno que no favorece la pseudo-pasivación en el mismo grado que lo hacía cuando se encontraba en la solución sobresaturada de Ni. Ha sido demostrado recientemente por Sutthiruangwong *et al.* (2005), que en el caso de los recubrimientos tipo “cermets” con aglutinante a base de Co o de Ni, si se adicionan pequeñas cantidades de Cr en el aglutinante, tanto para los materiales volumétricos como para los materiales termorrociados, mejoran su resistencia a la corrosión en soluciones acuosas.

No obstante, se puede notar que a medida que la temperatura del tratamiento térmico del recubrimiento aumenta a 800°C y 900°C , la microestructura indica la presencia de una mayor cantidad de carburos que están acompañados de la disminución considerable del volumen de la matriz de Ni-Cr debido a la precipitación de Cr y C, además de la difusión de sus constituyentes Ni y Cr hacia el sustrato. La difusión de estos elementos ha sido determinada a partir de los perfiles de difusión obtenidos mediante el análisis EPMA presentados en las Figuras 4.20, 4.1.23 y 4.1.26 (capítulo de resultados), así como por los difractogramas mostrados en la Figura 5.1. A estas temperaturas, la relación área superficial de los carburos/área superficial de la matriz en contacto con la solución agresiva es mayor

que la correspondiente en el caso de los recubrimientos tratados a temperaturas de tratamiento inferiores.

Es interesante destacar a partir de los resultados los ensayos de polarización anódica en la solución corrosiva de NaCl, la influencia que tiene el espesor en la respuesta del sistema recubierto y tratado térmicamente a temperaturas de 800°C y 900°C, respectivamente. Estos resultados se resumen en la Figura 5.6.

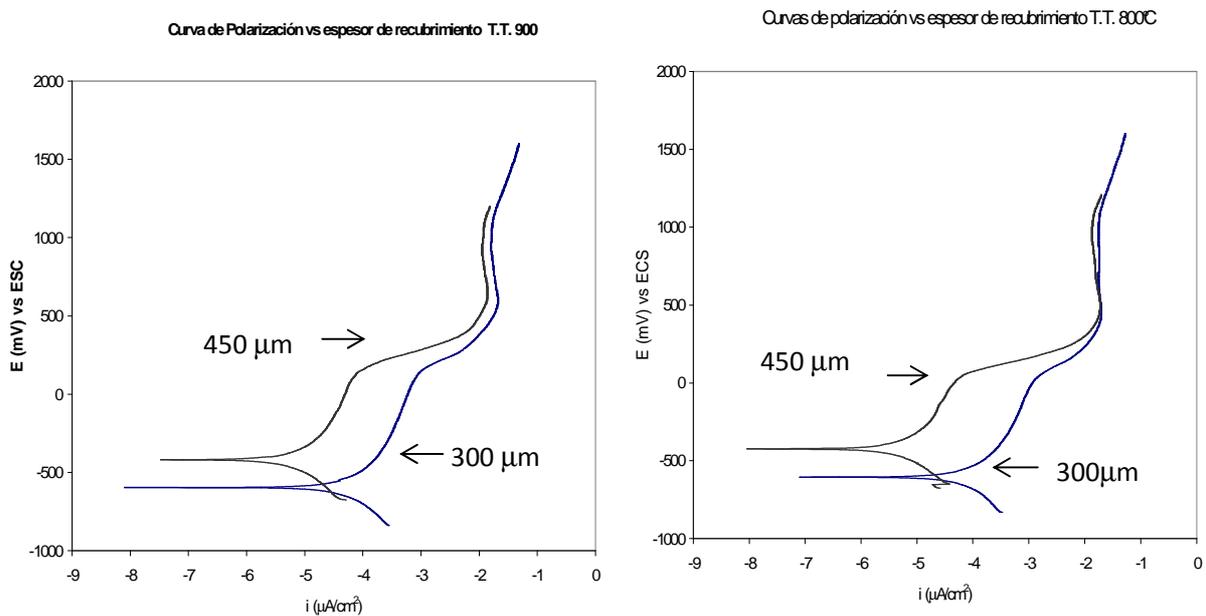


Figura 5.6.- Influencia del espesor sobre las curvas de polarización anódica del sistema recubierto y tratado a: (a) 900°C; (b) 800°C

Sin embargo, para los tratamientos térmicos realizados a temperaturas mayores de 600°C se han producido cambios microestructurales mucho más pronunciados que han puesto en evidencia la influencia del espesor, tal como se ha mostrado en la Figura 5.6.

El estudio de la secciones transversales mediante MEB aporta una información fundamental en cuanto a la comprensión de los mecanismos de corrosión que tienen lugar durante el contacto de la muestra con la solución agresiva en el ensayo potenciodinámico. Se determinó que debido a la penetración de la solución agresiva a través del recubrimiento

de 300 μm a temperaturas de tratamiento inferiores a 900°C, se propicia un proceso adicional de corrosión por hendidura, que compromete drásticamente la estabilidad del sistema recubierto como consecuencia de la formación de óxidos Fe, como productos del proceso de oxidación que tuvo lugar en la intercara. Este fenómeno ha sido mostrado en la Figura 4.58, que corresponde a la sección transversal corroída de los recubrimientos tratados a 600°C en donde se presenta también el análisis de elementos de los productos de corrosión.

A la temperatura de tratamiento térmico de 900°C este fenómeno no ha sido observado (ver Figura 4.1.60) indicando que el paso de la solución agresiva ha sido impedido debido a los cambios microestructurales que tienen lugar a esta temperatura. La penetración del ataque corrosivo fue aproximadamente 100 μm desde la superficie del recubrimiento.

En el caso de los recubrimientos cuyo espesor es de 450 μm , este fenómeno no se observa para ninguna condición bajo estudio, corroborando así la efectividad que tiene el incremento del espesor del recubrimiento desde 300 a 450 μm sobre la resistencia a la penetración del líquido corrosivo hacia la intercara sustrato recubrimiento durante los ensayos de polarización. Tal como se observa en la figura 4. 65, la penetración del líquido corrosivo para el recubrimiento tratado térmicamente a 900°C ha sido de 50 μm

Por lo tanto, uno de los aspectos más importantes de esta investigación es el hecho de que el tratamiento térmico realizado a la temperatura de 900°C para un recubrimiento de 450 μm de espesor ha permitido una reducción considerable de los valores característicos obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica. Se determinó que esta reducción ha sido desde $E_{\text{corr}} = -592,6 \text{ mV}$ e $i_{\text{corr}} = 223,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el recubrimiento con espesor de 300 μm sin tratamiento térmico, hasta $E_{\text{corr}} = -419,4 \text{ mV}$ e $i_{\text{corr}} = 6\mu\text{A}/\text{cm}^2$, correspondientes al recubrimiento tratado térmicamente de 450 μm de espesor, es decir aproximadamente un 97% de reducción en el valor de la densidad de corriente.

Se puede entonces concluir que los tratamientos térmicos realizados a temperaturas mayores de 600°C modifican las curvas de polarización anódica hacia valores menores de

la densidad de corriente y hacía potenciales más nobles, aunque no existe una verdadera pasivación.

Ciertamente, aunque en algunas regiones de la curva la densidad de corriente no aumenta drásticamente, nunca se llegó a una pasividad completa. Este fenómeno, podría ser explicado tomando en cuenta la naturaleza heterogénea del recubrimiento multifásico que se produjo debido a los cambios microestructurales que han tenido lugar en estado sólido, cambios que han sido explicados anteriormente.

La formación y crecimiento de nuevos carburos de cromo en el recubrimiento, como consecuencia del incremento de la temperatura de tratamiento a 800°C, producirían entonces un número mayor de microceldas galvánicas al estar en contacto con la solución agresiva. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta aun más (900°C) el número de microceldas galvánicas pareciera disminuir como consecuencia del crecimiento de los carburos y su unión, así como por la difusión del Ni hacia el sustrato.

Por otra parte, el aumento de cohesión entre las lámelas a medida que la temperatura aumenta, debido al fenómeno de difusión en estado sólido, reduce la corrosión activa a través de sus límites. Pareciera entonces que el tratamiento térmico produce dos efectos opuestos sobre el comportamiento a la corrosión de este sistema recubierto, indicando entonces que el desempeño del sistema está condicionado primero por la capacidad que presenta el recubrimiento para impedir el libre paso del líquido corrosivo hacia el sustrato.

No obstante, a pesar de una disminución considerable de casi 97% en el valor de la densidad de corriente del sistema recubierto con un recubrimiento cuyo espesor ha sido de 450µm y tratado térmicamente a la temperatura de 900°C, se demostró que este recubrimiento sometido a procesos de corrosión en solución acuosa de NaCl durante el ensayo de polarización anódica actúa como una simple barrera y, aunque ha logrado disminuir considerablemente el paso de la solución corrosiva, no ha sido capaz de impedirlo totalmente.

5.3.- Discusión de los resultados obtenidos mediante los ensayos de desgaste empleando el tribómetro bajo la configuración bola sobre disco

A continuación se analizarán los resultados correspondientes a la evaluación de las propiedades tribológicas de los sistemas substrato-recubrimiento que han sido tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Como se indicó, la contraparte utilizada fue una bola de alúmina, de 6mm de diámetro, la cual presenta una dureza elevada (~ 21 GPa) y un elevado módulo de elasticidad (370 GPa). Esta contraparte fue escogida con el fin de evitar su desgaste durante los ensayos, permitiendo así una mejor comparación de las tasas de desgaste del recubrimiento tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Los recubrimientos cerámicos tienen, en general, propiedades similares a los cerámicos masivos, pero debido a su microestructura tan heterogénea, se espera que los procesos de deformación que ocurren en este tipo de recubrimientos sean algo diferente a la de los materiales sinterizados. Tal como se discutió anteriormente en la sección 5.1, los recubrimientos cerámicos depositados mediante el proceso de plasma al vacío tienen una estructura lamelar con grietas normales a la intercara y poros que se encuentran entre las lámelas. La formación de las grietas, debido al enfriamiento rápido que induce grandes esfuerzos de contracción, los cuales se alivian posteriormente, han sido reportados en la literatura desde hace más de una década [Bengtsson y Johannesson. 1995].

Estos defectos implican una anisotropía elástica pronunciada que influye sobre las propiedades del recubrimiento a través de su espesor, así como en el plano del recubrimiento. Por ejemplo, debido a la existencia de estos defectos, el módulo de Young tendría un valor más bajo que el correspondiente a los materiales volumétricos, tal como ha sido reportado por Li y Ding. (2001).

La variación de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento para cada sistema fue presentada en la Figura 4.66, en la sección de resultados, indicando que los valores de los coeficientes de fricción al final del ensayo (después de 1000 m de distancia de deslizamiento), llegan a un valor que varía entre 0,70-0,78 para los recubrimientos tratados térmicamente a 900°C y 600°C, respectivamente.

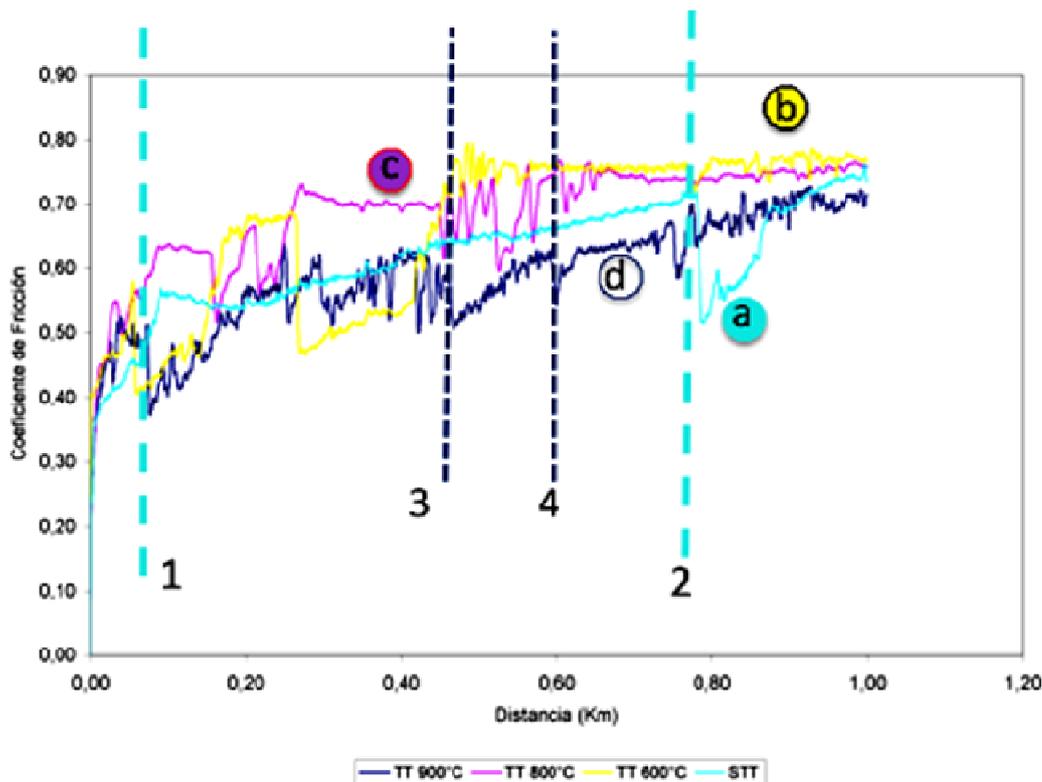


Figura 5.7.- Variación de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento para las muestras bajo estudio, indicando la frecuencia de los cambios bruscos en los valores de los coeficientes para las condiciones extremas de temperatura de tratamiento térmico (25°C y 900°C, respectivamente).

La diferencia entre los valores del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo de desgaste entre el recubrimiento en su condición sin tratamiento térmico y el tratado térmicamente a la temperatura de 900°C se debe al hecho de que este último sufrió una mayor densificación, lo que supone que opondrá una mayor resistencia a la deformación que el primero.

Una característica muy importante que se debe mencionar es el hecho que existe una gran fluctuación en el valor del coeficiente de fricción para cada muestra en función de la distancia de deslizamiento y que la frecuencia de estos cambios bruscos (ver Figura 5.7) se podrían interpretar en términos de las características microestructurales que se han discutido anteriormente.

El aumento inicial del coeficiente de fricción para todas las condiciones se puede explicar en términos de la superación del contacto adhesivo inicial, que se establece entre la bola y la superficie de la muestra al comienzo del ensayo. Después de este incremento inicial, hay cambios en el valor del coeficiente de fricción debido a un mecanismo de endurecimiento de la matriz, que tiene lugar como consecuencia de la aplicación de la carga en los primeros 50 m del ensayo. Este fenómeno hace que la penetración de la contraparte de alúmina se reduzca y, por ende, se produce una disminución tanto en las fuerzas de fricción, como en el valor del coeficiente de fricción. Esta disminución es más pronunciada en el caso de la muestra recubierta y tratada a 600°C con respecto a las muestras tratadas en otras condiciones, debido a que es más propicia a sufrir este tipo de fenómeno. Después de este período, el proceso de abrasión sobrepasa al proceso de endurecimiento por deformación.

Durante los primeros momentos del contacto también tiene lugar la generación de partículas de desgaste (*debris*), con su integración subsecuente en la matriz del recubrimiento, produciendo un aumento en las fuerzas tangenciales, que a la vez contribuyen a un aumento en el valor del coeficiente de fricción. En este caso, el proceso de abrasión inicial de “dos cuerpos” se transforma en un proceso abrasivo de “tres cuerpos”, con la presencia de *debris* en el contacto. Debido al proceso de la aplicación de la carga cíclica sobre esta nueva superficie creada, toma lugar un proceso de fatiga de estas partículas, lo que produce su posterior desprendimiento, quedando expuesta la superficie original del recubrimiento para el contacto con la contraparte de alúmina. Los *debris* se eliminan hacia los lados de la huella de desgaste, disminuyendo el coeficiente de fricción y desde este momento el proceso comienza de nuevo. El comienzo y el fin de este proceso de formación de *debris* así como su subsecuente eliminación se indican en la Figura 5.7 por los números 1 y 2, respectivamente, en el caso del recubrimiento sin tratamiento.

Sin embargo, en esta misma Figura se puede observar que la frecuencia del proceso de disminución y aumento del coeficiente de fricción incrementa a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumenta. Este fenómeno ocurre principalmente debido al cambio progresivo del mecanismo combinado de desgaste adhesivo y abrasivo hacia un mecanismo mayormente abrasivo, ya que durante el contacto entre la bola y el

recubrimiento tratado térmicamente ocurre también el proceso de fractura de una mayor cantidad de carburos, que se formaron y crecieron durante los tratamientos, tal como se puede observar en la Figura 5.8.

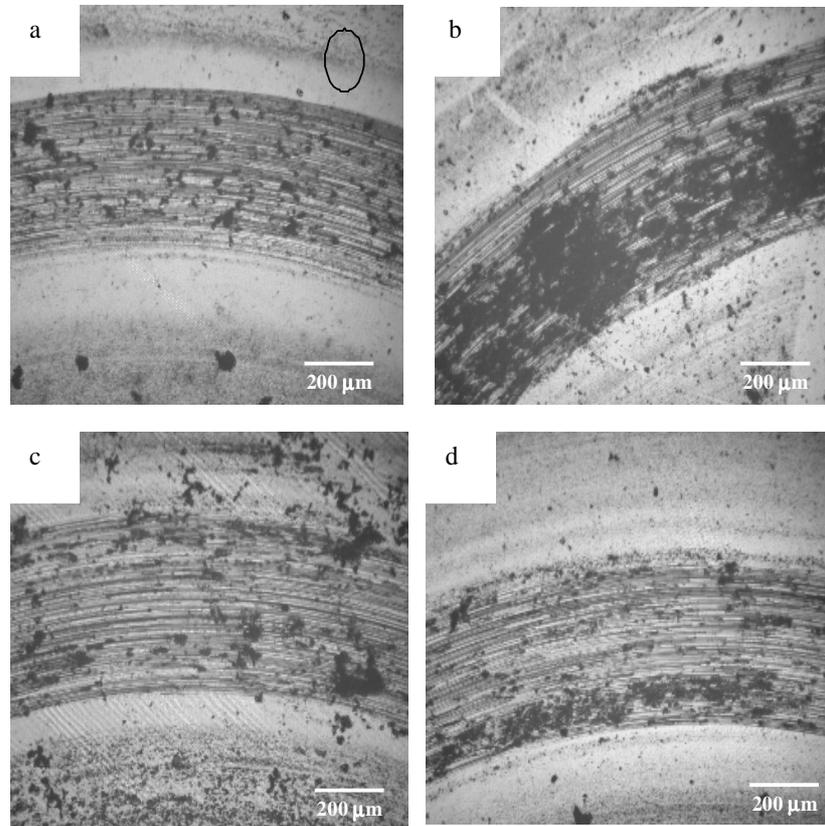


Figura 5.8.- Fotomicrografías por MEB de las huellas de desgaste del recubrimiento de CrNi9,5%C (450 μm) para las siguientes condiciones: (a) muestra sin tratamiento; (b) tratada 600°C; (c) tratada a 800°C; (d) tratada a 900°C.

Durante el ensayo, estos *debris* se eliminan del contacto al lado de la huella, tal como se puede observar en las fotomicrografías presentadas en la Figura 5.9, donde se nota la formación de una mayor cantidad de éstos durante el desgaste de la muestra que ha sido tratada a 900°C.

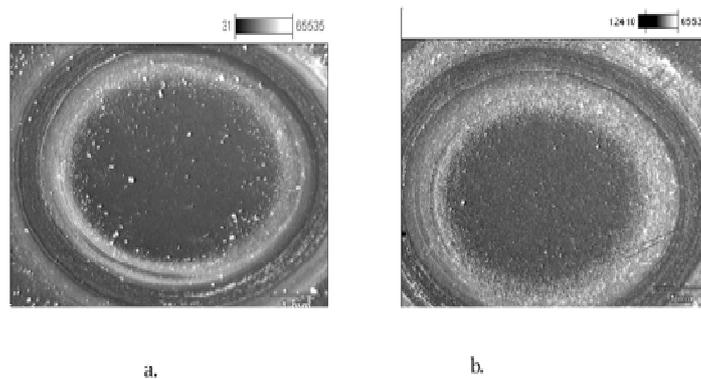


Figura 5.9.- Huellas de desgaste del: (a) recubrimiento sin tratamiento; (b) recubrimiento tratado térmicamente a 900°C.

En el caso de los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados a los recubrimientos tratados a temperaturas de 800° y 900°C, se observa que los *debris* que se forman durante el ensayo se quedan en el contacto y están sometidos continuamente a fractura, deformación o reacción química con el ambiente. Después de repetidas pasadas de la contraparte, dichos *debris* se eliminan del contacto. En estas condiciones, tendrán poca influencia sobre el reparto de los esfuerzos de compresión durante el contacto con la bola.

No obstante, en el caso de la muestra tratada térmicamente a 600°C, el mecanismo de desgaste adhesivo es más pronunciado, lo cual da lugar a un mayor coeficiente de fricción. Se piensa que en este caso, algunas de las partículas de los carburos, así como las partículas metálicas formadas y endurecidas, se quedan embebidas en la matriz más blanda, correspondiente a este recubrimiento, y actúan como partículas abrasivas, cuya acción se añade a la del corte efectuado por la bola de alúmina.

Efectivamente, los valores de las constantes de desgaste calculados, empleando la ley de Archard, que se presentan en la Figura 5.10, describen satisfactoriamente el comportamiento descrito anteriormente a partir de las curvas de la variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento. Sin embargo, a partir de esta figura, se observa una pequeña disminución de la constante de desgaste, de apenas un 15%, entre el valor correspondiente al recubrimiento sin tratamiento térmico y el que ha sido tratado

térmicamente a 900°C. Asimismo, en todos los casos se obtuvieron coeficientes de desgaste del orden de 10^{-6} mm³/N.m, indicando una buena resistencia al desgaste, teniendo en consideración la dureza de la contraparte utilizada en este ensayo y en concordancia con los criterios presentados por Foroulis. (1984).

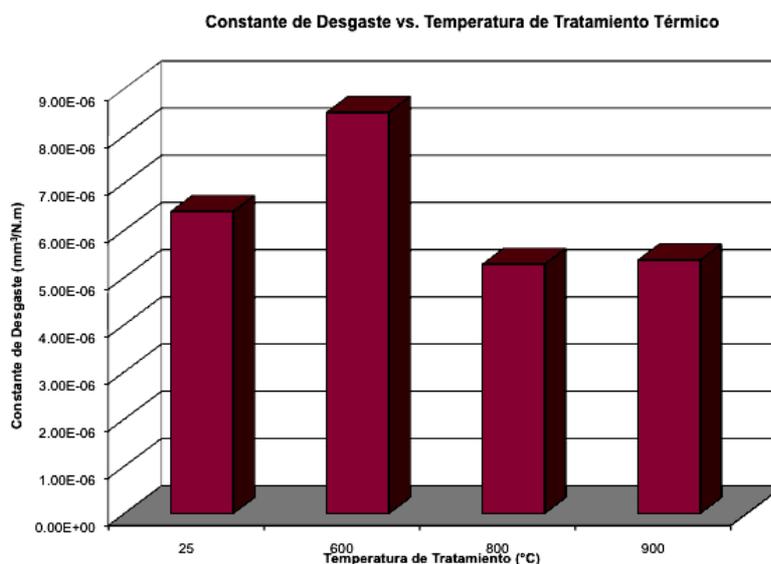


Figura 5.10.- Constantes de desgaste de los recubrimientos tratados térmicamente y sin tratar.

En la literatura, varios autores [Somarju *et al.* (2000), Mojanty *et al.* (1996), Staia *et al.* (2001), Picas *et al.* 2003], han reportado valores para las tasas de desgaste deslizante de recubrimientos Cr₂C₃-NiCr a partir de ensayos realizados empleando la geometría bola sobre disco y en diferentes condiciones de ensayo como, por ejemplo, valores diferentes de carga normal, velocidad y naturaleza de la contraparte. Esta variedad de condiciones ha hecho difícil la comparación de las tasas de desgaste entre sí.

Sin embargo, una comparación más fácil se puede hacer tomando en consideración los resultados de Mohanty *et al.* (1996) quienes realizaron un estudio extenso del comportamiento ante el desgaste deslizante del recubrimiento Cr₂C₃-NiCr HVOF con el fin de determinar la influencia de varios parámetros del ensayo, entre los cuales se pueden mencionar el uso de diferentes materiales para la contraparte estática del tribosistema. Estos autores reportaron valores del área trasversal de la huella de desgaste de 6228 μm² para el

sistema ensayado contra una bola de alúmina de 10 mm que desliza a una velocidad de 0,1 m/s y una carga normal de 10 N. Este valor es mayor que el correspondiente al área transversal de la huella obtenida en el presente trabajo al ensayar el recubrimiento tratado a 900°C, tal como se puede observar de la Tabla 5.1, considerando que el aumento en el tamaño del diámetro de la bola se compensa en un 78% aproximadamente con el aumento de la carga normal aplicada. Esta consideración se hace en base a los resultados obtenidos a partir de los cálculos realizados (ver Tabla 5.3) para evaluar la presión máxima de contacto obtenida en cada una de las condiciones, las cuales se presentan a continuación.

Tabla 5.1.- Valores de las áreas de la sección transversal de las huella de desgaste y de las constantes de desgaste correspondientes a recubrimientos de CrNi9,5%C con espesor de 450 µm. (Contraparte – bola de Al₂O₃ de 6 mm diámetro).

Temperatura de los Tratamientos Térmicos	Área de la sección transversal de la huella de desgaste (µm) ²	Constante de desgaste, k,(mm) ³ /N.m
25°C	1814.70	6,8 x 10 ⁻⁶
600°C	2209.63	8,5 x 10 ⁻⁶
800°C	1400.31	5,2 x 10 ⁻⁶
900°C	1423.98	5,4 x 10 ⁻⁶

Se sabe que un aumento del valor de la carga produce un aumento tanto en el área de contacto, como en la profundidad debajo de la superficie a la cual ocurre el esfuerzo cizallante máximo. De la teoría de contacto Hertziano [Johnson. 1885] entre una esfera y un cuerpo plano se pueden calcular la máxima presión de contacto (p_{max}), el máximo esfuerzo cizallante de contacto (τ) y el esfuerzo efectivo de von Mises (σ_m) en función de la carga aplicada.

La presión máxima se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$p_{max} = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad a = \left[\frac{3RP}{4E_r} \right]^{1/3} \quad (5.1)$$

Donde: P es la carga aplicada, a es el radio de contacto, R es el radio de la bola, E_r el módulo elástico reducido, el cual se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (5.2)$$

Donde E y ν representan el módulo de Young y la relación de Poisson, respectivamente. Los subíndices 1 y 2 se refieren al recubrimiento o a la esfera de alúmina, respectivamente. Las constantes elásticas utilizadas en el cálculo se presentan en la Tabla 5.2.

El esfuerzo máximo en el eje z , viene dado por la ecuación 5.3

$$\sigma_3 = \sigma_z = \frac{-P_{\max}}{1 + \xi_a^2} \quad \text{Donde} \quad \xi_a = \frac{z}{a} \quad (5.3)$$

Tabla 5.2.-Constantes elásticas del sistema recubierto.

	Módulo de elasticidad (GPa)	Relación de Poisson (ν)	Esfuerzo de fluencia (σ_y -MPa)
Recubrimiento NiCr - Cr ₂ Cr ₃	124	0,30	$\frac{H_V}{3}$
Substrato-Acero SAE 1010	—	—	305
Esfera de Alúmina	370 [b]	0,22 [b]	—

[a] [Li y Ding 2001]

[b] [Baucio 1994]

Los resultados indican que la máxima presión de contacto Hertziano, en el caso de los ensayos realizados en el presente trabajo, fue de 1031 MPa y el máximo esfuerzo cizallante de 309 MPa, a una profundidad de 0,038 mm desde la superficie.

Sin embargo, con el fin de comparar estos resultados con aquellos publicados por Mohanty *et al.* (1996), se añadieron los resultados de los cálculos de los parámetros de las

ecuaciones 5.1 y 5.2 para otras condiciones de ensayos, tal como se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Resultados de los parámetros de contacto Hertziano utilizando las ecuaciones 5.1 y 5.2.

Condiciones del ensayo	a (mm)	τ (MPa)	z (mm)	p_{max} (MPa)	
Carga normal 5N /Bola de alúmina 6mm	0,048	309,17	0,037	1030,6	⊗
Carga normal 10N /Bola de alúmina 10mm	0,072	277,10	0,056	923,7	⊗⊗
Carga normal 30N/ bola de alúmina 10mm	0,104	399,65	0,081	1332,2	⊗⊗

⊗ Presente trabajo

⊗⊗ [Mohanty *et al.* 1996]

El máximo esfuerzo efectivo de von Mises encontrado en el recubrimiento fue de 639 MPa, localizado a una profundidad de 0,023 mm. Este valor es aproximadamente un 27% mayor que el esfuerzo de fluencia del recubrimiento, el cual fue tomado como un tercio de la dureza absoluta del mismo, de acuerdo a regla de Tabor. Este último resultado indicaría que bajo condiciones estáticas de indentación esférica con alúmina de 6 mm de diámetro, el recubrimiento se deforma plásticamente. Sin embargo, el estado de esfuerzos que se desarrolla durante el ensayo de desgaste es mucho más complejo que una indentación esférica, ya que durante el movimiento de la bola se crean esfuerzos de compresión tanto debajo como delante de ésta, mientras que detrás de la misma se generan esfuerzos de tensión.

La evolución del esfuerzo efectivo de von Mises en función de la profundidad de la muestra indentada se ilustra en la Figura 5.11. En la misma se puede observar que el

esfuerzo efectivo de von Mises en el sustrato no supera la resistencia a la fluencia de éste, por lo que el recubrimiento actúa como un buen soporte de carga.

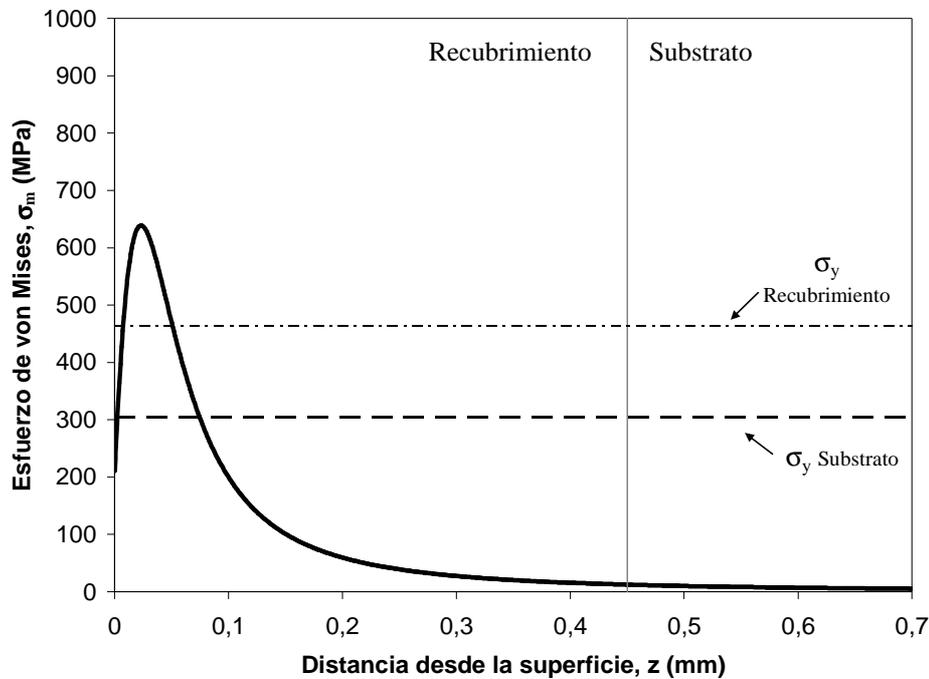


Figura 5.11.- Gráfico de esfuerzo efectivo de von Mises a través del espesor de la muestra recubierta con NiCr - Cr_2Cr_3 de 450 μm de espesor desarrollado bajo indentación esférica.

Al observar los resultados correspondientes a la variación de los valores de dureza con el tratamiento térmico realizado (ver Tabla 5.3 y Figura 5.8), se esperaría que al disminuir la dureza, disminuyera también la resistencia al desgaste del recubrimiento que ha sido tratado a 900°C, en comparación con el recubrimiento en la condición original.

Este tipo de comportamiento es de esperarse en base a los resultados reportados en la literatura, los cuales correlacionan la resistencia al desgaste abrasivo con la dureza del material [Larsen-Basse. 1983], indicándose que al aumentar la dureza aumenta la resistencia a este tipo de desgaste. Sin embargo, estudios posteriores han determinado que esta relación generalmente no es uno a uno. [O'Quigley *et al.* 1997]

Estudios recientes han indicado que para los materiales cerámicos la tenacidad de fractura es un parámetro de predicción más confiable que la dureza, pero aun en condiciones similares de tenacidad y dureza, las propiedades de los límites de grano son las que influyen sobre el desgaste, debido a que la fractura que ocurre a través de los mismos es capaz de aliviar los esfuerzos, impidiendo de esta forma una falla macroscópica.

Desde otro punto de vista, se piensa que el leve incremento en los valores de la tasa de desgaste se podrían atribuir al hecho de que la estructura del recubrimiento tratado térmicamente es más compacta y que las lámelas están más restringidas para deformarse plásticamente, siendo más fácil su agrietamiento debido a la superposición de los esfuerzos elásticos, tal como se puede observar en la fotomicrografía presentada en la Figura 5.12.

La presencia de las grietas que se observan en esta fotomicrografía pudiesen ser atribuidas en parte a la relajación de los esfuerzos residuales de tensión presentes en el recubrimiento “como depositado” debido al proceso de deposición, durante el proceso de tratamiento térmico a 900°C, las cuales han sido amplificadas debido a la acción de los esfuerzos de compresión existentes debajo y en frente de la esfera de alúmina durante el ensayo de desgaste deslizante.

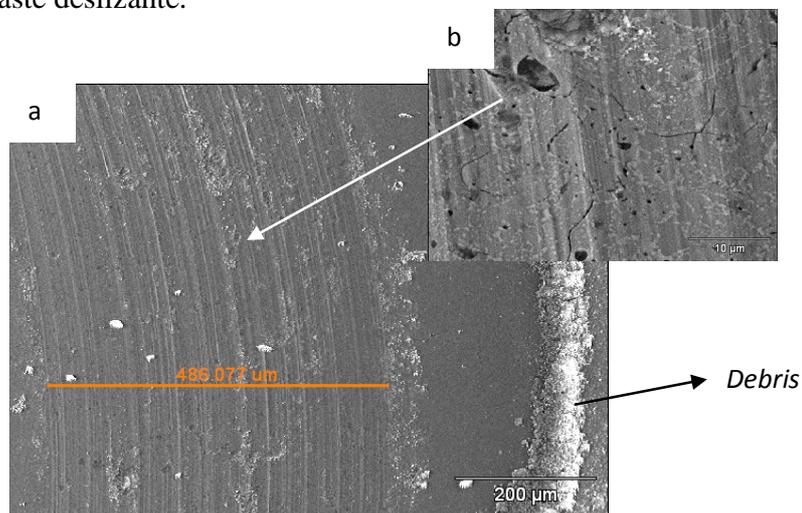


Figura 5.12.- Fotomicrografía correspondiente a la huella de desgaste, correspondiente a los recubrimientos de CrNi9,5%C de 450μm de espesor y tratados térmicamente a 900°C, utilizando como contraparte una bola de alúmina. a) Huella general, b) detalle de las grietas interlamelares y formación de ranuras debido a la deformación plástica del recubrimiento.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

De acuerdo a los análisis por difracción de rayos X se determinó que las fases presentes son Cr_3C_2 , en una matriz de NiCr y la presencia de estos son independientes del espesor del recubrimiento.

Con el incremento de la temperatura de tratamiento se encontró que no había cambios en cuanto a las fases presentes.

De acuerdo a las fotomicrografías se observó que había un aumento de los carburos de cromo con la temperatura de tratamiento, el cual es consecuencia de que con los tratamientos térmicos ocurre el proceso de formación de nuevos carburos, que nuclean y precipitan a partir del Cr y C, y se vuelven presentes en exceso en la solución metaestable de NiCr.

En cuanto a la microestructura de los recubrimientos como depositado se puede señalar que los carburos de mayor tamaño se encuentran en el centro de los *splats* mas grandes, la estructura presenta una baja porosidad, alrededor de 1-2%, y con lámelas bien adheridas entre sí.

En las fotomicrografías también se observaron pequeñas grietas entre lámelas, que se deben a los esfuerzos residuales producidos durante el proceso de deposición del recubrimiento y su posterior solidificación, encontrándose que a medida que el espesor aumenta, el numero de estas grietas es mayor.

La temperatura del tratamiento térmico tiene efecto sobre la morfología y tamaño de los nuevos carburos formados a partir de los disueltos durante el proceso de deposición.

A 1100°C en los recubrimientos de $450\mu\text{m}$, la ausencia del níquel en la zona inferior del recubrimiento, se debe a su difusión en mayor proporción hacia el sustrato de acero.

La naturaleza y valor de esfuerzos residuales presentes en los recubrimientos con espesor de 450 μm , son responsables de la creación de la brecha observada.

Los valores de microdureza de los recubrimientos, disminuyeron en función de la temperatura de tratamiento, siendo aproximadamente un 25% menor a 900 $^{\circ}\text{C}$ con respecto los valores obtenidos en los recubrimientos no tratados térmicamente.

Los recubrimientos que han sido tratados térmicamente a 600 $^{\circ}\text{C}$, presentaron una menor resistencia a la corrosión que la correspondiente a los recubrimientos no tratados térmicamente.

El principal mecanismo de corrosión de los recubrimientos, fue un proceso de corrosión galvánica, el cual es influenciado, en mayor o menor grado, tanto por el espesor del recubrimiento como por los cambios microestructurales que suceden durante los tratamientos térmicos.

En recubrimientos de 300 μm de espesor se determinó que hubo penetración de la solución agresiva a través del recubrimiento a temperaturas de tratamiento inferiores a 900 $^{\circ}\text{C}$, por lo que se propicia un proceso adicional de corrosión por hendidura, presentando daño en la intercara.

En el caso de recubrimientos para espesores de 450 μm , no se encontró daño en la intercara, corroborando así la efectividad que tiene el incremento del espesor del recubrimiento desde 300 μm a 450 μm sobre la resistencia a la penetración del líquido corrosivo hacia la intercara.

Los tratamientos térmicos realizados a temperaturas mayores de 600 $^{\circ}\text{C}$ modifican las curvas de polarización anódica hacia valores menores de la densidad de corriente y hacía potenciales más nobles.

Independientemente del espesor, los recubrimientos tratados térmicamente a 900 $^{\circ}\text{C}$ presentaron la mayor resistencia a la corrosión.

De los ensayos de desgaste se determinó, que la máxima presión de contacto Hertziano fue de 1031 MPa, mientras que el máximo esfuerzo cizallante fue de 309 MPa, a una profundidad de 0,038 mm desde la superficie.

El máximo esfuerzo efectivo de von Mises encontrado en el recubrimiento fue de 639 MPa, localizado a una profundidad de 0,023 mm, el cual es aproximadamente un 27% mayor que el esfuerzo de fluencia del recubrimiento.

El esfuerzo efectivo de von Mises en el substrato no supera la resistencia a la fluencia de este, por lo que el recubrimiento actúa como un buen soporte de carga.

Los valores de tasa de desgaste presentaron un leve incremento lo cual se atribuyó a que la estructura con tratamientos térmicos es más compacta, siendo más fácil su agrietamiento debido a la superposición de los esfuerzos elásticos

La presencia de las grietas en la microestructura sometida a desgaste con una temperatura de tratamiento de 900°C, son atribuidas en parte a la relajación de los esfuerzos residuales de tensión presentes en el recubrimiento original.

CAPITULO 7

RECOMENDACIONES

Debido a las limitaciones correspondiente a las técnicas empleadas, no se pudo determinar si algunas de las posibles fases de Cr-Fe-Ni-C con alto contenido de Cr y C en este sistema están presente en esta zona, cercana a la zona de difusión por lo uqe sería recomendable realizar en el futuro estudios de microscopía electrónica de transmisión o mediante el desbaste y el análisis progresivo subsecuente de las capas del recubrimiento mediante la técnica de rayos X desde la superficie hasta la parte inferior del recubrimiento.

La formación de capas de óxidos modifica las fases presentes, así como la microestructura, sería recomendable estudiar el comportamiento ante la corrosión y el desgaste de estos recubrimientos realizando tratamientos térmicos en atmósfera oxidante

Debido al buen comportamiento que presenta estos recubrimientos en condiciones de trabajo a altas temperaturas, se debería evaluar el comportamiento de la resistencia al desgaste en condición de cómo depositado y tratado térmicamente, en ensayos de “bola sobre disco” a altas temperaturas, para establecer los mecanismos probables.

A los recubrimientos a base de CrNi se les debería evaluar la resistencia a la corrosión en diversos medios electrolíticos para establecer así, un panorama de la resistencia a la corrosión con respecto a los cambios de pH de los medios electrolíticos.

CAPITULO 8

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alcalá J., Gaudette F., Suresh S., Sampath S. "Instrumented spherical microindentation of plasma-sprayed coatings." *Materials Science and Engineering*. A 316, (2001), 1-10.
- American Society of Materials. "Handbook of Thermal Spray Technology". Ohio. Ed. J.R. Davis, (2004) 456.
- Ban Z.-G. y L.L. Shaw. "Characterization of thermal sprayed nanostructured WC-Co coatings derived from nanocrystalline WC-18wt.%Co powders." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 12(1), (2003), 112.
- Bauccio, M. *ASM Engineered Materials Reference Book*. Second Edition, Ed. ASM International, Materials Park, Ohio, (1994).
- Bengtsson P y Johannesson T. "Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 4 (3), (1995), 245-251.
- Bernecki T. *Thermal Spray Technology* ed. Bernecki, (1992), 183-208.
- Berger L.-M, Woydt M., Saaro S. "Comparison of self-mated hardmetal coatings under dry sliding conditions up to 600°C" *Wear*. Vol. 266, (2009), 406-416
- Boelli G., Lusvarghi L., Barletta M. "Heat treatment effects on the corrosion resistance of some HVOF-sprayed." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, (2008), 4839-4847.
- Brandt O.C., Siegmann S., Isch H.-P. "HVOF-and VPS-coating using nanostructured iron-based alloys." *1st United Thermal Spray Conference- Thermal Spray. A United Forum for scientific and technological Advances*. Indianapolis, Indiana, (1997). 875-876.
- Bunshad, R.F. *Handbook of Hard Coatings*. William Andrew Publishing/Noyes, (2001).
- Cabot P. L. J. Fernandez, J.M. Guilemany. " Electrochemical corrosion of cermet coatings in artificial marine water." *Materials Science*. Forum 289 – 292, (1998), 667-678.
- Cabral G., Alí N., Titus E., Gracio J. "Cobalt Diffusion in Different Microstructured WC-Co Substrates during Diamond Chemical Vapor Deposition." *Journal of Phase Equilibria and Difusión*. Vol. 26 (5), (2005). 411-416.

- Celik E., Ozdemir A. E., Tsunekawa Y. "Corrosion behavior of plasma sprayed coatings." Surface and Coatings Technology. Vol. 193, (2005), 297-302.
- Chang Jiu Li, A. Ohmori, Y. Harada. "Effect of Powder Structure on the Structure of Thermally Sprayed WC- Co Coatings." Journal of Materials Science. Vol. 31, (1996), 785-794
- Cho J.E., Hwang S.Y., Kim K.Y. "Corrosión behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment". Surface and Coatings Technology. Vol. 200, (2006) 2653-2662.
- Factor M., Roman I. "Use of Microhardness as a Simple Means of Estimating Relative Wear Resistance of Carbide Thermal Spray Coatings: Part 2. Wear Resistance of Cemented Carbide Coatings". Journal of Thermal Spray Technology. Vol. 11(4), (2002), 482-495
- Foroulis Z.A. "Guidlines for the selection of hardfacing alloys for sliding wear resistant application." Wear. Vol. 96, (1984), 203-218.
- Fukuda Y., Kumon M. "Proceedings of the ITSC'95." Current Status and Future Trends, High Temperature Society of Japan. Japan. A. Ohmori , (1995), 107–110.
- García F. E. , Cuetos J. M.. "Recubrimientos de proyección por plasma." Encuentro de Tribologia, (2001), 1-10.
- Godoy C., Souza E., Lima M., Batista J. "Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings. effects of a post-annealing treatment." Thin Solid Films. Vol. 420-421, (2002), 438-445.
- Guilemany J.M., Fernandez J., Delgado J., Benedetti A.V., Climent F. "Effects of thickness coating on the electrochemical behavior of thermal spray CrC–NiCr coatings." Surface and Coatings Technology. Vol.153, (2002), 107–113 .
- Guilemany J.M., Fernández J., De Paco J.M , Sanchez J. "Corrosión resistance of HVOF WC+Co or TiC+Ni-Ti coatings Sprayed on a commercial steel." Surface modification Technologies XI. London. Ed. T.S. Sudarshan, M. Jeandin and K.A. Khor, (1998), 62-67.
- Guilemany J. M., Miguel J. M, Viscaino S. , Lorenzana C. , Delgado J., Sanchez J. "Role of heat treatments in the improvement of the sliding wear properties of Cr₃C₂-NiCr coatings." Surface and Coatings Technology. Vol. 157, (2002), 207-213.
- Guilemany J.M., Miguel J.M., Vizcaino S., Climent F. . "Role of three-body abrasion wear in the sliding wearbehaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying." Surface and Coatings Technology Vol. 140, (2001), 141- 146.

- Guilemany J.M., Miguel J.M., Armada S., Vizcaino S., Climent F. "Use of scanning white light interferometry in the characterization of wear mechanisms in thermal-sprayed coatings." *Materials Characterization*. Vol. 47, (2001), 307– 314
- He J., Ice M., Schoenung J. M. , Lavernia E. J., Shin D. H. . "Thermal stability of nanostructured Cr₃C₂-NiCr coatings." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 10(2), (2001), 293.
- He J., Lavernia E. J. "Precipitation phenomenon in nanostructured Cr₃C₂ – NiCr coatings." *Materials Science and Engineering. A* 301, (2001), 69 – 79.
- Hernan H. y Sampath S. "Metallurgical and ceramic protective coatings". London. Chapman & Hall 1^{ed.}, (1996).
- Hu W., Meiheng L., Masahiro F. "Preparation and properties of HVOF NiAl nanostructured coatings." *Materials Science and Engineering. A* 478, (2008), 1–8.
- Jacobs L.,Hyland M.M., De Bonte M. "Comparative Study of WC-Cermet Coatings Sprayed via the HVOF and the HVOF Process" *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 7(2), (1998), 213-218.
- Jianhong H., Ice M., Schoenung, J.M., Shin D. H., Lavernia E.J. "Thermal Stability of Nanostructured Cr₃C₂-NiCr Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 10(2), (2001), 293-300.
- Johnson, K. L. "Contact Mechanics", Cambridge University Press, (1985).
- Kawakita J., Kuroda S., Fukushima T., Kodama T. "Development of dense corrosion resistant coatings by an improved HVOF sprayin process." *Science &Technology of Avanced Materials*. Vol 4, (2003), 281-289.
- Khameneh Asl Sh., Heydarzadeh Sohi M., Hokamoto K, Uemura M. "Effect of head treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings." *Wear*. Vol 260 (2006), 1203-1208.
- Larsen-Basse, J. "Resistance of cemented carbides to sliding abrasion." In. Proc of 1st int conference on science of hard materials. Wyoming, (1983). 797–811.
- Lee C.H., Min K.O. "Effects of heat treatment on the microstructure and properties of HVOF Ni-Cr-W-Mo-B alloy coatings." *Surface and Coatings Technology*. Vol 132, (2000), 49-57.
- Li. B., Kharasa B., Zhang H., Sampath S. "Suppression of crystallization during high velocity impact quenching of alumina droplets observations and characterization." *Materials Science and Engineering A* (2006).

- Li J., Ding C. "Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed Cr C - NiCr coatings using Knoop indentation testing." *Surface and Coatings Technology*. Vol 135, (2001), 229 -237.
- Li J., Zhang Y., Huang J., Ding C. "Mechanical and Tribological properties of plasma-sprayed Cr₃C₂-NiCr, WC-Co, and Cr₂O₃ coatings." *Journal Thermal Spray Technology*. Vol. 7(2), (1998), 242-246.
- Loverlock., H.L. de Villers. "Powder/Processing/Structure Relationship in WC-Co Thermal Spray Coatings. A Review of the Published Literature *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 7 (3) (1998), 357-373
- Lu S.P., Kwon O.Y., Guo Y. "Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi composite coatings." *Wear*. (2003), 254. 421.
- Luo G.-N., Liu M.,Kuang Z.Q., Zhang Z.S., Deng C.G.,Zhang Z.C., Shou K.S. "Directly-cooled VPS-W/Cu limiter and its preliminary results in HT-7." *Journal of nuclear Materials*. Vol. 363-365, (2007),1241-1245.
- Luyckx S., Machio C.N. "Characterization of WC-VC-Co Thermal Spray Powders and Coatings." *International journal of Refractory metals & hard materials*. Vol 25, (2007), 11-15
- Mahesh R.A., Jayaganthan R., Prakash S. "Microstructural characterization and hardness evaluation of HVOF sprayed Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys." *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 209, (2009), 3501-3510.
- Marcano Z., Lesage J., Chicot D., Mesmacque G., Puchi-Cabrera E.S., Staia M.H. "Microstructure and adhesion of Cr₃C₂-NiCr vacuum plasma sprayed coatings." *Surface & Coatings Technology*. Vol 202, (2008), 4406-4410.
- Matthews S., James B., Hyland M. "The role of microstructure in the mechanism of high velocity of Cr₃C₂-NiCr thermal spray coatings. Part 1-As sprayed coatings." *Surface & Coatings Technology*. Vol 203, (2009), 1086-1093.
- Matthews S., Hyland M., James B.. "Long-Term Carbide Development in High-Velocity Oxygen Fuel/High-Velocity Air Fuel Cr₃C₂-NiCr Coatings Heat Treated at 900 °C." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 13 (4), (2004), 526-536.
- Mohanty M., Smith R. W., De Bonte M., Celis J. P., Lugsheider E. "Sliding wear of 75/25 Cr₂C₃ -25NiCr wear resistant coatings." *Wear*. Vol. 198, (1996), 251-259.
- Monticelli C., Frignani A., Zucchi F. "Investigation on the corrosion process of carbon steel coated by HVOF WC/Co cermets in neutral solution." *Corrosion Science*. Vol. 46, (2004), 1225-1236

- Morks M.F., Gao Y., Fahim N.F., Yingqin F.U, Shoeib M.A. "Influence of binder materials on the properties of low power plasma sprayed cermet coatings." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 199, (2005), 66-71.
- Murthy J.K.N., Venkataraman B. "Abrasive wear behavior of WC-CoCr and Cr₃C₂-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes" *Surface and Coatings Technology*. Vol. 200, (2006), 2642-2652.
- Neville A., Hodgkiess T . "Corrosion behaviour and microstructure of two thermal spray coatings." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 12(4), (1996), 303-312.
- O'Quigley D.G.F., Luyckx S., James M.N. "An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM Standard B 611-85 Test." *International Journal Refractory. Met. Hard Mater*. Vol. 15, (1997), 73-79.
- Otsubo F., Era H., Uchida T., Kishitake K. "Properties of Cr₃C₂-NiCr Cermet Coating Sprayed by High Power Plasma and High Velocity Oxy-Fuel Processes." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 9(4) (2000), 499-504 .
- Pawlowski, L. *The Science and Engineering of thermal spray coatings*. inglaterra. John Wiley &sons, Ltd 2^{da}. Ed., (2008).
- Perry J., Neville A., Hodgkiess T. " A Comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF Thermally Sprayed Coatings By In Situ Atomic Force Microscopy (AFM)." *Journal of thermal spray Technology*. Vol. 11 (4), (2002), 536-541.
- Perry J., Neville A., Wilson V.A., Hodgkiess T. "Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF in static and liquid-solid impigement saline environments." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 137, (2001), 43-51.
- Picas J. A., Forn A., Igartua A., Mendoza G. "Mechanical and tribological properties of high velocity oxy-fuel thermal sprayed nanocrystalline CrC-NiCr coatings ." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 174 – 175, (2003), 1095-1100.
- Pina J., Dias A., Lebrun J.L. " Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying ." *Materials Science and Engineering A*, Vol. 347, (2003), 21-31.
- Pirso J., Viljus M., Letunovitš S. "Friction and Dry sliding Wear Behaviour of cermets." *Wear*. Vol. 260, (2006), 815-824.
- Qiao Y., Liu Y., Fischer T. E. "Sliding and Abrasive Wear Resistance of Thermal-Sprayed WC-CO Coatings". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 10(1), 2001-119

- Roy M., Pauschitz A., Bernardi J., Koch T., y Franek F. "Microstructure and Mechanical Properties of HVOF Sprayed Nanocrystalline $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25(Ni20Cr)}$ Coating." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 15(3), (2006), 372-381.
- Saaedi J., Coyle T.W. , Mirdamadi S., Arabi H., Mostaghimi J. "Phase formation in a Ni-50Cr HVOF coating." *Surface & Coating Technology*. Vol. 202, (2008), 5804-5811.
- Sahraoui T., Guessasma S., Fenineche N.E. . "Friction moment prediction of HVOF coatings and Electroplated Hard Chromium." *Materials Letters*. Vol. 62, (2008), 473-477.
- Schwarz S., Musayev Y., Rosiwal S.M., Schaufler C., Singer R.F., Meerkamm H. " High temperature diffusion chromizing as a successful method for CVD-diamond coating of steel." *Diamond and Related Materials*. Vol.11 (2002), 757-762 .
- Scrivani A., Ianelli S., Rossi A., Gropetti R., Casadei ., Rizzi G. *Wear*. Vol. 250, (2001), 107-113.
- Scrivani A., Bardi U.,Carrafiello L.,Nicolai F., Rizzi G. "A comparative study of high velocity oxygen fuel, vacuum plasma spray, and axial plasma sprayed for the deposition of CoNiCrAlY bond coat alloy." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. (12) 4, (2003), 504-507.
- Soica V., Ahmed R., Itsukaichi T. "Influence of heat -tratment on the sliding wear of termal spray cermet coatings." *Surface and Coatings Technology* Vol. 199, (2005), 7-21.
- Shipway P.H., McCartney D.G., Sudaprasert T. "Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings." *Wear*. Vol. 259, (2005), 820-82.
- Somaraju K.R.C., Srinivasa Rao D., Sivakumar G., Sen D., Rao G.V., Sundararajan G. "The influence of powder characteristics on the properties of detonation sprayed $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-25NiCr}$ coatings ." *International, ASM. Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research*. Ohio, USA. Materials Park, (2000), 309.
- Souza V.A.D. y Neville A. "Mechanisms and Kinetics of WC-Co-Cr High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray Coating Degradation in Corrosive Environments." *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol. 15(1), (2006), 106-117.
- Souza V.A.D., Neville A. "Corrosion y synergy in a WC-Co-Cr HVOF thermal spray coating-understanding their role in erosion -corrosion degradation." *Wear*. Vol. 259, (2005), 171-180.

- Staia M.H., Valente T., Bartuli C., Lewis D.B., Constable C.P., Roman A., Lesage J., Chicot D., Mesmacque G. "Part II. tribological performance of Cr C -25% NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures." *Surface and Coatings Technology*. Vol. 146-147, (2001), 563-570.
- Suegama P.H., Fugivara C.S., Benedetti A.V., Fernández J., Delgado J., Guilemany J.M. "Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution" *Corrosion Science*. 47, Vol. (2005), 605–620.
- Sutthiruangwong S., Mori G., Kusters R. "Passivity and pseudopassivity of cemented carbides." *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. Vol. 23, (2005), 129–136.
- Tao K., Zhou X., Cui H., Zhang J. "Microhardness variation in heat-treated conventional and microstructured NiCrC coatings prepared by HVOF spraying" *Surface and Coating Tecnology*. Vol. 203, (2009), 1406-1414.
- Torres Y., Anglada M., Llanes L. "Fatigue mechanics of WC-Co cemented carbides"^{1^{er}} *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 19 (2001). 341-348.
- Upadhyaya G. "Cemented Tugnsten Carbides- production, properties and testing" Ed. Willians Adrew Publising / Noyes. (1998), 255-261
- Urgen M., Cakir A.F., Eryilmaz O.L., Mitterer C. "Corrosion of zirconium boride and zircunium boron nitride coated steels." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 71 (1995), 60.
- Vencl A., Mrdak M., Cvijoviic I. "Microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by APS on Al-alloy substrate." *FME Transactions*. Vol. (34), (2006). 151-157.
- Yang Q, Senda T. Ohmori A. "Effect of Carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings." *Wear*. Vol. 254 (2003). 23-34.
- Zhang Z., Lu X., Luo J. "Tribological properties of rere earth oxide added Cr₃C₂-NiCr coatings." *Applied Surface Science*. Vol. 253, (2007), 4377-4385.
- Zhang Z., Wang Z., Liang B. "Microstructure and properties of thermal-sprayed NiCrWRE coatings." *Rare Metals*. Vol. 27 (3), (2008), 261.
- Zhang Z.Y., Wang Z.P., Liang B.N., Dong H.B., Hainsworth S.V. "Effect of CeO₂ on the microstructure and wear behavior of thermal spray welded NiCrWRE coatings." *Wear*. (2007), 262-562.