

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CARBURO DE
TUNGSTENO EN LA MICROESTRUCTURA Y RESISTENCIA AL DESGASTE
DE UN RECUBRIMIENTO BASE NÍQUEL OBTENIDO MEDIANTE EL
PROCESO DE PLASMA TRANSFERIDO POR ARCO (PTA)**

POR

JONATHAN MOLINA CLAROS

TESIS

**EN OPCIÓN COMO MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA
INDUSTRIAL.**

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

NOVIEMBRE DE 2016

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



EFFECTO DE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CARBURO DE TUNGSTENO EN LA MICROESTRUCTURA Y RESISTENCIA AL DESGASTE DE UN RECUBRIMIENTO BASE NÍQUEL OBTENIDO MEDIANTE EL PROCESO DE PLASMA TRANSFERIDO POR ARCO (PTA)

POR

JONATHAN MOLINA CLAROS

TESIS

EN OPCIÓN COMO MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL.

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

NOVIEMBRE DE 2016

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la salud, fortaleza y por permitirme finalizar este ciclo de evolución y crecimiento profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme brindado el apoyo económico para cursar mis estudios de posgrado en México y a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA) por darme la oportunidad de formarme en el posgrado de Tecnología de la Soldadura Industrial.

Al comité tutorial Dr. Felipe de Jesús García Vásquez, Dr. Héctor Manuel Hernández García y el Dr. José Jorge Ruiz Mondragón por su confianza y apoyo moral y académico facilitándome la realización de este proyecto con sus conocimientos y experiencia.

A la empresa Innovación Tecnológica en Soldadura y Superficies S.A de C.V. por facilitarme sus instalaciones, equipo y materiales para llevar a cabo toda la experimentación para este proyecto.

A mi familia, siempre comprensiva y presente.

A todas las personas y amigos que de una u otra forma me brindaron su colaboración para culminar este proyecto y durante mi estancia en el posgrado.

ÍNDICE

SÍNTESIS	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1.....	5
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	5
1.1 Antecedentes	5
1.2 Objetivos	9
1.2.1 Objetivo general	9
1.2.2 Objetivos específicos	9
1.3 Justificación.....	10
1.4 Planteamiento del problema.....	10
1.5 Definición de hipótesis	11
1.6 Límites de estudio	12
CAPÍTULO 2.....	13
ESTADO DEL ARTE	13
2.1 Proceso de plasma transferido por arco PTA	13
2.1.1 Descripción del proceso.....	13
2.1.2 Equipo.....	15
2.1.3 Materiales de aporte para recubrimientos.....	16
2.1.4 Parámetros de operación del proceso	17
2.2 Aceros ASTM A36	18
2.2.1 Características generales	18
2.2.2 Composición química.....	19
2.2.3 Propiedades mecánicas.....	19

2.2.4 Soldabilidad	20
2.2.5 Aplicaciones.....	21
2.3 Material de aporte para recubrimientos	22
2.3.1 Superaleaciones	22
2.3.2 Aleaciones base níquel.....	23
2.3.3 Carburos como partículas de refuerzo.....	25
2.3.3.1 Carburo de Tungsteno (WC).....	27
2.3.4 Aleaciones base-Ni/WC	27
2.3.5 Nanopartículas.....	31
2.4 Mecanismos de desgaste.....	35
2.4.1 Principios de fricción	36
2.4.2 Desgaste	37
2.4.2.1 Desgaste abrasión	37
2.4.2.2 Desgaste por deslizamiento.....	38
2.4.2.3 Desgaste por erosión.....	39
2.4.2.4 Pruebas de desgaste	40
CAPITULO 3.....	41
METODOLOGÍA.....	41
3.1 Etapa 1: Habilitación y caracterización de los materiales, preparación de mezclas del aporte y proceso de soldadura.....	42
3.2 Etapa 2: Caracterización metalográfica de los recubrimientos depositados, medición de dilución, microdureza y pruebas de desgaste.....	43
CAPITULO 4.....	45
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Habilitación y caracterización de materiales	45
4.1.1 Metal base	45

4.1.2 Metal de aporte	46
4.1.3 Nanopartículas de WC	47
4.2 Equipo utilizado en la experimentación.....	49
4.3 Parámetros del proceso	49
4.4 Depósito de los recubrimientos mediante el proceso PTA.....	50
4.5 Caracterización del recubrimiento.....	51
4.6 Medición de dilución y microdureza	52
4.7 Prueba de desgaste	53
CAPÍTULO 5.....	54
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
5.1 Caracterización del metal base y el aporte	54
5.1.1 Caracterización del acero ASTM A36	54
5.1.2 Caracterización del aporte base-Ni/WC y las nanopartículas de WC .	55
5.1.3 Caracterización del aporte después de la impregnación de WC _(NPs) . .	57
5.2 Medición de dilución de los recubrimientos.....	60
5.3 Análisis microestructural de los recubrimientos depositados.....	61
5.4 Medición de microdureza	71
5.5 Prueba de desgaste	76
CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	83
ÍNDICE DE TABLAS	89
ÍNDICE DE FIGURAS.....	90
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	93

SÍNTESIS

En el presente trabajo se analizó el efecto de la adición de nanopartículas de carburo de tungsteno ($WC_{(NPs)}$) en la microestructura y resistencia al desgaste de recubrimientos base-Ni/WC depositados por el proceso de plasma transferido por arco (PTA, por sus siglas en inglés). Los recubrimientos base-Ni/WC son ampliamente usados en componentes de maquinaria sometidos a ambientes de desgaste y corrosión en la industria de extracción de hidrocarburos y minería, principalmente. Con el proceso PTA se obtienen eficientemente recubrimientos base-Ni/WC con excelentes propiedades y muy baja dilución. Sin embargo, estos recubrimientos aun presentan algunas deficiencias que disminuyen su vida útil como la disolución de las partículas de WC en la matriz y la presencia de porosidades y microfracturas, pero que se pueden llegar a corregir e incluso aumentar propiedades como la resistencia al desgaste modificando el comportamiento de la matriz frente a la formación y concentración de fases indeseables en la microestructura.

El proceso de análisis se llevó a cabo en dos etapas: 1) Habilitación y caracterización los materiales, preparación de mezclas del aporte y depósito de los recubrimientos y 2) Caracterización metalográfica de los recubrimientos depositados, medición de dilución, microdureza y pruebas de desgaste. En la primera etapa se realizó la dispersión de los correspondientes porcentajes de nanopartículas en el aporte y se analizó la homogeneidad de las mezclas en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Las mezclas también se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El metal base se caracterizó en el microscopio óptico (OP) y se depositaron los recubrimientos mediante el proceso PTA con parámetros optimizados, para disminuir la dilución, encontrados en la literatura. La segunda etapa comprendió la caracterización de los recubrimientos depositados con y sin la adición de nanopartículas mediante OP y MEB. La medición de la dilución se realizó mediante el estereoscopio. Para

la medición de microdureza se optó por utilizar el microdurómetro con escala Vickers. Después de la medición de dureza se procedió a realizar la prueba de desgaste utilizando para ello un tribómetro pin-on-disk siguiendo los parámetros estipulados en la norma ASTM G99-05.

Los resultados muestran el importante efecto de la adición de las $WC_{(NPs)}$ en los recubrimientos depositados. La reacción de las nanopartículas modifica el comportamiento de la aleación a altas temperaturas aumentando la temperatura en el metal fundido lo que resulta en el cambio en el porcentaje de dilución en las diferentes muestras. Con 2% de $WC_{(NPs)}$ se observaron modificaciones microestructurales relevantes en los recubrimientos que obviamente repercuten en su desempeño frente al desgaste. La dureza no mostró cambios significativos, pero en el desgaste se logró disminuir el coeficiente de fricción y por ende la pérdida de volumen disminuyó notablemente con el aumento en la adición de $WC_{(NPs)}$ en el recubrimiento.

ABSTRACT

In this work the effect of the addition of tungsten carbide nanoparticles ($WC_{(NPs)}$) in the microstructure and wear resistance of WC/Ni-based overlay deposited by the process of plasma transferred arc (PTA) was analyzed. WC/Ni-based are widely used in machinery components subject to wear and corrosion environments in the mining industry and hydrocarbons extraction, mainly. With the PTA process is efficiently obtained WC/Ni-based with excellent properties and very low dilution. However, these overlay still have some deficiencies that reduce its useful life as the dissolution of WC particles in the matrix and the presence of porosities and microfractures, but you can reach correct and even increase properties such as wear resistance modifying the behavior of the matrix against the formation and concentration of undesirable phases in the microstructure.

The analysis process was performed in two stages: 1) Habilitation and characterization of materials, preparing mixtures of filler metal and deposition of overlays and 2) Characterization metallographic of overlays deposited, dilution measurement, microhardness and wear tests. In the first step the dispersion of the corresponding percentages of nanoparticles at the filler metal was performed and the homogeneity of mixtures in the scanning electron microscope (SEM) was analyzed. Mixtures also analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). It characterized the base metal in the optical microscope (OM) and the overlays were deposited using the PTA process with optimized parameters, to decrease the dilution found in the literature. The second stage included the characterization of the overlays deposited with and without the addition of nanoparticles by OM and SEM. The dilution measurement was performed using the stereoscope. For the measurement of microhardness was used the Vickers microhardness tester. After the hardness measurement proceeded to perform the wear test using a tribometer pin-on-disk following the parameters specified in ASTM G99-05.

The results show the significant effect of the $WC_{(NPs)}$ addition in the overlays deposited. The reaction of the nanoparticles modifies the behavior of the alloy at

high temperatures increasing the temperature in the molten metal resulting in the change in the percentage of dilution in the different samples. With 2% WC_(NPs) relevant microstructural modifications in the overlays were observed, that obviously affect their performance against wear. The hardness had no significant changes, but the wear was reduced coefficient of friction and thus volume loss decreased markedly with increasing the WC_(NPs) addition in the overlays.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes

La aplicación de recubrimientos metálicos es una técnica de soldadura que permite una tasa alta de deposición y forma una unión metalúrgica permanente entre el recubrimiento y el metal base. El objetivo del recubrimiento es mejorar las propiedades superficiales y recuperación de herramientas y componentes que están expuestos a ambientes de desgaste en industrias como la minería, la agricultura, la metalmecánica, extracción de hidrocarburos, etc. Los procesos utilizados para el depósito de recubrimientos y que se utilizan ampliamente en la industria son el proceso SMAW, GTAW, SAW, LBW, PTA [1–6]. En la actualidad el proceso de plasma transferido por arco (PTA) es uno de los más eficientes ya que usa dos arcos independientes, un arco piloto para la nanotransferencia y otro arco principal que permite obtener microestructuras homogéneas refinadas, por el excelente flujo de alimentación del aporte, también proporciona baja dilución

del metal base y baja distorsión que resulta en propiedades superficiales mejoradas [7].

La elección del aporte correcto es crucial para el buen desempeño del recubrimiento, se debe analizar el ambiente de trabajo al que será expuesto así como la calidad de la adherencia al metal base sin que modifique considerablemente sus propiedades debido a la dilución. En el mercado se encuentran una gran variedad de materiales de aporte para recubrimientos en múltiples presentaciones y de composiciones que se adaptan a cualquier metal base. Los aportes en forma de polvo y de aleaciones base níquel como NiCrBSi son los más utilizados cuando se depositan por PTA. La adición de partículas de refuerzo como WC, TiC, SiC, CrC, Al₂O₃, B₂O₃ y TiO₂ aumentan la resistencia al desgaste de las aleaciones base-Ni aumentando su desempeño en ambientes abrasivos [8–12]. El proceso PTA ha sido utilizado ampliamente para elaborar recubrimientos base níquel/carburo de tungsteno (Ni/WC) y es uno de los más eficientes, ya que permite un excelente flujo de alimentación del metal de aporte para lograr una distribución homogénea de las partículas de refuerzo depositando recubrimientos de espesor grueso con una excelente unión metalúrgica con el sustrato [13–18]. La fracción en volumen de WC como partículas de refuerzo en aleaciones base-Ni comerciales oscila entre 40 vol% y 60 vol%, sin embargo el desempeño eficiente del recubrimiento no solo depende de la cantidad de partículas de refuerzo, sino que también del tamaño y morfología de las partículas, la distribución homogénea de partículas durante el depósito y la distancia entre ellas. Con el aumento en la concentración de WC en el depósito la resistencia al desgaste incrementa de forma exponencial [19]. Sin embargo, después de una concentración real del 30% en la superficie, el coeficiente de fricción se mantiene constante [20]. Se ha observado que las partículas angulares y esféricas de WC son más afectadas que los carburos de tungsteno monocristalinos por la disolución durante el depósito del recubrimiento [14]. También es conocido que partículas finas producen una superficie más resistente al desgaste, las partículas están mejor distribuidas en el recubrimiento y las propiedades serán más homogéneas [19].

Aunque el uso del proceso PTA para elaborar recubrimientos base-Ni/WC tiene muchas ventajas, la disolución de WC y la aparición de porosidad y microfracturas son una deficiencia importante que disminuye la calidad de los recubrimientos obtenidos. Las altas temperaturas que se alcanzan en este proceso al igual que en láser cladding generan las condiciones para que se produzca disolución parcial de las partículas de carburo que modifican la matriz, formando fases de naturaleza frágil que disminuyen la calidad y vida útil de los recubrimientos [15, 17, 18, 21].

En los últimos años el uso de nanopartículas se ha expandido hacia muchas industrias y la fabricación de recubrimientos no ha sido la excepción. Se han obtenido resultados importantes en la mejora del desempeño de recubrimientos nanocompuestos fabricados con diversos procesos. [22–25]. F. Fernández et al. [26] determinó que la adición de nanopartículas de zirconio (ZrO_2) influye considerablemente en la microestructura, microdureza y resistencia al desgaste de un recubrimiento base níquel. La dureza y la resistencia al desgaste se mejoraron notablemente. El uso de procesos de deposición más robustos como el láser cladding y el PTA no han sido investigados ampliamente para determinar su influencia en el depósito de recubrimientos nanoestructurados. Qing Yu Hou et al. [11], estudió la influencia de las nanopartículas de Al_2O_3 (alúmina) en la microestructura y resistencia al desgaste de un recubrimiento de aleación base níquel depositado por PTA, reportó que no hubo un cambio sustancial en la microestructura, pero suficiente para incrementar la resistencia al desgaste 1.57 veces más que el recubrimiento sin nanopartículas. Por otro lado, W. Hong-yu et al. [27], realizó una investigación sobre el comportamiento al desgaste a altas temperaturas de una aleación base níquel reforzada con nanopartículas de Al_2O_3 , SiC y CeO_2 demostrando que el efecto de los tres tipos de nanopartículas en la resistencia al desgaste a altas temperaturas es el mismo que el efecto en la dureza del recubrimiento. Ambas propiedades mejoran con la adición de cada tipo de nanopartículas. L. Benea et al. [23] informó que recubrimientos compuestos base níquel con nanopartículas de carburo de tungsteno ($Ni/WC_{(NPs)}$) exhibieron un bajo coeficiente de fricción, nanodureza alta y mejor resistencia al

desgaste en comparación con los recubrimientos de Ni puro bajo condiciones experimentales similares. P. Farahmand et al. [28] investigó el efecto de $WC_{(NPs)}$ y la adición de elementos de tierras raras (La_2O_3) en un recubrimiento por láser de Ni/WC. La adición de $WC_{(NPs)}$ y La_2O_3 mejoraron la homogeneidad del recubrimiento, el refinamiento microestructural, y la microdureza del recubrimiento. En un trabajo reciente de los autores [29], se informó que una adición óptima de $WC_{(NPs)}$, La_2O_3 y Mo refina el tamaño de grano del aglutinante de Ni y mejora la dureza, la capacidad de pasivación del recubrimiento bajo corrosión, y la resistencia al desgaste.

Aunque se han realizado varios estudios para mejorar los recubrimientos base-Ni/WC con la adición de $WC_{(NPs)}$, se ha hecho en combinación nanopartículas de otros materiales y utilizando procesos de deposición modernos. Sin embargo, aún hay áreas de oportunidad para optimizar el rendimiento de estos recubrimientos depositados con un proceso convencional y más económico como el PTA.

Este estudio es uno de los muchos proyectos que buscan mejorar el desempeño y aumentar la vida útil de herramientas y componentes con la aplicación de recubrimientos. A diferencia de los estudios antes mencionados, en este caso se busca incrementar el rendimiento de los recubrimientos base-Ni con partículas de WC depositados mediante el proceso PTA adicionando sólo $WC_{(NPs)}$ para modificar la microestructura y buscar disminuir los defectos que se producen al depositar este tipo de recubrimientos e incrementar sus propiedades superficiales. La adición de diferentes porcentajes de nanopartículas de carburo de tungsteno permitirá identificar el efecto de las nanopartículas en el recubrimiento al aumentar su concentración.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Determinar el efecto de la adición de $WC_{(NPs)}$ en la microestructura y resistencia al desgaste de un recubrimiento base Ni obtenido mediante el proceso de plasma transferido por arco (PTA) depositado sobre superficies de acero ASTM A36.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Establecer una ruta de la adición de $WC_{(NPs)}$ en el metal fundido y analizar la influencia en el comportamiento de la aleación base níquel durante la solidificación del recubrimiento.
- ✓ Estimar los porcentajes de $WC_{(NPs)}$ en función de los niveles de dilución en los recubrimientos depositados por PTA. Así mismo, relacionar los eventos térmicos asociados con la dilución mediante técnicas calorimétricas.
- ✓ Correlacionar el efecto de la adición de $WC_{(NPs)}$ en la microestructura y formación de fases en los recubrimientos depositados por PTA. Este objetivo corresponde a un resultado más bien de carácter tecnológico, y sería una consecuencia de los dos primeros objetivos de mayor aporte científico.
- ✓ Evaluar los efectos combinados de las fases, carburos de tungsteno y las $WC_{(NPs)}$ en la medición de microdureza y en el desempeño tribológico de los recubrimientos. Con el fin de establecer de forma cuantitativa y descriptiva los efectos de los mismos en muestras sin y con $WC_{(NPs)}$.

1.3 Justificación

Las empresas están en constante búsqueda de materiales, maquinaria y procesos novedosos para obtener el mismo nivel de producción pero a menor inversión sin disminuir notablemente la calidad de sus productos. Tal es el caso de empresas, mineras, agrícolas y de extracción de hidrocarburos que utilizan herramientas, componentes y equipo fabricados de acero al carbono, ya que no están expuestos a ambientes de trabajo críticos como las herramientas en la industria metalmecánica [30]. Sin embargo, están bajo constante fricción con otros materiales de considerable dureza, lo que provoca que presenten desgaste paulatinamente hasta que ya no pueden ser utilizados. Se debe tener en consideración que reemplazar una herramienta o componente tiene un costo elevado, por lo cual es conveniente buscar soluciones ideales para cada elemento que prolonguen su vida útil a un costo viable. Recubrir la superficie de los elementos sometidos a desgaste es una opción económica y eficiente para solventar esta problemática. Para ello se deben seleccionar los materiales y procesos de recubrimientos que sean más eficaces para recuperar dichos elementos. Por esta razón, se propone analizar la eficacia del proceso de plasma transferido por arco (PTA) para depositar recubrimientos base-Ni y mejorar sus propiedades con la adición de $WC_{(NPS)}$, lo cual permitirá recuperar de forma eficiente los componentes deteriorados o proteger los componentes nuevos y prolongar su vida útil, traduciéndose en una disminución de costos considerables en la operatividad de los equipos que los utilizan.

1.4 Planteamiento del problema

Los recubrimientos de aleación base-Ni han sido ampliamente utilizados para reforzar y recuperar componentes con excelentes resultados. Para mejorar el rendimiento de los recubrimientos se han realizado mezclas como el compuesto Ni-WC que contiene 60% de WC (% en peso) que mejora notablemente la resistencia al desgaste. Sin embargo, es un riesgo incorporar una fracción tan

alta de partículas de WC a una matriz metálica ya que se pueden disolver completamente o descomponerse parcialmente en W_2C cuando aumenta la temperatura. Este tipo de carburo es más frágil que el WC y su presencia disminuye la propiedad de resistencia al desgaste de los recubrimientos. De igual forma, estos recubrimientos presentan alto grado de porosidad, así como tendencia a fracturarse debido a la diferencia entre la expansión térmica y dureza entre las partículas de WC, la aleación base níquel y el metal base [31].

En este estudio se adicionará $WC_{(NPs)}$ para mejorar las características del recubrimiento base-Ni aumentando la distribución homogénea de las partículas y refinando la microestructura en todo el recubrimiento. Para ello será indispensable encontrar las proporciones correctas del aporte y de $WC_{(NPs)}$ que resulten en un recubrimiento con mejores propiedades sin afectar considerablemente las propiedades del metal base.

El acero utilizado en este estudio es un acero al carbono ASTM A36 utilizado generalmente en la industria de la construcción de estructuras metálicas, sin embargo, se considera la aplicación en componentes de equipo para la minería, agricultura y extracción de hidrocarburos. El comportamiento de la adhesión del recubrimiento en este tipo de acero y el rendimiento del componente recubierto será una interrogante que se deberá responder con este trabajo.

1.5 Definición de hipótesis

Con el uso del proceso de plasma transferido por arco PTA se espera una mínima dilución lo que resulta en una modificación insignificante de la estructura del metal base y las $WC_{(NPs)}$ incrementarán la resistencia al desgaste de la aleación base-Ni ya que se espera que actúen como sitios de nucleación heterogénea que afinen la microestructura evitando la formación y propagación de grietas y al ser carburos de alta dureza funcionarán como refuerzo en el recubrimiento.

1.6 Límites de estudio

La aplicación de los resultados de este estudio está dirigido a la recuperación de componentes de acero ASTM A36 que generalmente se utilizan en el área minera, agrícola y de extracción de hidrocarburos donde el ambiente de trabajo no es tan agresivo como para utilizar aceros de alta aleación, pero que con la exposición permanente, la vida útil de los componentes se reduce considerablemente.

Se pretende analizar la microestructura obtenida para determinar las fases que se presentan en el recubrimiento y cómo influyen en las propiedades mecánicas que obviamente afectarán en su rendimiento. De igual forma, examinar el efecto del depósito del recubrimiento sobre el metal base realizando la medición de la dilución. Las propiedades mecánicas que se pretenden evaluar son la resistencia al desgaste mediante la prueba “pin on disk” y la dureza por microdurómetro Vickers.

CAPÍTULO 2

ESTADO DEL ARTE

2.1 Proceso de plasma transferido por arco PTA

2.1.1 Descripción del proceso

EL proceso PTA es una variación del proceso de soldadura por arco plasma (PAW, por sus siglas en inglés) el cual puede ser definido como un proceso de soldadura de arco con gas protector, donde la coalescencia de los metales es lograda a través del calor de entrada transferido por un arco creado entre un electrodo de tungsteno y la pieza de trabajo (arco transferido) o entre el electrodo y la boquilla (arco no transferido).

El proceso es una extensión del proceso GTAW, ambos utilizan gas protector y el arco es producido por un electrodo de tungsteno no consumible, pero utiliza un mecanismo ligeramente diferente para la entrega de calor al proceso. El arco calienta el gas conforme pasa a través de la antorcha. Este

calentamiento provoca una expansión del gas y su salida a través del orificio de la boquilla a alta velocidad. Ya que el gas fluye a una tasa que causaría turbulencia en el charco fundido, la tasa de flujo del gas generalmente usado está entre 0.1 a 5 litros por minuto para la mayoría de aplicaciones [32].

Cuando el material de aporte se suministra en forma de polvo el proceso se designa plasma transferido por arco (PTA, por sus siglas en inglés). El arco transferido funde el metal de aporte en forma de polvo y la superficie local del componente tratado de modo que será fundida la cantidad total del polvo y una película fina de la superficie del componente bajo el arco [33]. El PTA es el método predilecto para la aplicación de recubrimientos base Ni/WC. El recubrimiento se forma por el polvo de metal, el cual pasa a través de una boquilla al plasma y es depositado sobre el sustrato. El plasma calienta las partículas a temperaturas muy altas formando una unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato (ver Figura 2.1). El espesor del recubrimiento para una pasada puede ser de 2 a 5 mm. El resultado es una difusión homogénea de dureza en una matriz metálica, el cual tiene muy buenas propiedades de resistencia al desgaste.

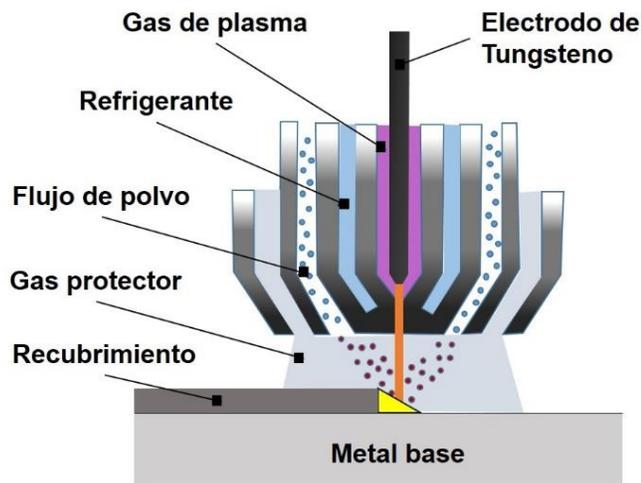


Figura 2.1 Esquema de la antorcha de PTA.

Este método permite la aplicación de recubrimientos gruesos, con muy baja dilución y una unión metalúrgica. La eficiencia del polvo está entre 75% y 95%. Debido a las altas temperaturas producidas por el arco, materiales con altos puntos de fusión pueden ser depositados con facilidad. Sin embargo, las altas temperaturas podrían resultar en una distorsión de la pieza de trabajo [34].

2.1.2 Equipo

El proceso de soldadura por arco de plasma puede ser utilizado en forma manual, mecanizado y operaciones robóticas. El equipo de PTA básico cuenta con una antorcha, la consola de control, fuente de poder, suministro de gas para plasma y gas protector, suministro de refrigerante para la antorcha, suministro de polvo como material de aporte y accesorios tales como interruptores, controlador de flujo de gas y control remoto de corriente (ver Figura 2.2) [32].



Figura 2.2 Equipo básico de PTA.

La configuración física del proceso PTA requiere del uso de tres flujos de gas, uno para el plasma, otro para transportar el metal de aporte en forma de polvo (gas de arrastre) y el otro como gas protector. El gas de plasma que sale

de la antorcha a través del orificio central permite controlar las características del arco y proteger el electrodo. El gas protector, introducido alrededor del arco protege el metal fundido. En muchas aplicaciones, el gas de protección es ionizado parcialmente para mejorar el rendimiento del gas de plasma. El argón es el gas preferido como gas de plasma por su bajo potencial de ionización. En la mayoría de las aplicaciones se suele usar también el argón como gas de protección y gas de arrastre [35].

2.1.3 Materiales de aporte para recubrimientos

Los materiales de aporte para el proceso PTA son en forma de polvo y fluyen a través de un ducto desde la tobera hacia la antorcha donde el arco de plasma los funde y los transfiere al metal base donde forman el recubrimiento. Por la finalidad del recubrimiento, que es proveer al metal base de una capa resistente al desgaste, impacto o corrosión, la mayoría de aportes son de superaleaciones que presentan un excelente rendimiento en ambientes de trabajo abrasivos y corrosivos. Existen en el mercado una amplia variedad de materiales de aporte en forma de polvo para cubrir con la demanda de la gran variedad de materiales con los que son fabricados los componentes usados en las industrias. Bajo ciertos ambientes de trabajo los recubrimientos de superaleaciones no son suficientes para contener la intensa acción abrasiva del medio. Por tal razón, se hace necesaria la combinación con ciertos carburos que proporcionen un aumento en el rendimiento del recubrimiento y en consecuencia una ampliación de la vida útil de los componentes recubiertos. Al igual que los aportes en forma de polvo, los carburos de metales duros como el tungsteno o titanio se reducen a partículas finas pero de tamaños nanométricos y se mezclan con el aporte de forma homogénea para lograr recubrimientos de alta calidad. En la Tabla 2.1 se presentan una serie de ejemplos de aportes en forma de polvo que se utilizan actualmente en la industria de la recuperación de componentes. La elección del aporte adecuado dependerá del material a recubrir y de las propiedades que se pretendan obtener.

Tabla 2.1 Ejemplos de aleaciones en forma de polvo para recubrimientos [36].

Aleación	Proveedor	Tipo de polvo	Dureza HRC
Base cobalto	Stellite 1	CoCrWCNiMoFeSi	51 – 60
Base níquel	Stellite Deloro 60	NiCrCFeSi	57 – 62
Base hierro	Stellite Delcrome 92	FeCoCrCNiMoSi	55 – 63

2.1.4 Parámetros de operación del proceso

Los parámetros del proceso de soldadura de PTA difieren en cuanto a su nivel de influencia sobre la calidad del recubrimiento obtenido, de esta forma se pueden clasificar en parámetros que tienen relación proporcional en la soldadura y los que no tienen influencia considerable. La composición y propiedades de recubrimiento son fuertemente influenciadas por la dilución obtenida. Es muy importante seleccionar y controlar los parámetros del proceso de soldadura para obtener la mínima dilución posible. Cuando la dilución es baja, la composición del depósito final será muy cercana a la del metal de aporte, manteniendo la resistencia al desgaste y a la corrosión en el recubrimiento.

Los parámetros de este proceso son numerosos pero los más importantes y que tienen relación directa en el porcentaje de dilución y por consiguiente en la calidad del recubrimiento son [33]:

- Corriente del arco
- Velocidad de avance
- Tasa de alimentación del polvo
- Frecuencia de oscilación de la antorcha
- Altura del arco

La corriente del arco tiene una relación directamente proporcional con el porcentaje de dilución. Si la corriente se incrementa, el porcentaje de dilución se incrementa y viceversa. Sin embargo, la velocidad de avance tiene una relación inversamente proporcional con el porcentaje de dilución. Si la velocidad de

avance decrece la dilución aumenta y si la velocidad de avance aumenta la dilución disminuye. La influencia de la tasa de alimentación del polvo en la dilución se advierte porque a menor flujo del polvo la mayor parte del calor generado funde el metal base. De igual forma, cuando el flujo del polvo es alto el exceso de metal fundido produce una profunda penetración. En ambos casos la dilución es alta. La frecuencia de oscilación de la antorcha y la altura del arco tienen una relación inversamente proporcional con el porcentaje de dilución, cuando estos aumentan la dilución disminuye y cuando disminuyen el porcentaje de dilución aumenta. Por último, la altura del arco influye en la dilución de forma inversamente proporcional, si la altura del arco es grande el calor se esparce en un área mayor y la dilución disminuye, por el contrario si la altura del arco es corta el arco se concentra en una área menor lo que provoca un aumento en la dilución.

Para cada tipo de recubrimiento existen niveles de parámetros de operación diferentes, los cuales contribuyen a depositar recubrimientos óptimos. Tales parámetros se deben determinar experimentalmente. Los recubrimientos de calidad son caracterizados por tener baja dilución, sin porosidad, superficie lisa y la distribución uniforme de la partículas de refuerzo [37].

2.2 Aceros ASTM A36

2.2.1 Características generales

La mayor parte de los aceros estructurales reciben la designación de los números ASTM. Un grado frecuente es el ASTM A36, que tiene un punto de fluencia mínimo de 36,000 psi y es muy dúctil. Es un acero con bajo carbono y laminado en caliente, disponible en láminas, placas, barras y perfiles estructurales.

Se desarrolló desde hace muchos años en Estados Unidos para la fabricación de estructuras remachadas, atornilladas y soldadas, mejorando el contenido de carbono de los aceros disponibles en aquella época, como el ASTM

A7. Con la innovación de este tipo de acero, las conexiones soldadas empezaron a desplazar a las remachadas que pronto desaparecieron.

La norma correspondiente establece los requisitos que deben cumplir los perfiles, placas y barras de acero al carbono, que se usan en construcciones remachadas, atornilladas o soldadas, para puentes, edificios o para propósitos estructurales en general. Incluye requisitos suplementarios cuando se requiera de alta resistencia al impacto. Cuando el acero se use en construcciones soldadas, el procedimiento de soldadura debe ser el adecuado para el tipo de acero y el servicio al que se destine [38].

2.2.2 Composición química

El conocimiento de la composición química es de suma importancia para predecir y controlar las propiedades mecánicas del acero. En la Tabla 2.2 se muestran los porcentajes en peso de los diferentes compuestos del acero ASTM A36 para los espesores disponibles en el mercado.

Tabla 2.2 Composición química (% peso.) del acero ASTM A36 [39].

Elemento	Perfiles	Placas > 380 mm de ancho					Barras; placas < 380 mm ancho			
Esesor (mm)	Todos	<20	20-40	40-65	65-100	100<	< 20	20-40	40-100	100<
C, % max.	0.26	0.25	0.25	0.26	0.27	0.29	0.26	0.27	0.28	0.29
Mn %	---	---	0.80 - 1.20	0.80 - 1.20	0.85 - 1.20	0.85 - 1.20	---	0.60 - 0.90	0.60 - 0.90	0.60 - 0.90
P, % max.	0.04	0.03	0.030	0.030	0.030	0.030	0.04	0.04	0.04	0.04
S, % max.	0.05	0.03	0.030	0.030	0.030	0.030	0.05	0.05	0.05	0.05
Si %	0.40 max.	0.40 máx	0.40 máx	0.15 - 0.40	0.15 - 0.40	0.15 - 0.40	0.40 máx.	0.40 máx.	0.40 máx.	0.40 máx.
Cu, % min	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

2.2.3 Propiedades mecánicas

Los elementos químicos presentes en el acero y los procesos de conformado como laminación, deformación en frío, temperatura de servicio, tienen una gran

influencia en las propiedades mecánicas, tales como resistencia, ductilidad, tenacidad, etc. Las principales propiedades mecánicas requeridas en los aceros ASTM A36 se muestran en la Tabla 2.3 [39].

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas requeridas del acero ASTM A36 [39].

Conformado del acero		
Propiedades mecánicas	Placas y barras	Perfiles
Resistencia a la tensión MPa	400-550	400-550
Límite elástico MPa	250	250
Elongación en 200 mm, % min.	20	20
Elongación en 50 mm, % min.	23	21

2.2.4 Soldabilidad

La soldabilidad se define como el conjunto de propiedades que tiene un acero estructural para permitir efectuar uniones soldadas que presenten características suficientes de continuidad metalúrgica, tomando en consideración que esta propiedad debe definirse respecto a un proceso de soldadura determinado. Las características del acero, y particularmente su composición química influyen de manera significativa en la soldabilidad.

Una manera sencilla para determinar la soldabilidad del acero son las formulas del carbono formulas del carbono equivalente que expresan la influencia relativa de los elementos químicos elementos químicos respecto al carbono en la soldabilidad (ver

Tabla 2.4). La ecuación más utilizada para calcular el carbono equivalente es la propuesta por el Instituto Internacional de Soldadura (IIW, por sus siglas en inglés) y es la siguiente [38]:

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr+Mo+V)}{5} + \frac{(Ni+Cu)}{15} \quad (1)$$

Tabla 2.4 Soldabilidad del acero en función del carbono equivalente CE [38].

Carbono equivalente CE	Soldabilidad
CE<0.40	Excelente
0.41<CE≤0.45	Buena
0.46<CE≤0.52	Regular
CE>0.52	Pobre

2.2.5 Aplicaciones

Por las propiedades mecánicas y su bajo costo, el acero ASTM A36 ha sido uno de los aceros más utilizados, desde su ingreso al mercado, en industrias importantes como la construcción, agrícola, minera, petrolera, automotriz y otros. Aunque en la actualidad ha estado siendo desplazados por nuevos aceros con propiedades superiores. Lo podemos encontrar en herramientas, utensilios, componentes mecánicos, componentes de electrodomésticos y maquinaria en general, tubería para transporte de hidrocarburos, construcciones civiles, etc.

Un uso importante del acero ASTM A36 es en la construcción de oleoductos que por las largas distancias de donde se extraen los hidrocarburos sigue siendo conveniente utilizar un material de bajo costo aunque tenga que ser recubierto para protegerlo de la corrosión. Existen muchos miles de kilómetros de tubería que transportan petróleo o gas, que obviamente están expuestos a desgaste tanto superficial por corrosión debido a la acción de la humedad del medio que rodea el tubo como en el interior por la presencia de partículas duras que viajan junto con los hidrocarburos [40].

2.3 Material de aporte para recubrimientos

2.3.1 Superaleaciones

Una superaleación es una aleación basada en elementos del grupo VIII (níquel, cobalto y hierro con alto porcentaje de adición de níquel) a la cual se le agrega múltiples elementos de aleación. La principal característica de estas aleaciones es que demuestran una combinación relativamente alta de resistencia mecánica y estabilidad superficial a altas temperaturas.

Las superaleaciones son las aleaciones metálicas de composición más compleja desarrolladas para uso comercial. Su compleja composición permite el desarrollo de un amplio rango de aleaciones que pueden ser optimizadas a través de su procesamiento para aplicaciones específicas. El alto nivel de inversión y la complejidad de la composición y procesamiento hacen que el costo de las superaleaciones ande en el rango de 30 a 200 veces más caro que el acero inoxidable [41].

El hierro, níquel y cobalto son generalmente de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC) cuando son el componente base en las superaleaciones, pero a temperatura ambiente el hierro y el cobalto no presentan esta estructura, se necesita que la temperatura aumente o que estén en aleación con otros elementos para estabilizar la estructura CCC generalmente con el níquel quien actúa como estabilizador y a la vez mejora sus propiedades. La densidad está influenciada por la adición de aleantes: el aluminio, titanio y cromo reducen la densidad, mientras que el tungsteno, renio y tantalio la incrementa. La resistencia a la corrosión depende principalmente de elementos en la aleación como cromo y aluminio y el ambiente experimentado.

La temperatura del inicio y los rangos de fusión de la superaleación están en función de la composición y el procesamiento previo. Generalmente, la temperatura del inicio de la fusión es mayor para la superaleación base-cobalto

que para la base-níquel o hierro. La superaleación base-níquel puede comenzar a fundir a temperaturas bajas como 1204 °C [42].

2.3.2 Aleaciones base níquel

Las aleaciones base níquel son uno de los más importantes materiales para ingeniería, debido a que puede ser usado en un amplio rango de ambientes y aplicaciones. Esta aleación puede ser utilizada para resistencia a la corrosión y alta resistencia a baja y alta temperatura, ductilidad y tenacidad a bajas temperaturas, las propiedades eléctricas específicas y muchas otras propiedades físicas dependen de la aplicación. Los materiales de aporte para soldadura fabricados con aleaciones base níquel poseen gran variedad de ventajas frente a otro tipo de aportes como la habilidad de ser diluida por un gran número de elementos de aleación manteniendo la resistencia y ductilidad desde temperaturas criogénicas a temperaturas cercanas a la línea de solidus [43].

La composición de algunas aleaciones base níquel importantes se muestran en la Tabla 2.5 En estas aleaciones son usados un gran número de elementos de aleación, la mayoría contiene una cantidad significativa de cromo, cobalto, aluminio y titanio. Pequeñas cantidades de boro, zirconio, y carbono son utilizadas frecuentemente. Otros elementos que son agregados, pero no en todas las aleaciones son el renio, tungsteno, tantalio, hafnio, rutenio, molibdeno, niobio y zirconio. También ciertas aleaciones tienen considerables porcentajes de hierro, usualmente llamadas níquel-hierro.

Tabla 2.5 Composición de algunas aleaciones base níquel comunes [44].

Aleación	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	Re	Ru	Fe	Hf	C	B	Zr	Ni
Nasair 100	9.0		1.0	10.5	5.75	1.2	3.3									Bal.
PWA 1422	9.0	10.0		12.0	5.0	2.0		1.0				1.5	0.14	0.015	0.1	Bal.
Rene 80	14.0	9.0	4.0	4.0	3.0	4.7						0.8	0.16	0.015	0.01	Bal.
RR 2000	10.0	15.0	3.0		5.5	4.0										Bal.
TMS-75	3.0	12.0	2.0	6.0	6.0		6.0		5.0			0.1				Bal.
Alloy 10	11.5	15.0	2.3	5.9	3.8	3.9	0.75	1.7					0.03	0.02	0.05	Bal.
HastelloyS	15.5		14.5		0.3						1.0			0.009		Bal.
Incoloy800	21.0				0.38	0.38					45.7		0.05			Bal.
Inconel600	15.5										8.0		0.08			Bal.
Inconel738	16.0	8.5	1.75	2.6	3.4	3.4	1.7	0.9					0.11	0.01	0.05	Bal.
TMS162	2.9	5.8	3.9	5.8	5.8		5.6		4.9	6.0		0.09				Bal.
Nimonic75	19.5					0.4					3.0		0.10			Bal.

El comportamiento de los elementos en la aleación y su influencia en la estabilidad de una fase dependen fuertemente de su posición en la tabla periódica. El grupo Ni, Co, Fe, Cr, Ru, Mo, Re y W prefieren dividir a la fase γ y austenítica y de este modo estabilizarla. Estos elementos tienen un radio atómico no muy diferente del níquel. El grupo de Al, Ti, Nb y Ta tienen mayor radio atómico, lo que promueve la formación de fases ordinarias como el compuesto $Ni_3(Al, Ta, Ti)$, conocido como γ' . El Bo, C y Zr constituyen una tercera clase que tiende a segregarse al límite de grano de la fase γ , a causa de su tamaño atómico que es muy diferente del Ni. El Cr, Mo, W, Nb, Ta y Ti son particularmente formadores de carburo; el Cr y Mo son formadores de boruros.

La microestructura típica de una aleación base níquel consiste en varias fases [44]:

- La fase gama (γ). Exhibe una estructura CCC y en casi todos los casos forma una fase continua, es la matriz en la cual otras fases residen. Tiene una considerable concentración de elementos como Co, Mo, Ru y Re.
- El precipitado gama prima (γ'). Esta se forma como una fase de precipitado, el cual es casi coherente con la matriz γ , es rica en elementos como Al, Ti y Ta. En la aleación Ni-Fe es rica en Ni, relacionada con la fase γ'' , que es preferible en lugar de γ' .

- Carburos y boruros. El carbono, presente en porcentajes mayores a 0.2% en peso, combinado con elementos como Ti, Ta y Hf forman carburos MC. Durante el procesamiento o servicio se puede descomponer en otras especies como $M_{23}C_6$ y M_6C , los cuales prefieren alojarse en los límites de grano de γ , que son ricos en Cr, Mo y W. El boro puede combinarse con elementos como el cromo o molibdeno para formar boruros que se alojan en el límite de grano de γ .

2.3.3 Carburos como partículas de refuerzo

Los carburos son una clase de materiales cerámicos que tienen gran interés para la comunidad científica debido a sus excepcionales propiedades mecánicas, físicas, químicas e incluso biológicas. Es por eso, que los carburos son la base de cerámicos avanzados que tienen numerosas aplicaciones como en la industria de herramientas, ingeniería mecánica, óptica, electrónica, tecnología nuclear, industria química y muchas otras aplicaciones recientes.

Desde el punto de vista químico, los carburos son compuestos en el cual el carbono está combinado con elementos metálicos o semimetálicos con menor electronegatividad. Estos pueden ser clasificados en base a la composición química, unión química, método de fabricación, forma física, o de acuerdo a su aplicación. Sin embargo, la interrelación de características atómicas juega un papel importante en la formación de los carburos, por ejemplo, la diferencia de electronegatividades del carbono y el metal, el tamaño atómico de cada elemento y el tipo de unión correspondiente. De acuerdo a este criterio se pueden distinguir cuatro clases de carburos [45]:

- Carburos salinos, con alta electronegatividad y comportamiento iónico, son formados por elementos del grupo I, II y III de la tabla periódica. Por ejemplo, Be_2C , Al_4C_3 , Na_2C_2 , Li_4C_3 Mg_2C_3 .

- Carburos covalentes, el boro y el silicio son los únicos elementos que son más similares al carbono en tamaño y electronegatividad, forman carburos con alto grado de unión covalente como SiC y B₄C.
- Carburos intersticiales, están formados por metales de transición con tamaño de átomos relativamente grandes. Los pequeños átomos de carbono ocupan los espacios intersticiales de la red de átomos del metal.
- Carburos de transición intermedia, son carburos de metales de transición con electronegatividad intermedia y propiedades metálicas. El tamaño del ion del metal en el carburo de metal de transición es más pequeño que el tamaño crítico 0.135 nm y el acomodo del átomo de carbono en la posición intersticial es imposible sin la distorsión de la red cristalina.

Las fuentes naturales de carburos de metales de transición, así como el carburo de silicio son extremadamente raras. Todos los materiales cerámicos de base de carburos se derivan de materiales sintéticos. Se hacen a partir de polvos y por lo tanto dependen en gran medida de los polvos de partida. Todos los carburos se pueden preparar por calentamiento de casi cualquier fuente de metal y carbono a altas temperaturas. Existen muchas formas de lograr la síntesis para la obtención de polvos de carburos como [45]:

- Síntesis por combustión sólida por combinación directa de los elementos a elevadas temperaturas.
- Reacción de reducción carbotérmica de compuestos de óxido de metal.
- Síntesis de la fase de vapor.
- Pirolisis de compuestos metal-orgánicos.
- Reacción por láser inducido.
- Ruta sol-gel.
- Síntesis plasma químico.

2.3.3.1 Carburo de Tungsteno (WC)

El carburo de tungsteno es considerado uno de los más eficientes materiales cerámicos en combinación con alguna matriz metálica o como un carburo cementado gracias a su combinación única de propiedades como alto módulo de Young, (550 Gpa), alto punto de fusión (2870 °C), alta dureza, alta densidad (15.63 g/cm³) y una excelente resistencia a la corrosión y desgaste. En estudios recientes se ha observado que existe una estrecha relación entre las propiedades de las partes manufacturadas y el tamaño de las partículas de WC. Cuando las partículas son finas la dureza y la tenacidad aumentan alargando la vida y el desempeño de los componentes [46–48].

El proceso tradicional de fabricación de WC es muy complejo y envuelve varios pasos críticos. El polvo de tungsteno es producido en múltiples pasos mediante la reducción de óxido de tungsteno en una atmósfera de hidrógeno. El polvo de tungsteno se mezcla adicionalmente con carbono y se calienta a temperaturas superiores a 1600 °C para la carburación y la formación de carburo de tungsteno. Sin embargo, en los últimos años se ha avanzado en métodos de síntesis como explosión de alambres, molino de bolas, síntesis química de vapor, plasma síntesis y muchos otros procesos en los que se sigue innovando para obtener partículas de menor tamaño y más homogéneas [49]. Durante la síntesis se pueden encontrar principalmente dos carburos individuales: W₂C y WC. La estructura cristalina del mono carburo de tungsteno WC es de particular interés ya que posee una estructura hexagonal simple, la cual no es observada en el metal puro y resulta de la introducción de planos de átomos de carbono [50].

2.3.4 Aleaciones base-Ni/WC

Las aleaciones base níquel, como material de aporte, han sido utilizadas en muchas aplicaciones en diferentes industrias, tanto para reparaciones como para aplicaciones preventivas en superficies sometidas a degradación de algún tipo,

como en componentes en el procesamiento de minerales, exploración petrolera, industria energética, industria del cemento etc. La aleación base níquel más utilizada es la aleación NiCrBSi ya que presenta excelentes propiedades tecnológicas, junto con propiedades mecánicas necesarias para las condiciones de servicio que se le da a los componentes. Aunque estas aleaciones siguen siendo un material eficiente en algunas áreas de la industria en otras se ha mejorado considerablemente gracias a la adición de partículas duras que amplían su rango de resistencia al desgaste y a la corrosión. Materiales cerámicos y específicamente carburos de metales de transición son las partículas por excelencia adicionadas a las aleaciones base níquel, gracias a las propiedades mecánicas que aportan a la aleación como mayor resistencia al desgaste y la corrosión, elevado punto de fusión y alta dureza [17,51].

Al combinar carburos con un aglutinante metálico se forma un compuesto de matriz metálica (MMC, por sus siglas en inglés), el resultado es un recubrimiento resistente al desgaste que ofrece mayores ventajas comparado con otros materiales. La microestructura única de los MMCs concede al recubrimiento soportar altas tensiones de tracción y de compresión por la transferencia y distribución de la carga aplicada de la matriz dúctil a la fase dura reforzada, mientras que al mismo tiempo ofrece alta resistencia al desgaste [52].

Con la adición de WC se consigue un rendimiento superior en la resistencia al desgaste del recubrimiento puesto que las partículas combinan alta dureza, bajo coeficiente de expansión térmica, baja plasticidad y buena humectación por metales fundidos. Sin embargo, las propiedades del recubrimiento dependen de varios aspectos como el método de deposición y principalmente la morfología, tamaño y fracción de volumen de las partículas en el recubrimiento [53, 54].

Existen varios procesos para depositar este tipo de compuesto de los que se destaca el plasma transferido por arco (PTA, por sus siglas en inglés) y el láser cladding, cada uno con diferentes características con los que se consiguen recubrimientos con relativas diferencias de calidad [55]. Los MMCs de WC pueden ser depositados por el proceso PTA, usando la mezcla en forma de polvo

que ha demostrado excelentes resultados. Se ha encontrado en varios estudios que ambos procesos generan las condiciones para que haya disolución de las partículas de carburo y se forman fases de naturaleza frágil que disminuyen la calidad y vida útil de los recubrimientos [15, 18, 36, 56].

Los carburos están compuestos por metales formadores de carburo y de carbono. El coeficiente de difusión del carbono en la matriz es por lo general más alto que el coeficiente de difusión del metal formador de carburo. Por lo tanto, el carbono difunde más rápido fuera del carburo que el metal formador de carburo. Debido a la gran diferencia en la velocidad de difusión es como llega la descarburación del carburo si se alcanza la energía de activación formando una zona de interface. El carbono libre es capaz de formar carburos mixtos en la interface. Aunque hay otros factores que influyen en este proceso, es el alto calor de entrada producido por los procesos de deposición el factor más evidente. Las altas temperaturas asociadas con estos procesos inducen a transformaciones de fase (formación de fases frágiles como W_2C) y crean porosidad en el recubrimiento [15, 18, 36].

Las partículas de WC se presentan en varias formas, y como se mencionó antes, la forma de la partícula y el tamaño repercuten en la calidad de los recubrimientos. Se ha observado que las partículas angulares y esféricas de WC son más afectadas que los carburos de tungsteno monocristalinos por la disolución durante el depósito de un recubrimiento [14]. De igual forma, la forma de las partículas influye en la microestructura y resistencia al desgaste, partículas trituradas producen una superficie más resistente al desgaste, obviamente entre más finas sean las partículas mejor distribuidas estarán en el recubrimiento y las propiedades serán más homogéneas [52]. Por otro lado, las partículas angulares son propensas a generar fisuras debido a que las esquinas agudas son concentradores de esfuerzos [31].

Los carburos de tungsteno que se producen pueden ser carburos monocristalinos (WC) o un carburo eutéctico (WC/W_2C). El carburo monocristalino tiene una estructura hexagonal compacta y un contenido

estequiométrico de carbono de 6.13%. El carburo tiene propiedades anisotrópicas, la dureza y la resistencia a la fractura dependen del empaquetamiento atómico de los planos cristalográficos.

Los carburos eutécticos (tipo WC/W₂C) están disponibles en forma angular o esférica. La dureza de estos polvos están vinculadas al espesor de la estructura laminar, estructura eutéctica, pero típicamente está en el rango de 1700 a 2200 HV [34].

La fracción de volumen de partículas en el recubrimiento influye en la disolución de WC ya que una fracción alta de partículas resulta en alta energía de activación para que los carburos difundan [18]. K. Van Acher et al. [19], estudió el efecto del tamaño y la concentración de WC en un recubrimiento base níquel y publicó que el aumento en la concentración de partículas y la disminución en el tamaño de estas tienen un aporte favorable en la resistencia al desgaste. El coeficiente de desgaste disminuye de forma logarítmica con la concentración de carburos. En cuanto a la dureza del recubrimiento, esta disminuye linealmente con la concentración de carburos, pero el tamaño de las partículas no tuvo efectos considerables. Fernández et al. [20], reporta que hay una gran diferencia entre el porcentaje de WC que se agrega y el porcentaje real de concentración en el recubrimiento. Esta diferencia se da por la morfología y densidad de las partículas durante el proceso de solidificación. Es cierto que el desgaste disminuye exponencialmente con el porcentaje real de WC, pero que no se observa una disminución significativa en el desgaste con una concentración de partículas en la superficie por encima del 30% en peso de WC.

La química de la matriz de aleación también puede amplificar la disolución de los carburos. La presencia de cromo en la aleación de níquel ha demostrado que acelera la disolución de carburos de tungsteno [15].

2.3.5 Nanopartículas

Las nanopartículas son partículas ultra finas de tamaño del orden nanométrico, la millonésima parte de un mm. En el sentido más estricto, se considera como las partículas menores a 10 o 20 nm donde las propiedades físicas de los materiales sólidos podrían cambiar drásticamente. Pero en general se llama nanopartículas a las partículas entre 1 y 100 nm.

Las nanopartículas se caracterizan por dos aspectos principales en donde reside su importancia tecnológica [57]:

- La activación de superficie de la partícula, las nanopartículas tienden a ser afectadas por el comportamiento de los átomos o moléculas que la forman y muestran propiedades diferentes que el sólido del mismo material. Esto se atribuye al cambio de estado de la unión de los átomos o moléculas que la forman. En la superficie de las nanopartículas la fracción de átomos o de moléculas son más activas que las del interior, lo que conduce a fácil unión con los materiales que están en contacto y provoca diversos cambios en las propiedades de las partículas.
- Incremento del área superficial, durante la micronización de la partícula sólida, el área superficial específica incrementa generalmente en proporción inversa al tamaño de partícula. El incremento del área superficial específica influye directamente en propiedades tales como la velocidad de disolución y de reacción de las partículas.

Las propiedades físicas tales como el punto de fusión y la constante dieléctrica misma, las cuales han sido consideradas como propiedades específicas, pueden cambiar cuando las partículas llegan a tamaños nanométricos. En un sentido más amplio, se podría relacionar el cambio en varias características y comportamientos de partículas y polvos con el tamaño de las partículas. Las nanopartículas tienen varias características únicas en propiedades morfológicas y estructurales, propiedades electromagnéticas, propiedades térmicas, propiedades ópticas y propiedades mecánicas.

Las nanopartículas usualmente exhiben funciones colectivas. Por lo tanto, el estado de dispersión y las condiciones circundantes junto a las propiedades físicas de las partículas mismas son importantes. En la mayoría de los casos, las nanopartículas existen como agregados en otros materiales, son raramente utilizadas solas, siempre están dispersadas en otros materiales o combinados con ellos, con lo que se debe tener cuidado porque el desempeño del producto final depende de las condiciones de dispersión.

Las nanopartículas se presentan en tres dimensiones y pueden tomar varias formas. El tamaño de partícula es un término para representar las tres dimensiones de la partícula en un solo valor escalar unidimensional. El tamaño de una partícula esférica se representa por su diámetro, para formas irregulares se puede utilizar un valor escalar unidireccional de la geometría de la partícula, etc.

Las propiedades mecánicas varían con la disminución en el tamaño de la partícula. Se conoce que la resistencia del metal y materiales cerámicos mejoran por la disminución del tamaño de grano a nano tamaño. En los materiales metálicos, el límite elástico aumenta con la disminución del tamaño de grano y luego disminuye con una disminución excesiva [57].

Las nanopartículas son diseñadas y preparadas con estructura de partícula y molécula que pueden tener funciones para diferentes aplicaciones. El tamaño y la forma dependen de la aplicación que se le dará. Además, la superficie y la estructura interna están compuestas comúnmente de multicapas y multifases conteniendo múltiples componentes para proveer la función deseada. Las moléculas y átomos en la capa superficial están en un estado activo diferente de aquellas en el sólido. La estructura interna puede ser clasificada simplemente en matriz monolítica y construcción núcleo-corteza [58].

Las aplicaciones en las que se utilizan las nanopartículas son bastas y son muchos los estudios que se están realizando en muchas industrias para mejorar los materiales. Se ha reconocido los usos de nanopartículas como aporte para

reforzar recubrimientos, con lo que se incrementa el desempeño de estos en ambientes de desgaste y corrosión [59].

Gracias a los avances científicos se ha logrado reducir el tamaños de partículas cerámicas que son de mucha importancia para la industria de recubrimientos, nanopartículas de óxidos y carburos se pueden encontrar en el mercado, aunque su uso depende del proceso para depositarlas ya que su densidad y alta adherencia hacen difícil su alimentación hasta la zona de proyección térmica de los procesos. En los procesos de rociado térmico para producir recubrimientos se ha logrado el uso de nanopartículas mediante la aglomeración previa, polvos nanoestructurados y el uso de fluido para transportar las partículas hasta la zona caliente. Sin embargo, los carburos de tamaño nanométrico tienden a ser descarburados con facilidad reduciendo la calidad de los recubrimientos [60].

Con la incorporación de nanopartículas a los recubrimientos, los micromecanismos de deformación plástica cambian y la presencia de límites de grano es muy grande comparado a los materiales convencionales. Este es un efecto significativo en las propiedades mecánicas resultantes incrementando la tenacidad a la fractura y resistencia del material [61].

Zhu et al. [62], investigó el comportamiento de un recubrimiento de WC-Co nanoestructurado y uno convencional, depositado por rociado de plasma en vacío. Reportó que el recubrimiento de WC-Co nanoestructurado presentó mayor resistencia al desgaste que el recubrimiento WC-Co convencional, su velocidad de desgaste fue de una sexta parte menor bajo cargas de 40 a 60 N. El incremento de la resistencia al desgaste me del recubrimiento nanoestructurado se atribuyó a su dureza y tenacidad superior. La diferencia de microestructuras y propiedades de los dos recubrimientos condujo a diferentes comportamientos tribológicos. El mecanismo de desgaste del WC-Co nanoestructurado fue la deformación plástica con fractura de la superficie, mientras que la del WC-Co convencional fue la eliminación inicial de la fase aglutinante seguido por la fragmentación o desprendimiento de granos de carburo. Otros estudios

realizados también muestran el buen desempeño de los recubrimientos WC-Co nanoestructurados y las excelentes propiedades que se pueden obtener, aunque se debe considerar que existe una limitación por la importante descarburación del cerámico [22, 24, 63].

Las aleaciones base níquel tienen un amplio campo de aplicación. Los recubrimientos base níquel se utilizan en múltiples industrias y se han hecho muchos avances para mejorar su rendimiento como el adicionarle partículas de refuerzo cerámicas que mejoran el desempeño de los recubrimientos frente a ambientes agresivos. Sin embargo, el uso de nanopartículas como partículas de refuerzo es relativamente nuevo y no son muchas las investigaciones en este rubro. En la deposición de películas finas de recubrimientos base níquel, L. Benea et al. [23], estudió el comportamiento de un recubrimiento de Ni/nano-WC frente al desgaste en condiciones secas y húmedas, el recubrimiento fue hecho por electro-codeposición y se reportó que se mejoró la nanodureza y la resistencia al desgaste en ambas condiciones, en relación al recubrimiento níquel puro. Resultados similares reportó S. Mohajeri et al. [64] al depositar Ni/nano-WC en una placa de cobre, la resistencia al desgaste y la adhesión se incrementó considerablemente. De igual forma, se ha analizado el efecto de las nanopartículas de ZrO_2 en una matriz de níquel, se encontró un incremento en el desempeño del recubrimiento gracias al refinamiento del grano de la matriz de Ni por las nanopartículas de refuerzo y su buena dispersión en el recubrimiento [25]. F. Fernández et al. [20] determinó que la adición de nanopartículas de zirconia (ZrO_2) influye considerablemente en la microestructura, microdureza y resistencia al desgaste de un recubrimiento base níquel. La dureza y la resistencia al desgaste se mejoraron notablemente.

El uso de procesos de deposición más robustos como el láser cladding y el PTA no han sido investigados ampliamente para determinar su influencia en el depósito de recubrimientos nanoestructurados. Qing Yu Hou et al. [11], estudió la influencia de las nanopartículas de Al_2O_3 (alúmina) en la microestructura y resistencia al desgaste de un recubrimiento de aleación base níquel depositado

por PTA, reportó que no hubo un cambio sustancial en la microestructura, pero suficiente para incrementar la resistencia al desgaste 1.57 veces más que el recubrimiento sin nanopartículas. Por otro lado, W. Hong-yu et al. [27], realizó una investigación sobre el comportamiento al desgaste a altas temperaturas de una aleación base níquel reforzada con nanopartículas de Al_2O_3 , SiC y CeO_2 demostrando que el efecto de los tres tipos de nanopartículas en la resistencia al desgaste a altas temperaturas es el mismo que el efecto en la dureza del recubrimiento. Ambas propiedades mejoran con la adición de cada tipo de nanopartícula. P. Farahmand et al. [28] investigaron el efecto de $\text{WC}_{(\text{NPs})}$ y adición elemento de tierras raras en un recubrimiento por láser de Ni/WC. La adición de $\text{WC}_{(\text{NPs})}$ y La_2O_3 mejoraron la homogeneidad del recubrimiento, el refinamiento microestructural, y la microdureza del recubrimiento correspondientemente. En un trabajo reciente de los autores [29], se informó que una adición óptima de $\text{WC}_{(\text{NPs})}$ (5% peso.), La_2O_3 (1% peso.) y Mo (1% peso.) refina el tamaño de grano del aglutinante de Ni y mejora la dureza, la capacidad de pasivación del recubrimiento bajo corrosión, y la resistencia al desgaste. En el recubrimiento Ni/60%WC depositado por láser, la presencia de $\text{WC}_{(\text{NPs})}$ y Mo actuaron como inhibidores de grano y reforzaron la matriz.

2.4 Mecanismos de desgaste

Las propiedades tribológicas son una característica imprescindible en cualquier recubrimiento, la selección para una u otra aplicación depende del desempeño del recubrimiento en condiciones de servicio altamente agresivas. La abrasión, el desgaste y la lubricación son los tres tópicos fundamentales en la interacción entre dos superficies, por tanto se deben analizar para inferir el comportamiento de un recubrimiento en condiciones reales de servicio.

2.4.1 Principios de fricción

La fricción se manifiesta como una pérdida gradual de energía cinética cuando dos cuerpos se encuentran en contacto y movimiento relativo. Es la fuerza de resistencia al movimiento de un cuerpo, cuando este se desplaza sobre otro, siendo esta fuerza tangencial a la interfase y en sentido contrario al desplazamiento. Usualmente es proporcional a la fuerza normal a la superficie. La constante de proporcionalidad es denominada coeficiente de fricción, el cual es la proporción entre la fuerza de fricción y la carga.

El mecanismo de fricción básico define que las superficies no son completamente planas a nivel microscópico, existen crestas y valles, asperezas y depresiones. Cuando dos superficies se juntan, se tocan íntimamente solo en las puntas de las asperezas. En estos puntos, la presión de contacto puede estar cerca de la dureza del metal más blando y la deformación plástica tiene lugar a una escala local. El coeficiente de fricción entre dos materiales depende de varios factores [65]:

- Composición del material
- Superficie final de cada sólido
- La naturaleza del ambiente circundante
- La fuerza que sostienen los sólidos en contacto (carga)
- Velocidad relativa del movimiento
- Naturaleza del movimiento relativo
- Naturaleza del contacto
- Temperatura de la región de interface
- Historial previo de la superficies

Existen muchas recopilaciones de pruebas realizadas en condiciones diversas que arrojan el coeficiente de fricción de muchos materiales y se pueden encontrar en la literatura, para el caso, el coeficiente de fricción del WC en condiciones cinéticas es de 0.34.

2.4.2 Desgaste

El desgaste puede definirse como el daño a una superficie sólida causada por la remoción o desplazamiento de material por la acción mecánica de un sólido, líquido o gas en contacto. El desgaste es la causa más común de modo de falla de los componentes de máquinas. Los tipos de desgaste se pueden clasificar de varias formas. Una clasificación simple se basa en la presencia o ausencia de lubricante efectivo, el desgaste puede ser llamado lubricado o no lubricado. Otra forma sería clasificarlo en base al mecanismo fundamental que está operando. Aunque es complicado porque en muchos casos varios mecanismos operan a la vez. En la literatura se pueden encontrar muchas formas de clasificar el desgaste y no hay un criterio común [65]. Sin embargo, los tipos de desgaste se pueden agrupar en tres categorías [66]:

- Desgaste abrasivo
- Desgaste por deslizamiento
- Desgaste por erosión

El tipo de desgaste encontrado en una aplicación particular es un factor importante que influye en la selección de un material resistente al desgaste.

2.4.2.1 Desgaste abrasión

El mecanismo de desgaste por abrasión incluye deformación plástica, fractura dúctil y fractura frágil. La ductilidad del material y las condiciones de desgaste determinan el mecanismo que prevalece.

El desgaste por abrasión sucede debido a la indentación de una superficie por una partícula dura, seguido por el movimiento lateral de la partícula, la cual extiende la deformación y finalmente causa la remoción del material. La cantidad de material removido en una situación de desgaste abrasivo es directamente proporcional a la distancia cubierta por la partícula dura e inversamente

proporcional a la dureza de la superficie. Relativamente, la resistencia al desgaste es la inversa de la cantidad de material removido [67].

Esta forma de desgaste en metales es causada frecuentemente por partículas no metálicas, pero las partículas metálicas también pueden causar abrasión. El efecto de la abrasión es particularmente evidente en áreas de la industria agrícola, minera, remoción de tierra y esencialmente en cualquiera donde se maneje rocas, suciedad y minerales.

La abrasión usualmente se categoriza de acuerdo al tipo de contacto. Los tipos de contacto incluyen desgaste entre dos cuerpos y tres cuerpos. El primero ocurre cuando un objeto abrasivo entra en contacto a lo largo de una superficie y el segundo, cuando un abrasivo está atrapado entre dos superficies [65].

2.4.2.2 Desgaste por deslizamiento

De los tres tipos de desgaste, el deslizamiento es el mecanismo más complejo por el diferente comportamiento que muestran los materiales a las condiciones de este tipo de desgaste. El desgaste ocurre cuando dos superficies sólidas se deslizan una contra la otra con una cierta carga normal.

Las características básicas de desgaste de las superficies del metal están relacionadas con las características de contacto entre estas superficies [67]:

- El contacto efectivo entre las superficies solo ocurre en los puntos de contacto, los puntos altos de cada superficie.
- El área de contacto efectiva es más pequeña que la superficie total. El área de contacto efectiva es igual a la suma de todas las áreas de contacto de los puntos altos y es proporcional a la carga aplicada.
- En muchos casos y usualmente en los metales, los puntos altos sufren deformación plástica, lo que significa que el esfuerzo de contacto es mayor que el esfuerzo de fluencia del material más blando.

El concepto de coeficiente de desgaste puede ser usado para comparar las propiedades de desgaste de diferentes materiales. Usualmente, el coeficiente de desgaste es medido con un dispositivo de prueba estándar. El coeficiente puede ser entendido como el promedio entre el volumen de material deformado y el volumen de material removido en una situación de desgaste por deslizamiento.

2.4.2.3 Desgaste por erosión

El desgaste por erosión es la pérdida de material de la superficie que resulta del impacto repetido de pequeñas partículas sólidas. Las manifestaciones de la erosión en el servicio por lo general incluyen el adelgazamiento de los componentes y rugosidad superficial. Las variables que pueden afectar la erosión se pueden separar en términos generales en tres tipos: variables de impacto que describen el flujo de partículas, variables de partículas y variables de materiales. La tasa de erosión se da comúnmente en términos de masa o volumen de material removido por unidad de masa impactada, se prefiere el volumen porque permite comparar el espesor perdido entre materiales de diferentes densidades [65].

Se identifican cuatro formas distintas de desgaste por erosión [66]:

- Erosión por partículas sólidas, solidas es causado por el impacto de pequeñas partículas sobre una superficie.
- Erosión por gotas de líquido, consiste en la erosión de la superficie por la sucesión de olas que impactan en ella.
- Erosión por cavitación, se produce por el contacto de la superficie con los chorros de líquido que se presenta debido a la implosión de burbujas que se forman debido al cambio de presión en el líquido. Las burbujas se forman cuando la presión en el líquido cae por debajo de su presión de vapor.
- Erosión por suspensión, es similar a la erosión por partículas sólidas, excepto que existen diferencias en la viscosidad de los fluidos que transportan las partículas.

2.4.2.4 Pruebas de desgaste

Los métodos usados convencionalmente en el laboratorio para evaluar la resistencia al desgaste abrasivo y por erosión de recubrimientos base WC incluye pruebas estándar de erosión como la ASTM G16 o ASTM G73, las pruebas para tres cuerpos en abrasión tales como ASTM G65 (arena seca/rueda de goma), ASTM G105 (arena húmeda/rueda de goma) o ASTM B611 (suspensión de alúmina/rueda de acero, especialmente recomendado para pruebas de abrasión de carburos cementados).

Las pruebas tribológicas de recubrimientos base WC bajo condiciones de deslizamiento han sido realizadas usando un tribómetro block-on-ring o pin-on-disk. Estas pruebas se utilizan para investigar la resistencia del recubrimiento de WC a abrasión de dos cuerpos, cuando se desliza la superficie del recubrimiento con otro sólido duro o una superficie abrasiva como papel de SiC [54].

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

El desarrollo metodológico de este proyecto se divide en dos etapas principales, en las que se agrupan una serie de pasos, mediante los cuales se pretende realizar un proceso meticuloso, para asegurar que los resultados que se obtengan sean confiables y aporten conocimiento tecnológico relevante para la industria de la recuperación de componentes. La primera etapa comprende la adquisición y caracterización de los materiales, preparación de las mezclas del aporte (dispersión de las nanopartículas en el aporte) y por último el depósito del recubrimiento mediante el proceso PTA. En la segunda etapa se agrupan las acciones llevadas a cabo para la caracterización metalográfica de los recubrimientos depositados, la medición de dilución, la medición de microdureza y la prueba de desgaste. Con la revisión del estado del arte se asegura tener a la mano las experiencias y resultados de otros investigadores que han trabajado con proyectos similares, en cuanto a materiales, equipo y técnicas de análisis, se refiere. La preparación correcta de las piezas de metal base y el metal de aporte con su correspondiente caracterización es el primer paso para asegurarse de elegir los parámetros óptimos de operación del equipo de PTA, que serán un

aspecto vital para conseguir recubrimientos de calidad. La última etapa del desarrollo experimental es la caracterización de los recubrimientos depositados y su preparación para la posterior realización de las pruebas de dureza y desgaste. Al finalizar esta etapa, se harán las inferencias correspondientes de los resultados obtenidos para formalizar las conclusiones del proyecto.

3.1 Etapa 1: Habilitación y caracterización de los materiales, preparación de mezclas del aporte y proceso de soldadura.

El primer paso de esta etapa es la habilitación del metal base (acero ASTM A36), junto con el metal de aporte en forma de polvo de aleación base níquel con partículas de refuerzo de WC (base-Ni/WC) y las nanopartículas de WC. Se realizará la dispersión de los correspondientes porcentajes de nanopartículas en el aporte utilizando la parrilla de agitación y el ultrasonido. Una vez listas las mezclas, se les realizará un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y se caracterizarán en el microscopio electrónico de barrido (MEB). El metal base se caracterizará en el microscopio óptico (OP). Esta etapa finaliza con el depósito de los recubrimientos mediante el proceso PTA. En la Figura 3.1 se muestra el esquema de la metodología que se ha planteado en esta etapa.

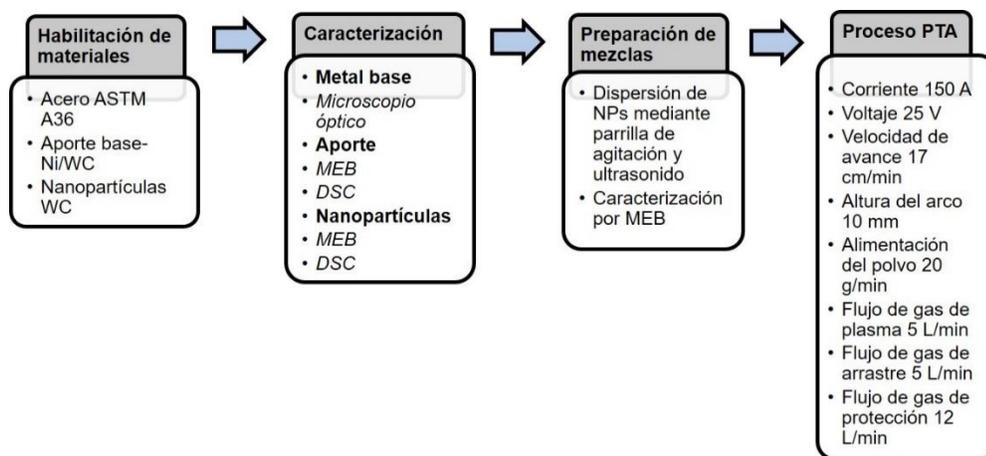


Figura 3.1 Esquema de la metodología utilizada en la etapa 1

3.2 Etapa 2: Caracterización metalográfica de los recubrimientos depositados, medición de dilución, microdureza y pruebas de desgaste.

La segunda etapa comprende la caracterización de los recubrimientos depositados, con y sin la adición de nanopartículas, mediante, microscopio óptico (OP) y microscopio electrónico de barrido (MEB). La medición de la dilución se realizará usando el estereoscopio. Para la medición de microdureza se optará por utilizar el microdurómetro con escala Vickers. Después de la medición de dureza se procederá a realizar la prueba de desgaste utilizando para ello un tribómetro pin-on-disk siguiendo los parámetros estipulados en la norma ASTM G99-05, la superficie desgastada se analizará en el MEB y microscopio cofocal láser. Finalmente, se analizarán y discutirán los resultados que se obtuvieron, de los cuales se inferirán las conclusiones de la investigación. En la Figura 3.2 se presenta la metodología de la etapa dos en un esquema de proceso.



Figura 3.2 Esquema de los pasos del desarrollo metodológico de la etapa 2.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Habilitación y caracterización de materiales

4.1.1 Metal base

El metal base utilizado para la experimentación fue acero ASTM A36. Se cortaron placas de 120 mm x 70 mm x 12.7 mm (Figura 4.1) para las diez muestras que se necesitan para este estudio. Se pulieron y limpiaron con acetona para obtener una superficie libre de suciedades que puedan afectar la correcta deposición de los recubrimientos. La composición química del acero se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1 Placa de acero A36

Tabla 4.1 Tabla de composición química del metal base y el metal de aporte

Material	Composición química (% peso.)							
	C	P	S	Cr	Si	B	Ni	FTC
Acero A36	0.25	0.04	0.1	---	<0.4	---	---	---
Aporte WOKA (matriz 40%Ni y 60%WC)	0.6-0.8	---	---	14-16	3.9-4.9	3.5-4.5	Bal.	60%

4.1.2 Metal de aporte

El metal de aporte utilizado para llevar a cabo este estudio es un compuesto de matriz de metal (MMCs, por sus siglas en inglés), es una superaleación base Ni y WC denominada WOKA 6030, que es una mezcla de 40% de Ni y 60% de WC en forma de polvo. Los carburos tienen dureza entre 1900 y 2200 HV con una microestructura acicular fina (ver Figura 4.2). La composición química de esta aleación se muestra en la Tabla 4.1.

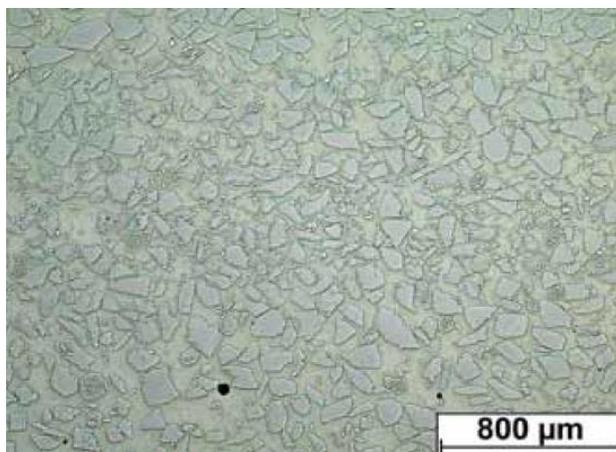


Figura 4.2 Microestructura de la aleación WOKA 6030 [68]

4.1.3 Nanopartículas de WC

Las nanopartículas utilizadas tienen 99.5 % de pureza y un tamaño de 50 a 80 nm. Se adicionó al metal de aporte, nanopartículas de WC en proporciones de 0.5%, 1% y 2%. Con estos porcentajes de WC se prepararon tres mezclas de 100 gramos mediante una serie de pasos para asegurar la impregnación homogénea de las nanopartículas de WC en las micropartículas de la mezcla Ni-WC.

Se depositaron los porcentajes del polvo de la mezcla Ni-WC y nanopartículas de WC en un vaso de precipitado con alcohol etílico como medio de suspensión para agitar la mezcla y que se lograran dispersar e impregnar las partículas del aporte en una parrilla de agitación durante 90 minutos (como se muestra en la Figura 4.3). Posteriormente, se llevó la mezcla al ultrasonido por otros 90 minutos para mejorar la homogenización de la impregnación (ver Figura 4.4). Para finalizar, se procedió a la evaporización del alcohol en una mufla con autoclave para mantener la temperatura constante y evitar una reacción adversa en la mezcla.



Figura 4.3 Mezcla del aporte con nanopartículas de WC en la parrilla de agitación.



Figura 4.4 Mezcla del aporte con nanopartículas de WC en el ultrasonido.

Muestras del aporte con y sin nanopartículas se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) hasta la temperatura de 1400 °C empleando rampas de calentamiento de 20 °C/min con un flujo de argón de 10 ml/min y enfriamiento lento dentro del horno. El cálculo de la evolución del calor total se calculó por medio de una línea base recta. El análisis se llevó a cabo en un equipo marca TA-Instruments modelo SDT Q600.

4.2 Equipo utilizado en la experimentación.

El equipo que se utilizó para depositar los recubrimientos se muestra en la Figura 4.5. Consta de una fuente de poder, consola de control, suministro de refrigerante, cilindros de gas para plasma (Argón alta pureza) y gas de protección (Argón industrial), tobera para alimentación del aporte en forma de polvo, antorcha automática y el equipo para desplazamiento automático de la antorcha.



Figura 4.5 Equipo de PTA utilizado

4.3 Parámetros del proceso

Los parámetros de operación del proceso de PTA utilizados para depositar los recubrimientos fueron determinados después de revisar detenidamente la bibliografía disponible. Los parámetros seleccionados se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros utilizados en la experimentación.

Variables	Valores
Corriente	150 A
Voltaje	25 v
Velocidad de avance	17 cm/min
Altura del arco	10 mm
Alimentación del polvo	20 g/min
Flujo de gas de plasma	5 L/min
Flujo de gas de arrastre	5 L/min
Flujo de gas de protección	12 L/min

4.4 Depósito de los recubrimientos mediante el proceso PTA

Después de ajustar los parámetros del equipo de PTA se procedió a depositar los recubrimientos sobre las placas de acero, previamente limpiadas. Se realizaron los depósitos de los recubrimientos con cada una de las mezclas, cinco depósitos de una sola pasada y cinco con múltiples pasos para generar un área recubierta de al menos 3 cm de espesor para las muestras que se sometieron a la prueba de desgaste como se muestra en la Figura 4.6. Entre el depósito de cada recubrimiento se limpió cuidadosamente la tolva para cuidar la integridad de las mezclas y disminuir el riesgo de generar ruido en las pruebas.

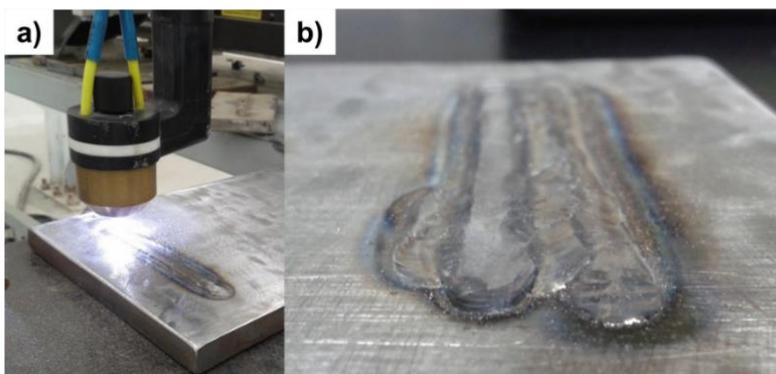


Figura 4.6 Depósito del recubrimiento por PTA: a) Un solo pase y b) Multipase.

4.5 Caracterización del recubrimiento

Los recubrimientos se cortaron de forma transversal (tres secciones: inicio, medio y final del recubrimiento) y de forma longitudinal (dos secciones en el medio del recubrimiento) como se muestra en la Figura 4.7. Las muestras se prepararon por las técnicas convencionales de metalografía. El revelado de la microestructura se realizó mediante ataque electrolítico con una solución compuesta por de 10 ml H₃PO₄, 40 ml HNO₃ and 50 ml H₂SO₄ usando 3 V y 3.5 A por 3s. La inspección de la microestructura se llevó a cabo con un estereoscopio marca Nikon y para altas ampliaciones se utilizó un microscopio óptico marca Nikon modelo Eclipse MA200. Algunas muestras se inspeccionaron por microscopía electrónica de barrido en un microscopio Phillips XL30. La microestructura y naturaleza química en la intercara entre el recubrimiento y el metal base fue llevado a cabo a altas ampliaciones y vacío en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JOEL modelo JSM-7401. Adicionalmente, el recubrimiento fue caracterizado usando mapeo automático de orientación de cristales (ACOM, por sus siglas en inglés) por difracción de electrones retrodispersados (EBDS, por sus siglas en inglés) en un MEB JEOL JSM-6500F equipado con una cámara digital EBSD Digiview (TSL/EDAX) y utilizando el paquete de programación OIM 3.

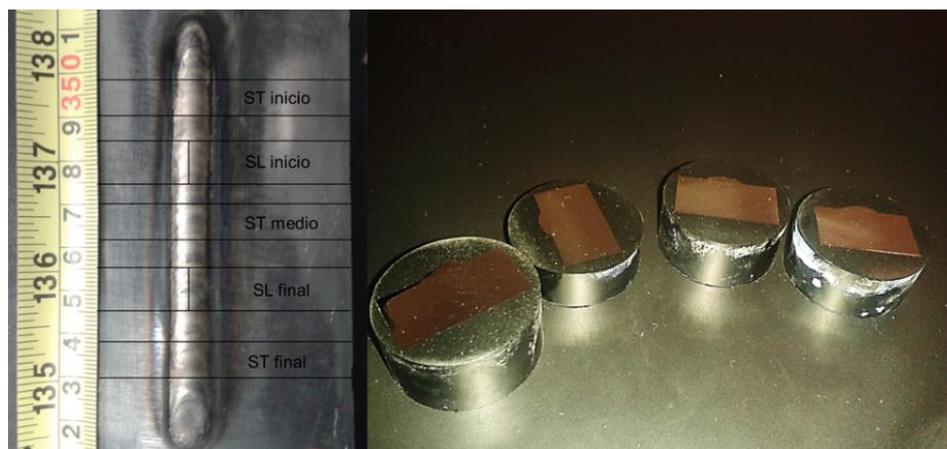


Figura 4.7 Preparación de las muestras para caracterización.

4.6 Medición de dilución y microdureza

Para la medición de la dilución se atacaron las muestras de la sección transversal con Nital al 2% durante 3s y se utilizó el estereoscopio marca Nikon para tomar las imágenes de la zona de dilución y la zona afectada por el calor para posteriormente ser analizadas mediante el software Image J. El porcentaje de dilución se midió en la sección transversal de las muestras utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de dilución} = \frac{B}{A+B} * 100 \quad (2)$$

Donde A: es el área de la sección transversal del metal depositado sobre la superficie original del metal base, B: es el área de la sección transversal de la zona de penetración en el metal base, A+B: es el espesor total del recubrimiento.

La medición de la microdureza se realizó utilizando un microdurómetro Vickers/Knoop marca Wilson Instruments modelo Tukon 2100B usando una carga de 0.5 Kgf con un indentador piramidal. Se realizaron 30 mediciones de dureza en la matriz en un área de $\pm 2 \text{ mm}^2$ en el centro de la sección transversal del recubrimiento, ordenadas en 6 filas separadas $\pm 0.4 \text{ mm}$ y 5 columnas separadas $\pm 0.25 \text{ mm}$. De igual forma, se realizaron 18 mediciones en las partículas de refuerzo de WC ordenadas en 6 filas separadas $\pm 0.4 \text{ mm}$ y 3 columnas separadas $\pm 0.5 \text{ mm}$. El cambio de dureza en el metal base fue medido desde la interfase hacia el sustrato con 10 indentaciones espaciadas 0.3 mm (ver Figura 4.8). Se tomaron mediciones en 3 muestras de cada recubrimiento para disminuir el error porcentual en la medición. Para evaluar el efecto de las WC_(NPs) en la dureza del recubrimiento también se realizaron mediciones aleatorias en la sección transversal con un perfil de 120 indentaciones. Finalmente, para realizar una correlación entre la dureza y desgaste se realizaron un perfil horizontal de 40 indentaciones en la muestra de los recubrimientos que se sometieron a desgaste.

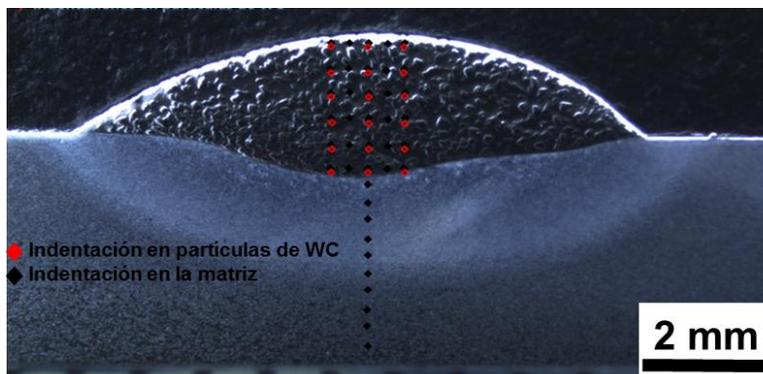


Figura 4.8 Esquema de medición de microdurezas

4.7 Prueba de desgaste

El comportamiento tribológico del recubrimiento fue investigado usando un tribómetro pin-on-disk en concordancia con la norma ASTM G99-05. La fricción se registró con la ayuda de un transductor de desplazamiento variable lineal y el coeficiente de fricción se calcula en tiempo real con el software incorporado. Los parámetros del tribómetro utilizados fueron 10 cm/s de velocidad lineal, distancia de deslizamiento de 1000 m, el pin utilizado fue una bola de zafiro que tiene 6 mm de diámetro, el pasador se colocó a una distancia de 3 y 6 mm de distancia del centro de rotación en la superficie de la muestra bajo una fuerza normal de 1 y 5 N, respectivamente. El desgaste se evaluó mediante el cálculo de la pérdida de volumen de la huella dejada en la superficie después de realizar prueba. El mecanismo de desgaste operante en la prueba se analizó en el microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA3 y microscopio cofocal láser Olympus LEXT OLS4000.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Caracterización del metal base y el aporte

5.1.1 Caracterización del acero ASTM A36

El ASTM A36 es un acero con bajo carbono y laminado en caliente que se puede encontrar en el mercado en varias presentaciones. En la Figura 5.1 se aprecia la microestructura de la sección transversal de una de las placas de acero A36 tal como se recibió, se observa una microestructura típica compuesta por regiones de perlita (color negro) en una matriz ferrítica (color blanco). Las marcas de laminación son fácilmente apreciadas en la imagen.

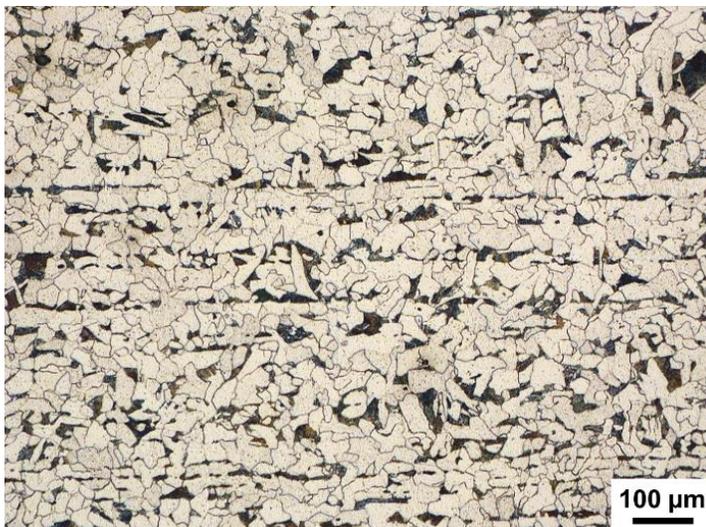


Figura 5.1 Microestructura del acero ASTM A36 (20x) cuando se recibió.

5.1.2 Caracterización del aporte base-Ni/WC y las nanopartículas de WC

En la Figura 5.2 se presenta una imagen del MEB de una muestra del aporte base-Ni/WC junto con un análisis de elementos de ambas partículas, en las condiciones que se recibió. Las partículas angulares de WC son de mayor tamaño que las partículas esféricas de la matriz. Durante el depósito del recubrimiento las partículas de la matriz base-Ni se fundirán y actuarán como aglutinante de las partículas de refuerzo de WC que por su alto punto de fusión presentarán niveles de disolución mínimos. El desempeño frente al desgaste del recubrimiento dependerá de la distribución homogénea de las partículas de refuerzo en toda la matriz.

Las nanopartículas de carburo de tungsteno utilizadas en el estudio corresponden a una morfología esférica (como se muestra en la Figura 5.3) del orden de los 80 nm con 99.95% de pureza. El análisis EDX de todas las partículas concuerda con la composición química del aporte brindado por el proveedor.

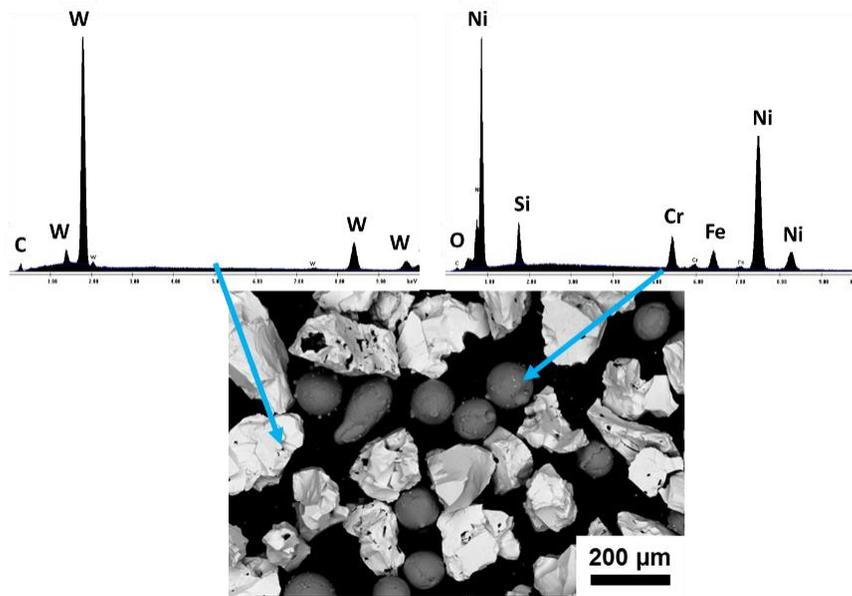


Figura 5.2 Imagen MEB de la aleación base-Ni/WC y EDX de las partículas.

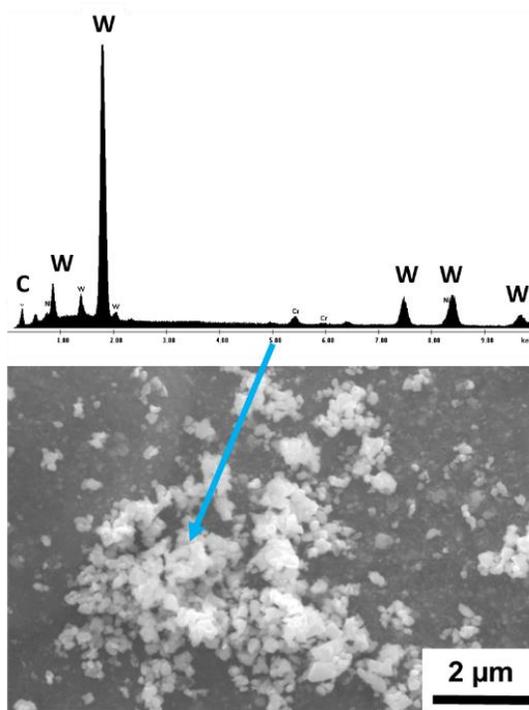


Figura 5.3 Imagen MEB y EDX de las WC_(NPs).

5.1.3 Caracterización del aporte después de la impregnación de $WC_{(NPs)}$.

Después de realizada la impregnación y dispersión de las nanopartículas en el aporte se realizó un análisis en el MEB para determinar el efecto del proceso de dispersión de nanopartículas y el nivel de impregnación que se logró en las partículas del MMCs. La Figura 5.4 muestra la diferencia del aporte base-Ni/WC después de la impregnación de las nanopartículas. Es evidente que el proceso de impregnación utilizado es eficiente, tanto las partículas de WC como las base-Ni se recubrieron totalmente. En la Figura 5.5 se presentan imágenes del MEB de partículas tomadas de cada una de las mezclas. Como se observa, las $WC_{(NPs)}$ están esparcidas de manera homogénea en toda la partícula de la aleación base-Ni, está claro que el nivel de concentración en cada partícula aumenta proporcionalmente al contenido de $WC_{(NPs)}$ adicionado en cada mezcla.

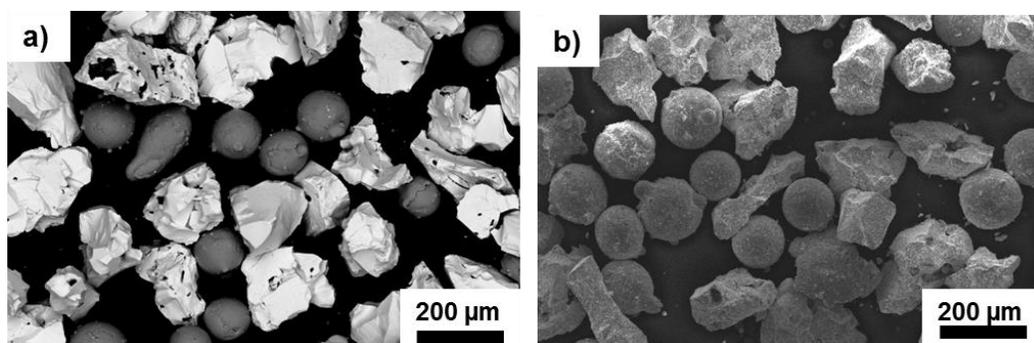


Figura 5.4 Imagen del MEB, muestra el aporte antes y después de la impregnación: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) Con 2% de $WC_{(NPs)}$.

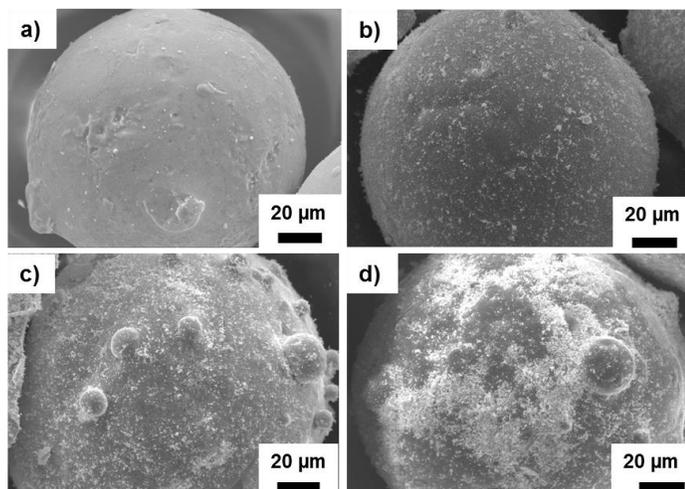


Figura 5.5 Imagen del MEB, muestra la impregnación de partículas de la aleación base Ni con $WC_{(NPs)}$: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$,

La caracterización del material de aporte con y sin $WC_{(NPs)}$ por DSC revela el efecto de las nanopartículas en el comportamiento a altas temperaturas como se observa en la Figura 5.6. Los datos correspondientes a las temperaturas de solidificación y eutéctica, así como los valores de entalpía (ΔH) se enlistan en la Tabla 5.1, donde T_S se define como la temperatura de solidificación, que es la temperatura a la cual el pico exotérmico mayor ocurre, después aparece un pico menor que ocurre a la temperatura eutéctica (T_E). El aporte sin $WC_{(NPs)}$ tiene un pico exotérmico menor con un valor de entalpía de 2.99 Jg^{-1} a una temperatura de solidificación de $971 \text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura eutéctica es detectada a 1011°C . Comparativamente, el aporte con $WC_{(NPs)}$ tiene un rango de solidificación amplio y alta reacción exotérmica. De igual forma, los valores de entalpía a la temperatura de solidificación aumentan notablemente de 5.91, 9.21 a 10.76 Jg^{-1} para 0.5, 1 y 2% de $WC_{(NPs)}$, respectivamente. Esta reacción exotérmica muestra un rol importante en la formación de la fase líquida transitoria (FLT) entre el metal base y el metal de aporte debido a que sirve como un agente humectante y da lugar al crecimiento de la partícula (o grano) al igual que incrementa la tasa de difusión entre la intercara y el recubrimiento [69, 70]. Sin embargo, puede verse en la Tabla 5.1 que no existe una variación importante en los valores de temperatura de solidificación entre el aporte con y sin $WC_{(NPs)}$, sólo se observa un

ligero aumento de la temperatura entre 2°C y 3°C como función del aumento de nanopartículas. En cambio, en el metal de aporte con 0.5 % de $WC_{(NPs)}$ la temperatura eutéctica disminuye de 1011°C a 1003°C. Por el contrario, en el aporte con 2% de $WC_{(NPs)}$ la temperatura eutéctica aumenta de 1003°C a 1008°C, aunque nunca alcanza la temperatura eutéctica del aporte sin $WC_{(NPs)}$ (1011°C). Este resultado sugiere que el aumento de $WC_{(NPs)}$ puede disminuir ligeramente el punto eutéctico debido a las reacciones exotérmicas que pueden ser causadas por las $WC_{(NPs)}$. A pesar de esto, reportes en la literatura [69–72] dejan claro que el contenido de B y Si en el aporte base-Ni pueden formar eutécticos como Ni_3B y $NiCrBSi$ con temperaturas de fusión entre 1080°C y 1110°C. En este estudio, se ha utilizado un aporte con contenidos considerables de B y Si que pueden actuar como depresores del punto de fusión del metal base.

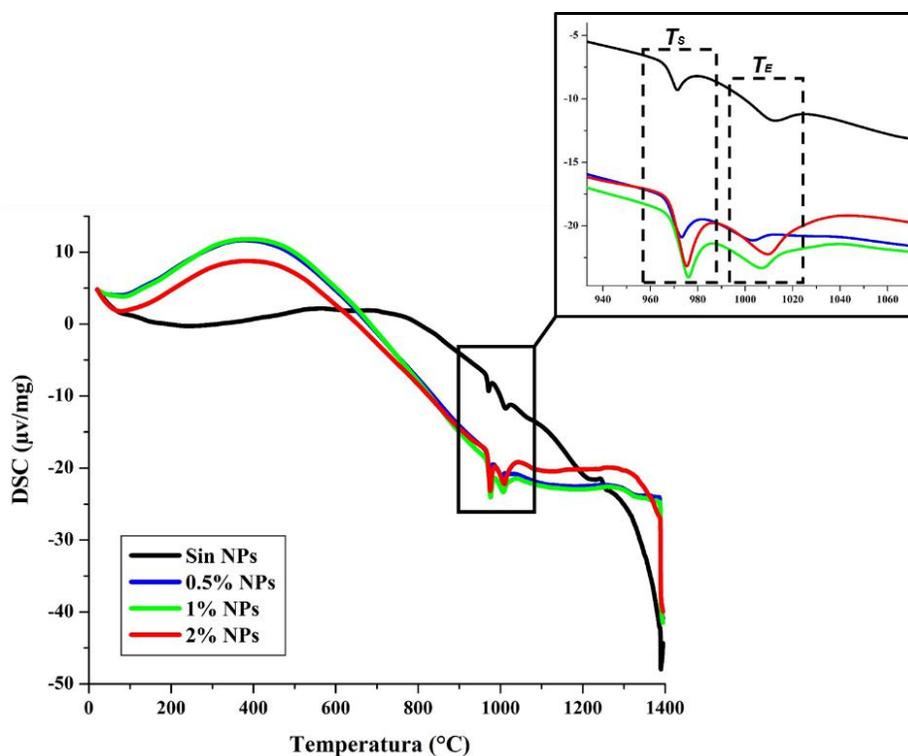


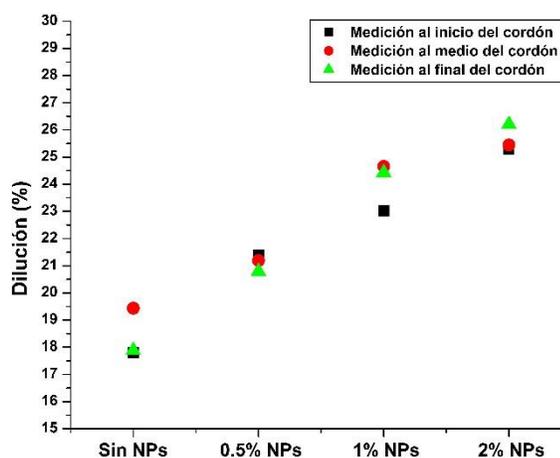
Figura 5.6 Análisis DSC del metal de aporte con y sin $WC_{(NPs)}$.

Tabla 5.1 Datos de análisis DSC del metal de aporte con y sin $WC_{(NPs)}$.

Muestras	T_S (°C)	T_E (°C)	ΔT (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)
Sin NPs	971	1011	4.37	2.99
Con 0.5% NPs	973	1003	6.05	5.91
Con 1% NPs	973	1006	6.48	9.21
Con 2% NPs	974	1008	6.36	10.76

5.2 Medición de dilución de los recubrimientos

El porcentaje de dilución se midió en tres secciones del recubrimiento para disminuir el error en la medición. El porcentaje de dilución promedio deja entrever un efecto notable respecto a la adición de las $WC_{(NPs)}$ en los recubrimientos. El porcentaje de dilución aumenta conforme aumenta el contenido de $WC_{(NPs)}$, en una relación directamente proporcional como se puede observar en la Figura 5.7. Es lógico relacionar este efecto con la alta reactividad de las nanopartículas, que generan un incremento de la temperatura en el metal fundido, lo cual hace que más metal base se diluya con el metal de aporte. Este efecto se puede corroborar con los resultados obtenidos en el análisis DSC mostrado en la Figura 5.6.

Figura 5.7 Dilución medida en la sección transversal de las muestras con y sin $WC_{(NPs)}$.

5.3 Análisis microestructural de los recubrimientos depositados

En la Figura 5.8 se aprecia la distribución de los WC en la sección transversal de los recubrimientos. La distribución de las partículas en tres de los recubrimientos, imagen Figura 5.8 (b), (c) y (d), es excelente, sin embargo, en el recubrimiento (a) las partículas se acumularon en el fondo. En la sección longitudinal de las muestras (Figura 5.9) se observa el mismo comportamiento aunque se haya seccionado en otro lugar del recubrimiento. Se asume que este efecto es producido porque la alimentación de las partículas de refuerzo no es homogénea debido al modo en que se alimenta el polvo a la antorcha y posteriormente al metal base y por la diferencia de densidad entre las partículas de WC y las partículas de aleación base-Ni. Se observó durante el depósito que las partículas de WC se acumulaban por encima de las partículas de la matriz al momento de ingresar al orificio de salida de la tobera. Obviamente una distribución pobre representa un problema a la hora de evaluar el desempeño del recubrimiento frente al desgaste. Sin embargo, las partículas de refuerzo se aglomeraron formando una franja de un espesor considerable, por lo que después del mecanizado todos los recubrimientos se evaluaron en las mismas condiciones de distribución.

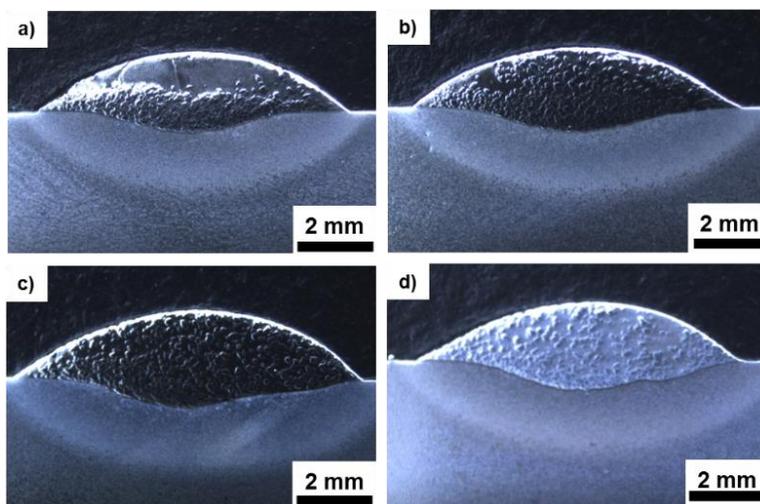


Figura 5.8 Macrografía de la sección transversal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$.

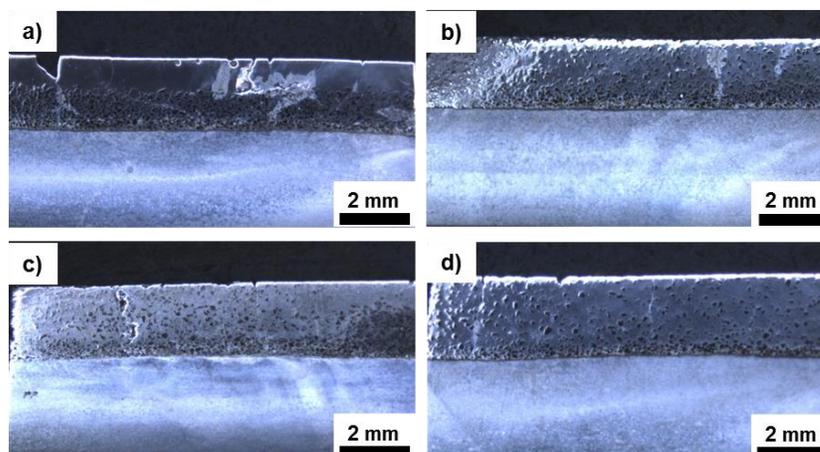


Figura 5.9 Macrografía de la sección longitudinal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$.

En la Figura 5.10 se hace una comparación en la microestructura de la sección transversal de los recubrimientos, se alcanza a apreciar mayor segregación en la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$ (Figura 5.10 (d)) aunque no es tan evidente. Lo que es evidente es la diferencia entre la separación de las partículas de WC, la longitud entre partículas es menor en la muestra sin nanopartículas (Figura 5.10 (a)). Con el aumento en el espacio entre partículas la concentración de estas en el recubrimiento disminuye, lo cual repercute en la resistencia al desgaste. La concentración mínima de partículas de refuerzo en el recubrimiento

no debe disminuir del 30% (real en la superficie) para que el desempeño del recubrimiento frente al desgaste no se vea afectado [19, 20].

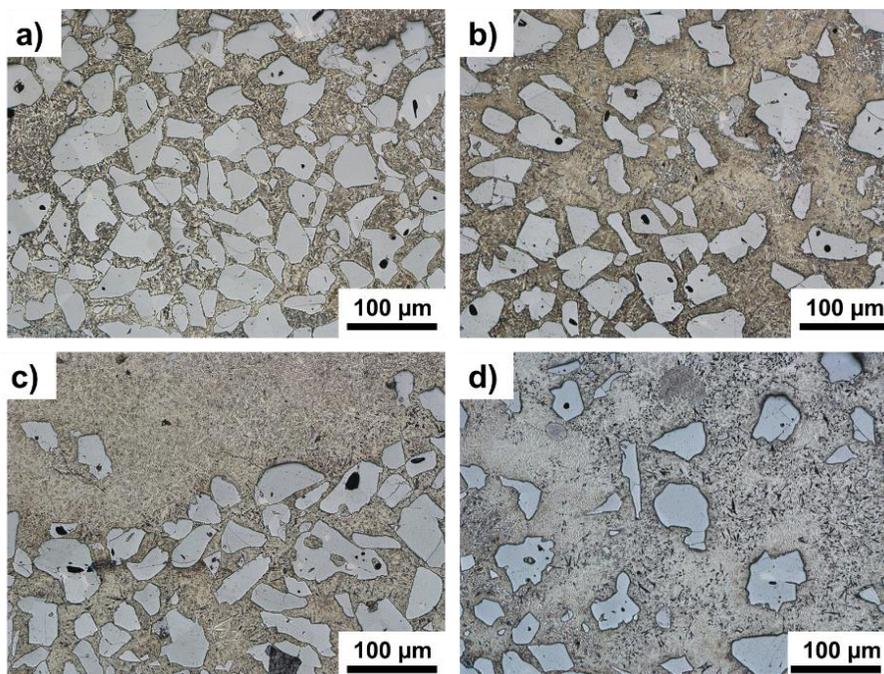


Figura 5.10 Micrografía de la sección transversal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$.

En el análisis realizado en la sección transversal de los recubrimientos mediante el microscopio óptico y el MEB se observó una similitud en la microestructura de los recubrimientos. Se logró identificar la presencia de cinco fases que son características de este tipo de recubrimientos (Figura 5.11).

La adición de las partículas de refuerzo de WC modifica significativamente la microestructura de la matriz base Ni. La morfología de la matriz con fases dendríticas e interdendríticas (características de las aleaciones base Ni) no se observan claramente con la adición de las partículas de WC. La Figura 5.11 (a) muestra partículas pequeñas y algún crecimiento dendrítico de WC alrededor de partículas grandes de WC (A). Existe un contenido significativo de Cr y W en la matriz alrededor de las partículas de WC como es indicado en el mapeo de elementos de la Figura 5.12 (a). De igual forma, se puede ver en el espectro EDX que la variación en la composición química se presenta como función del

porcentaje de $WC_{(NP_s)}$ en el recubrimiento. La disolución de las partículas de WC causa una reacción con la matriz y se forman una variedad de fases secundarias como carburos primarios facetados (B) que tienen forma de barras y crucetas, crecimiento de fases Laves (C), una fase gris (D) similar a las partículas de WC que se encuentran entre las partículas primarias de WC, esta fase se compone principalmente por Fe como lo indica el mapeo de elementos de la Figura 5.12 (b). Cerca de la línea de intercara entre el metal base y el recubrimiento se observa un eutéctico laminar con forma de esqueleto de pescado (E) entre las partículas de WC. Esta fase fue reportado por Riabkina-Fishman [73]. El autor publica que la aparición de este eutéctico se hizo evidente en los recubrimientos con contenidos de W entre 20% a 35% e incrementó al aumentar el contenido de WC.

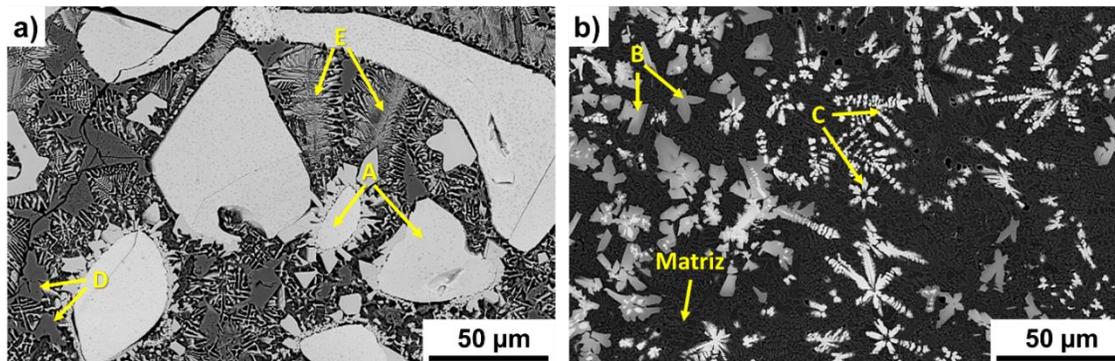


Figura 5.11 Imagen MEB de la microestructura de la sección transversal del recubrimiento sin $WC_{(NP_s)}$: a) Microestructura en el medio y b) Microestructura en la zona inferior.

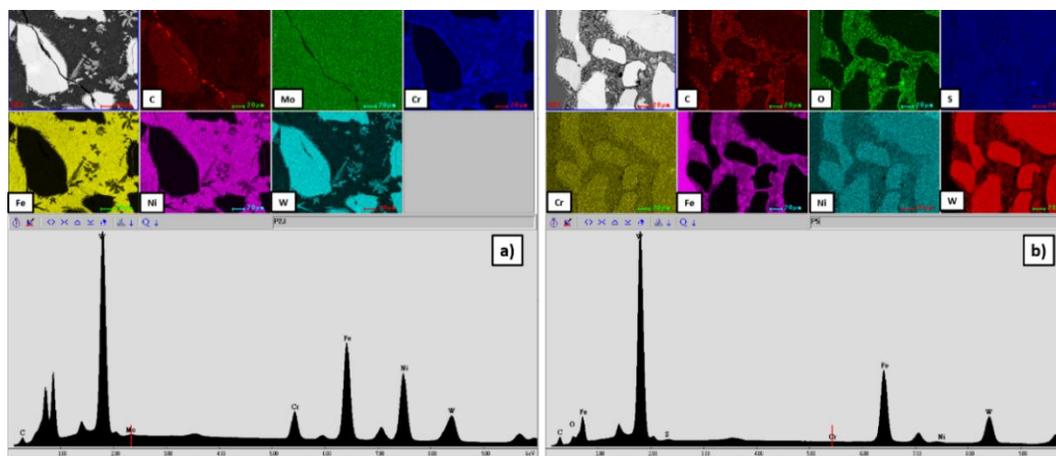


Figura 5.12 Mapeo de la composición química de las partículas de WC y alrededores: a) 2% de $WC_{(NPs)}$ and b) 0.5% de $WC_{(NPs)}$.

Las muestras de los recubrimientos sin y con 2% de $WC_{(NPs)}$ fueron analizadas detalladamente en la sección transversal y longitudinal. La microestructura fue inspeccionada en el microscopio óptico como se muestra en la Figura 5.13 (a), (b), (c) y (d). Las Figura 5.13 (a) y (b) muestran las partículas de WC del metal de aporte sin $WC_{(NPs)}$ y una serie de crecimiento eutéctico laminar, con una distribución y tamaño aleatorio en la sección transversal y longitudinal. Por el contrario, para el aporte con 2% de $WC_{(NPs)}$, la microestructura fue modificada (principalmente fibrosa), como se muestra en la sección longitudinal (Figura 5.13 (d)). No está claro cómo la orientación de los eutécticos cambian. Sin embargo, se postula que su crecimiento es altamente dependiente de la composición química y la tasa de enfriamiento y sub-enfriamiento [74]. Un reporte en la literatura [75] sugiere que las fuerzas de conducción para la solidificación eutéctica corresponden a una variación de sub-enfriamiento, como se establece en la ecuación (3)

$$\Delta G_V = \Delta S_S \Delta T_E \quad (3)$$

Donde, ΔG_V representa la variación en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen; ΔS_S , es la entropía de solidificación y ΔT_E es el sub-enfriamiento entre la intercara líquido y sólido. En este caso, la estructura modificada es creada por a) cambiando la composición química; b) la tasa de reacción atómica

de la fase líquida transitoria hacia el metal base; c) sub-enfriamiento, el cual es detectado en su curva DSC. La ventaja de este tipo de estructura fibrosa es que puede mejorar las propiedades mecánicas ya sea como compuesto o recubrimiento [76–78]. No obstante, N.J. Pagano [79] establece que esto depende del tipo de carga y la orientación de las fibras.

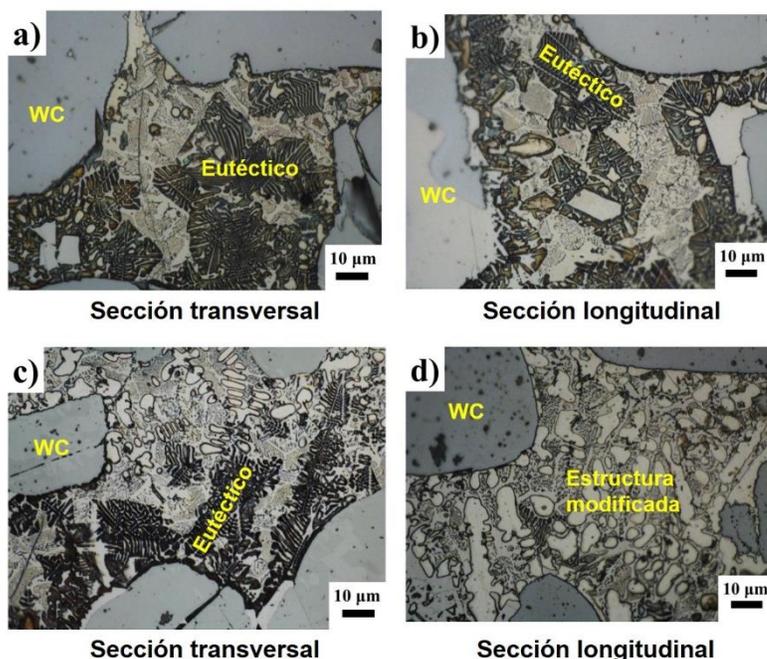


Figura 5.13 Micrografía de la sección transversal y longitudinal de las muestras del recubrimiento: a) y b) sin $WC_{(NPs)}$, c) y d) con 2% $WC_{(NPs)}$.

Para investigar el rol de las $WC_{(NPs)}$ en la microestructura del recubrimiento la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$ fue inspeccionada y analizada, su naturaleza química fue analizada usando microscopía electrónica de barrido MEB-EDX a 600 µm del metal base hacia el recubrimiento (Figura 5.14 (a), (b) y (c)). Figura 5.14 (b) y (c) muestra fases de Laves una composición química de Cr, W y ricas en Si. Básicamente, el Si forma una fase Laves con otros elementos de transición, tal como Mo, Cr y Co, los cuales son altamente resistentes al desgaste [80]. Así, en la muestra con 2% $WC_{(NPs)}$, una porción de W es transferida por difusión hasta la matriz del recubrimiento, así como el Si del metal base, debido a las altas temperaturas alcanzadas por el proceso PTA.

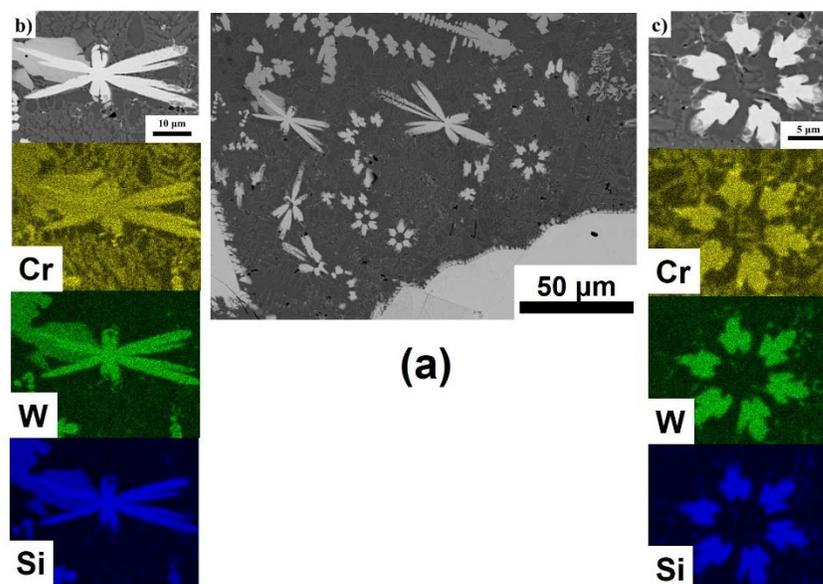


Figura 5.14 Imagen MEB del recubrimiento con 2% $WC_{(NPs)}$ a un rango de 600 μm del MB a ZR:
 a) Distribución de fases Laves in la matriz base-Ni, b) y c) Análisis EDX de fase Laves.

Para evaluar el efecto de 2% de $WC_{(NPs)}$ en la intercara del metal base y la zona de recubrimiento (MB-ZR), la muestra se analizó por microscopía de emisión de campo. La Figura 5.15 revela detalles de la microestructura, que muestran una fase eutéctica y tres zonas diferentes: 1) MB, 2) ZAC y 3) ZR. De las tres áreas identificadas, resaltando cerca de la ZAC, la formación de estructuras con puntos oscuros muestra una morfología arborescente. La Figura 5.16 (a) y (b) muestran que los puntos oscuros fueron pequeños eutécticos embebidos de 100 nm (Figura 5.16 (b)). La composición química muestra un alto contenido de Fe debido a la proximidad con el MB. La cantidad de W es aportada por las nanopartículas y las partículas de refuerzo del metal de aporte, así como Cr y Ni. La baja cantidad de C se difunde desde el metal base (Espectro EDX, Figura 5.16 (c)).

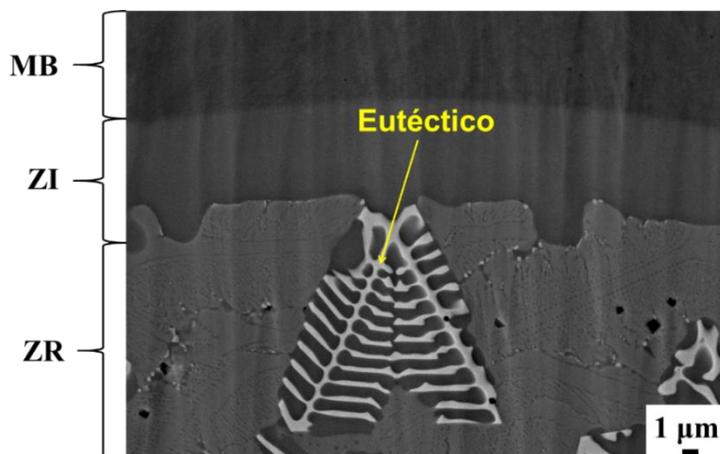


Figura 5.15 Imagen MEB de emisión de campo del eutético y tres zonas identificadas en la intercara MB-ZAC en el recubrimiento con 2% de $WC_{(NPs)}$.

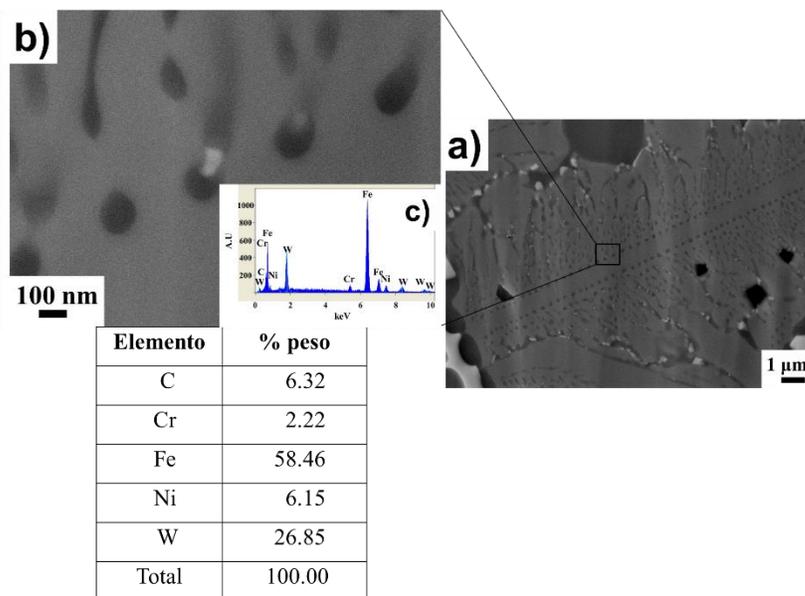


Figura 5.16 Imagen MEB de emisión de campo de la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$. a) Morfología arborescente en la intercara MB-ZAC, b) Puntos oscuros y precipitado incrustado. Inserciones en (b) muestran la naturaleza química del precipitado incrustado en el punto oscuro.

Inspecciones a distancia aproximadamente de 100 μm de la ZAC reveló morfologías de fases Laves (Figura 5.17 (a), (b) y (c)). La composición en la parte central de la fase Laves consiste principalmente de Ni y Fe (Ver espectro (a)), Figura 5.17). El Ni es atribuido al metal de aporte y el Fe y Mn se difundieron del MB al recubrimiento. Sin embargo, la fase Laves está compuesta principalmente

por Fe y W (ver espectro (c), Figura 5.17). En la literatura se reporta que estas fases son usadas para incrementar la resistencia al desgaste en las aleaciones Haynes y MAR-M 302, que son ricas en W [81]. El contenido de C es promovido por propiedades de difusión y vacancias en el W [82]. Sin embargo, por encima del límite de solubilidad del carbono, se puede formar carburo para mejorar la dureza de metales; por abajo del límite de solubilidad, incluso una pequeña cantidad de C puede interactuar a través de la concentración de defectos puntuales, con W [83, 84]. Otras fases Laves vecinas fueron analizadas a través de EDX (ver espectro (b), Figura 5.17). Las cantidades se acercan a la naturaleza química de las nano-precipitaciones cercanas a la intercara MB-ZAC. Sin embargo, el tamaño y la morfología son mayores y diferentes.

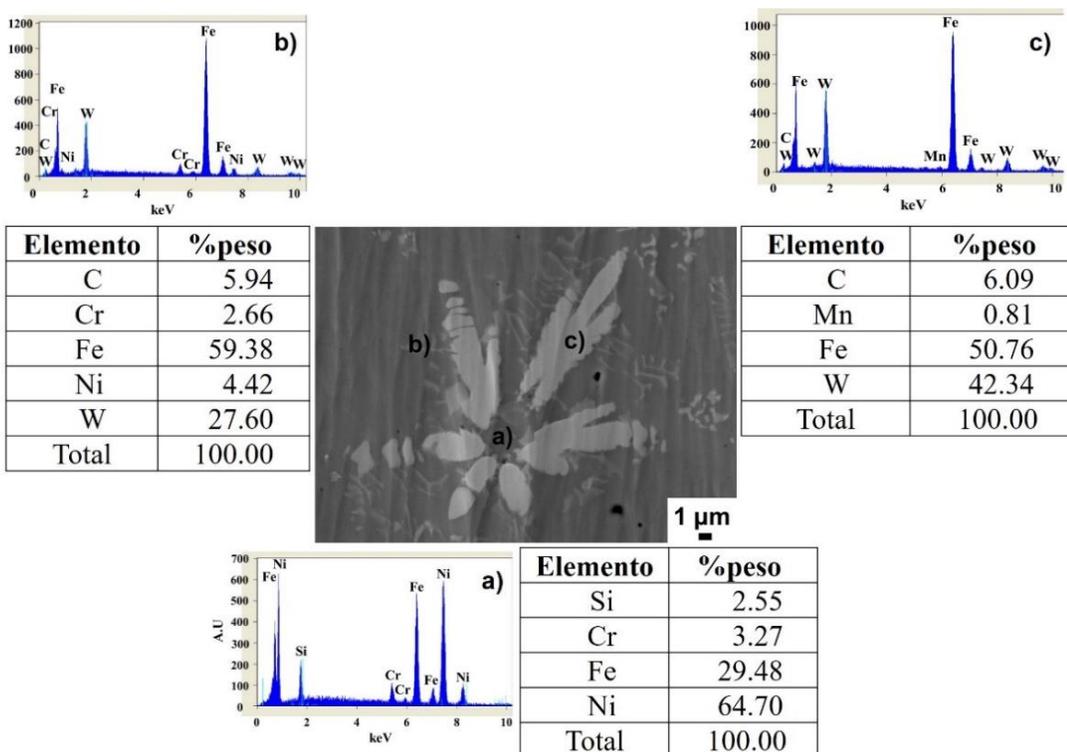


Figura 5.17 Imagen MEB de emisión de campo y espectro EDX de fase Laves a 100 μm de la intercara MB-ZAC: a) Parte central, b) Fase vecina y c) Fase Laves.

El interés en estos recubrimientos está relacionados a dos aspectos. Uno es sus atractivas propiedades tribológicas, en particular, el aumento o disminución en el coeficiente de fricción sin y con $WC_{(NPs)}$ para aplicaciones industriales; el otro aspecto está relacionado a la aclaración de la evolución de la microestructura debido a la incorporación de $WC_{(NPs)}$ que ocurriendo durante el proceso. La orientación del grano, la cual está altamente relacionada con el desarrollo de la microestructura a través del sub-enfriamiento, es otro aspecto que puede influenciar el comportamiento tribológico. El mapa ACOM producido usando la técnica EBSD en la Figura 5.18 (a), (b), (c) y (d) revela detalles microestructurales y porcentaje de fases, incluyendo orientación, morfología y tamaño de grano en la intercara MB-ZR. La Figura 5.18 (a) muestra la cantidad de fases: 35% de $Fe-\alpha$, 9.4% de WC y 11.3% de NiCrSi en el recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$. La Figura 5.18 (b) un crecimiento de grano equiaxial en el metal base con diferentes orientaciones. Comparativamente, en la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$, 48% de la microestructura está coloreada de color rojo, que indica un material que corresponde a una fase $Fe-\alpha$ en el metal base y una considerable cantidad de en la partícula de WC (Figura 5.18 (c)). Esto es además evidencia de que la muestra con $WC_{(NPs)}$ puede generar alta difusividad porque alcanzan una alta temperatura en el metal base; de este modo, la cantidad de fases aumenta. Por otro lado, alrededor de las partículas de WC se identifican fases NiCrSi, que son coloreadas en verde. Está claro de la Figura 5.18 (d) que en el metal base, la morfología del grano cambia con la adición de 2% de $WC_{(NPs)}$ y la orientación cambia ligeramente de acuerdo al polo de la figura. Debido a que la segregación con Fe puede cambiar la orientación. En consecuencia, la morfología del grano (columnar) con 2% de $WC_{(NPs)}$ puede indicar la posibilidad de mayor formación de fase líquida transitoria debido a la alta temperatura. Lo cual es posible debido a la reacción exotérmica que se ha analizado en la Figura 5.6.

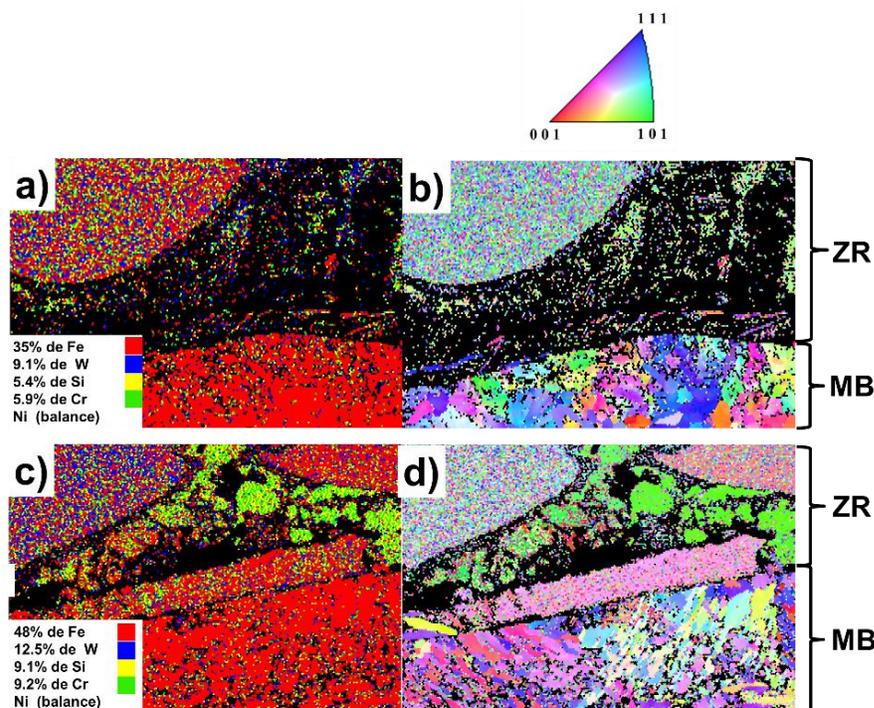


Figura 5.18 Mapeo ACOM de la distribución de fases y dirección cristalográfica entre MB-ZR en las muestras del recubrimiento: a) y b) sin NPs, c) y d) con 2% de $WC_{(NPs)}$.

5.4 Medición de microdureza

Un aspecto importante a considerar y que está relacionado con la dureza es la susceptibilidad al agrietamiento de los recubrimientos. Debido a la diferencia de dureza entre las partículas de WC y la matriz base Ni se generan muchos esfuerzos residuales que hacen que el recubrimiento se fracture. Durante el análisis de la microestructura se identificó cierta relación entre el contenido de nanopartículas y la cantidad de fisuras en cada recubrimiento. El recubrimiento con 0.5% de contenido de $WC_{(NPs)}$ presentó menos cantidad de grietas en la sección transversal y longitudinal del recubrimiento. En la Figura 5.19 se compara la sección longitudinal de los recubrimientos sin y con 0.5% de contenido de $WC_{(NPs)}$. Este resultado, se asume que es consecuencia del refinamiento de la microestructura por la presencia de fases duras, formadas por el efecto de las nanopartículas, que impiden la propagación de grietas en el recubrimiento. De

igual forma, la homogenización de la microestructura durante la solidificación como consecuencia de la presencia de las nanopartículas que actúan como sitios de nucleación en el recubrimiento juega un rol importante en la susceptibilidad al agrietamiento.

La medición de microdureza se realizó en la sección transversal en tres diferentes zonas del recubrimiento de forma arbitraria siguiendo un patrón (ver Figura 4.8), seleccionando cuidadosamente áreas específicas en el recubrimiento con el fin de analizar el efecto de las $WC_{(NPs)}$ en la matriz base-Ni y en las partículas de refuerzo. La dureza en la matriz base Ni del recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$ fue ligeramente mayor que la dureza en la matriz de los otros recubrimientos como muestra la Figura 5.20. Sin embargo, no es un resultado concluyente, en vista de que la dureza en la matriz en las regiones desnudas (sin la presencia de partículas de refuerzo) es mayor que la dureza medida entre partículas de refuerzo como se muestra en la Figura 5.20 (a) y (b). Tal es el caso de la muestra sin $WC_{(NPs)}$ que presenta un área desnuda bastante extensa porque las partículas de refuerzo se aglomeraron en el fondo del recubrimiento (ver Figura 5.8 (a)). Otro detalle importante en la medición de dureza en la matriz es la tendencia en la medición (ver Figura 5.21), desde la superficie del recubrimiento la dureza va disminuyendo de forma constante hasta las proximidades de la zona de intercara MB-ZR donde vuelve a incrementarse. Este fenómeno se presentó en todos los recubrimientos, por lo que se puede asumir que está relacionado con el efecto de la dilución con el metal base.

En las partículas de WC se notó cierta influencia del porcentaje de $WC_{(NPs)}$ añadidas a los recubrimientos, puesto que el promedio de las mediciones señala que la disminución de la microdureza es proporcional a la cantidad de $WC_{(NPs)}$ (ver Figura 5.22). De nuevo, los resultados no son estadísticamente significativos, pero no se debe descartar el efecto de la adición de $WC_{(NPs)}$ en la dureza de las partículas de refuerzo como se aprecia en el gráfico de la Figura 5.22.

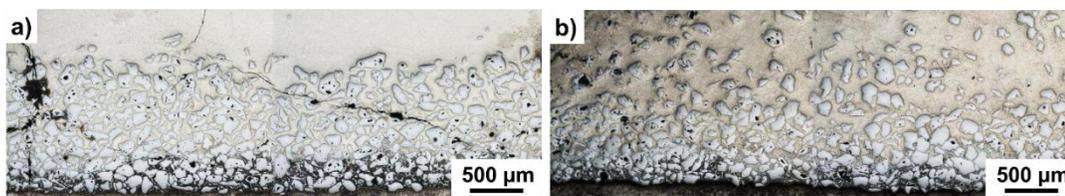


Figura 5.19 Microestructura de la sección longitudinal de los recubrimientos: a) Sin WC_(NPs) y b) 0.5% WC_(NPs).

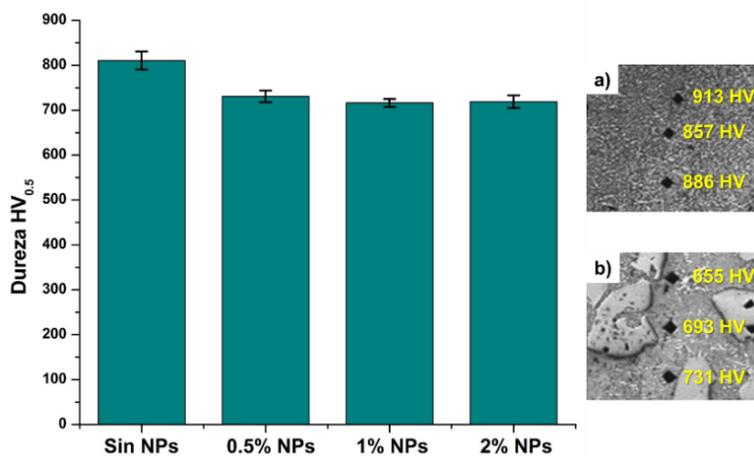


Figura 5.20 Promedio de la medición de microdureza en la matriz base Ni en función del contenido de WC_(NPs) e indentaciones en el recubrimiento sin WC_(NPs): a) Zona superior y b) Zona central.

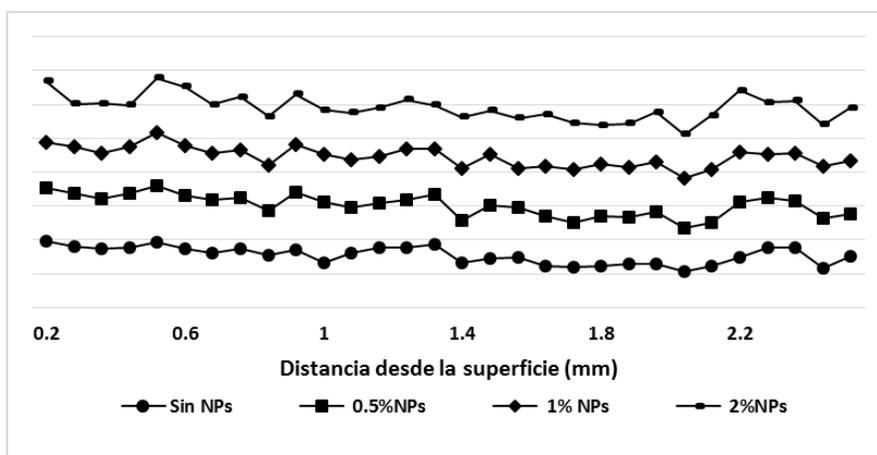


Figura 5.21 Tendencia en las mediciones de dureza de la sección transversal de los recubrimientos

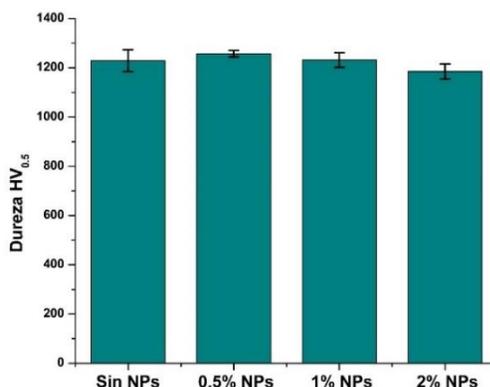


Figura 5.22 Promedio de la medición de microdureza en las partículas de WC de los recubrimientos en función del contenido de WC_(NPs).

Del mismo modo, la microdureza se evaluó en la sección transversal de las muestras de forma aleatoria con un total de 120 indentaciones en cada recubrimiento para determinar el promedio de dureza y validar el efecto de la adición de WC_(NPs) (ver Figura 5.23). Los resultados de la medición de microdureza se resumen en el gráfico de la Figura 5.24. En promedio, el efecto de las WC_(NPs), en la sección transversal de las muestras para análisis microestructural, es el reblandecimiento de los recubrimientos. Aunque de forma no significativa, se aprecia una disminución de la dureza con el incremento del porcentaje de WC_(NPs).

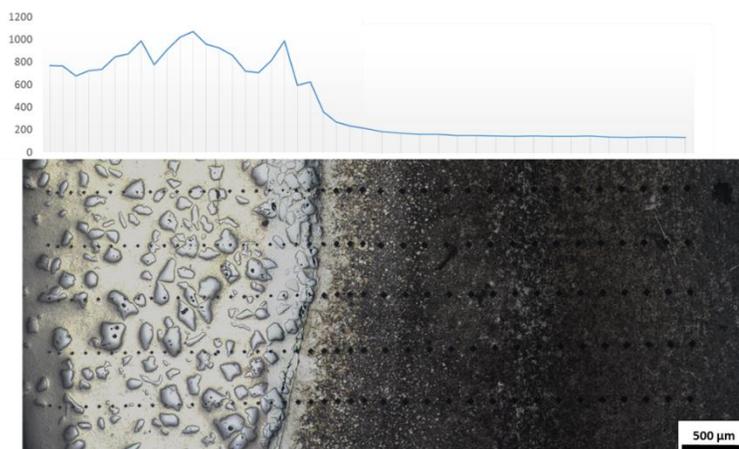


Figura 5.23 Perfil de microdurezas realizado sobre la muestra con 2% WC_(NPs).

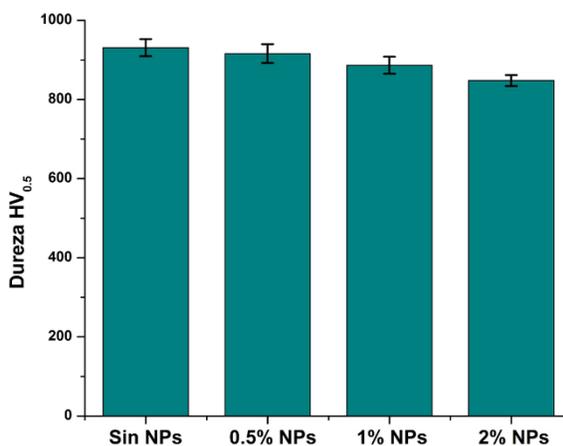


Figura 5.24 Promedio de medición aleatoria de microdureza de los recubrimientos en función del contenido de $WC_{(NPs)}$.

Por último, el efecto de las $WC_{(NPs)}$ en los recubrimientos se analizó en la sección transversal de las muestras que se sometieron a desgaste. La Figura 5.25 muestra el promedio de las durezas medidas en un perfil de medición horizontal. En contradicción a los resultados obtenidos en las muestras para análisis microestructural, se observa en la Figura 5.25 un incremento en la dureza al aumentar el contenido de $WC_{(NPs)}$ en el recubrimiento. Aunque en ambos casos, la diferencia en la dureza de los recubrimientos no es grande, sí se observa una relación consistente entre la dureza y el contenido de $WC_{(NPs)}$. En este sentido, es necesario tomar en consideración los resultados de dureza obtenidos de la medición en las muestras sometidas a desgaste para que sea posible relacionar objetivamente la dureza con el desempeño frente al desgaste de los recubrimientos.

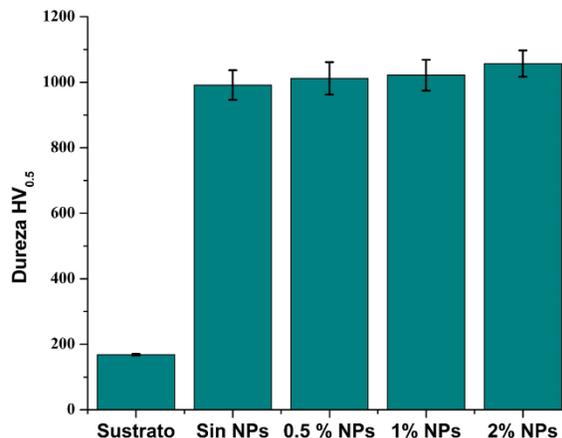


Figura 5.25 Promedio de medición de microdurezas en el sustrato y en los recubrimientos en función del contenido de $WC_{(NPs)}$.

5.5 Prueba de desgaste

Las muestras de los recubrimientos para la prueba de desgaste Pin-on-disk se rectificaron hasta lograr un espesor similar para todos los recubrimientos (ver Figura 5.26). Los resultados de la prueba de Pin-on-disk, bajo condiciones secas, para los recubrimientos con y sin adición de $WC_{(NPs)}$ fueron satisfactorios en virtud del contenido de $WC_{(NPs)}$. El coeficiente de fricción como función de la fuerza normal aplicada de 1 y 5 N se muestra en la Figura 5.27 (a) y (b) respectivamente. Se observa un aumento inicial de la fricción hasta los 400 m de prueba en todas las muestras para ambas cargas. Posteriormente, el estado de equilibrio se alcanzó durante la evolución de la prueba, mostrando una tendencia estable de fricción. Se puede observar bajo ambas condiciones que el coeficiente de fricción de los recubrimientos disminuye al aumentar la cantidad de $WC_{(NPs)}$. Este comportamiento puede ser atribuido al refuerzo de dureza de nano-escala incrustado en los recubrimientos nanocompuestos, como reporta Benea [23], el cual reduce el contacto directo entre la matriz y la superficie abrasiva. Esto puede explicar la correlación entre la tendencia del aumento en el contenido de $WC_{(NPs)}$ y la disminución en el coeficiente de fricción.

El volumen perdido de las muestras de recubrimiento para ambas condiciones de prueba (1 N y 5 N de carga) se muestran en la Figura 5.28. Los resultados de la prueba de desgaste indican que la resistencia al desgaste de los recubrimientos pueden ser correlacionados con la cantidad de $WC_{(NPs)}$ adicionadas a cada muestra. El volumen perdido en la prueba con 1 N de carga disminuyó en un 54.91%, 66.55% y 75.88% para las muestras que contenían 0.5%, 1% y 2% de $WC_{(NPs)}$, respectivamente. Del mismo modo, el volumen perdido en la prueba con 5N de carga disminuyó en un 33.91%, 57.24% y 77.79% para las muestras que contenían 0.5%, 1% y 2% de $WC_{(NPs)}$, respectivamente. La adición de $WC_{(NPs)}$ en el recubrimiento homogeniza la microestructura y enriquece las fases intermetálicas [29]. Katsich and Badisch [17] establecieron que la mejora del desempeño frente al desgaste puede ser el resultado de una microestructura modificada por el contenido de fases duras mejorando el soporte mecánico de la matriz base-Ni con una precipitación fina. De igual forma, Acker [19] reportó que la resistencia al desgaste de los recubrimientos base-Ni/WC aumentan con el incremento en la concentración de los carburos y la disminución en el tamaño de partícula.

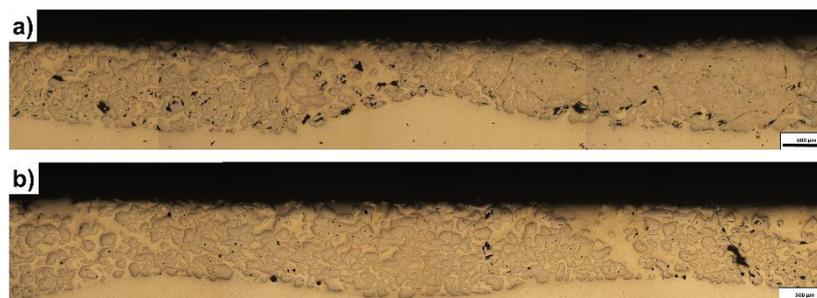


Figura 5.26 Sección transversal de muestras preparadas para la prueba Pin-on-disk: a) Sin $WC_{(NPs)}$ y b) Con 2% de $WC_{(NPs)}$.

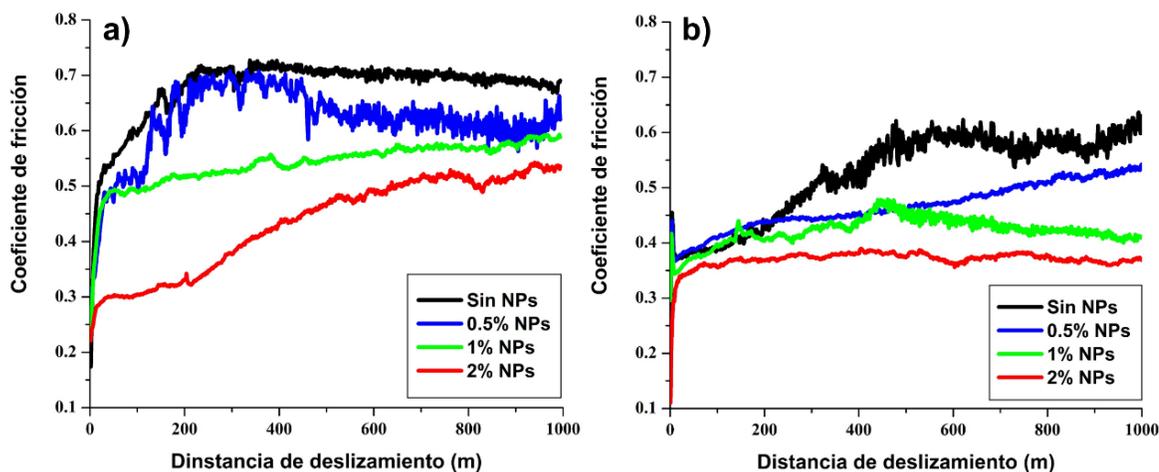


Figura 5.27 Evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos durante la prueba de desgaste: a) 1 N de carga y b) 5 N de carga.

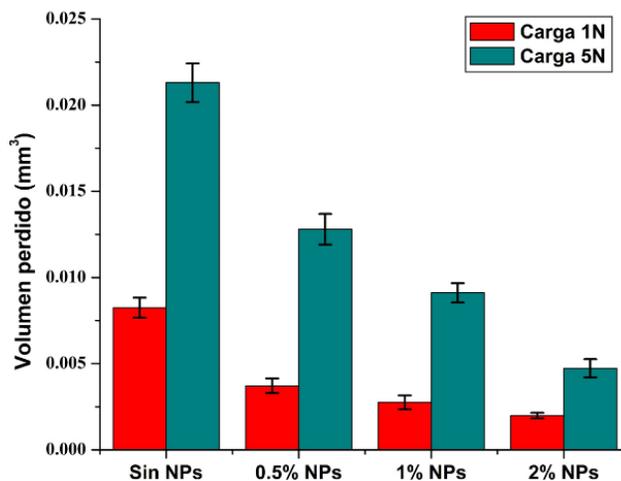


Figura 5.28 Pérdida de volumen de las muestras bajo dos condiciones de carga: 1N y 5N.

La imagen MEB de la Figura 5.29 muestra el cambio de la condición superficial de las muestras sometidas a desgaste sin $WC_{(NPs)}$ (a), con 1% (b) y 2% (c) de $WC_{(NPs)}$ para la carga de 5N. La huella de desgaste examinada en la Figura 5.29 (a) muestra que en el recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$ la superficie se deterioró de forma considerable en relación a las muestras con $WC_{(NPs)}$, existe

evidencia de desprendimiento de carburos y marcas de desgaste abrasivo al paso del pin durante la prueba. En las muestras con 1% y 2% de $WC_{(NPs)}$ la superficie se observa con rastros de desgaste abrasivo mínimos y el daño disminuyó al incrementar el contenido de nanopartículas. En la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$ se evidencia la presencia de fases Laves en la matriz base-Ni que influyen su comportamiento frente al desgaste (ver Figura 5.29 (c)), la presencia de esta fase podría estar relacionada con el desempeño del recubrimiento con 2% de $WC_{(NPs)}$. En estas condiciones, el recubrimiento con $WC_{(NPs)}$ mostró mejor resistencia al desgaste como se hace evidente en la Figura 5.30, donde se observa la disminución en el daño superficial durante la prueba al incrementarse el contenido de $WC_{(NPs)}$ en los recubrimientos. Aunque la diferencia en los coeficientes de fricción de las muestras durante la prueba no es relativamente grande, la severidad del desgaste mostrado en el recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$ (Figura 5.30 (a)) en comparación con el desgaste en los recubrimientos con 1% y 5% de $WC_{(NPs)}$ (Figura 5.30 (b) y (c), respectivamente) es evidencia del importante efecto de la adición de $WC_{(NPs)}$. La disminución en la pérdida de volumen puede ser el resultado del refuerzo microestructural que aportó la adición de las $WC_{(NPs)}$ al recubrimiento, que forman más fases duras de menor tamaño que impiden el movimiento de dislocaciones en la matriz, en consecuencia no hay deformación plástica y la cantidad de material desprendido disminuye, como ha sido reportado en otros estudios [23, 85].

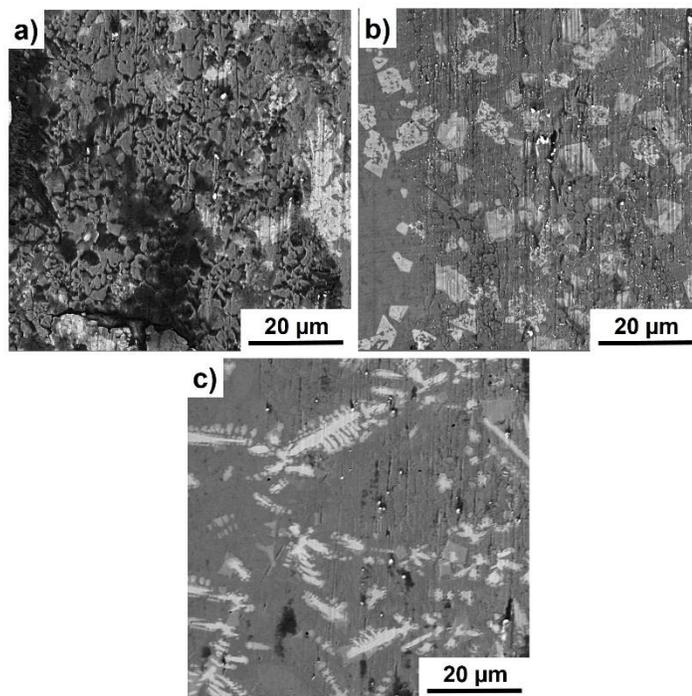


Figura 5.29 Imagen MEB del desgaste de las muestras: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) Con 1% de $WC_{(NPs)}$. y c) Con 2% de $WC_{(NPs)}$.

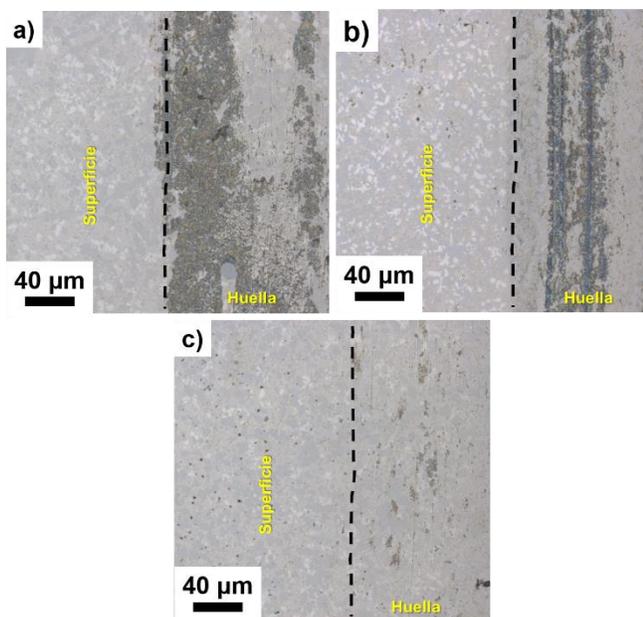


Figura 5.30 Imagen Cofocal de las muestras: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) Con 1% de $WC_{(NPs)}$ y c) Con 2% de $WC_{(NPs)}$.

CONCLUSIONES

En el marco de las condiciones experimentales y el objetivo de esta investigación, las conclusiones que se pueden deducir son las siguientes:

- El metal de aporte con $WC_{(NPs)}$ puede incrementar los rangos de solidificación debido a la alta reacción exotérmica que es generada por la reacción química entre el metal de aporte y las $WC_{(NPs)}$. El metal de aporte con 2% de $WC_{(NPs)}$ incrementa la temperatura eutéctica en 5 °C. Sin embargo, el tipo de eutéctico es desconocido; será necesario un estudio más riguroso usando otras técnicas.
- En el recubrimiento con 2% de $WC_{(NPs)}$, la microestructura es modificada de eutécticos laminares a una microestructura fibrosa en la sección longitudinal.
- Comparativamente, en el recubrimiento con 2% de $WC_{(NPs)}$, el contenido de Fe- α incrementa de 35% a 48%; esto es segregado en las partículas de refuerzo de WC. La fase NiCrSi incrementa de 11.33% a 18.3% alrededor de las partículas de refuerzo de WC. De igual forma, la morfología de grano en la zona de intercara con el metal base cambió a columnar con la adición de 2% de $WC_{(NPs)}$.
- La dureza medida en la sección transversal de las muestras de un pase disminuyó ligeramente con la adición de las $WC_{(NPs)}$. Caso contrario sucedió con la dureza medida en la sección transversal de las muestras para la prueba de desgaste, donde resultó un aumento en la dureza conforme aumentó el contenido de $WC_{(NPs)}$. La dureza en el recubrimiento aumento de 971 HV en la muestra sin $WC_{(NPs)}$ a 1057 HV en la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$.
- El comportamiento tribológico y la microdureza fueron mejorados debido a la adición de $WC_{(NPs)}$. El coeficiente de fricción disminuyó proporcionalmente con el incremento de $WC_{(NPs)}$. Del mismo modo, la pérdida de volumen en la prueba de pin-on-disk disminuyó en un 75.88%

y 77.79% en la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$ respecto a la muestra sin $WC_{(NPs)}$ para la carga de 1N y 5N, respectivamente. De los resultados obtenidos en la medición de dureza y la prueba de desgaste se afirma que la adición de $WC_{(NPs)}$ produce un efecto benéfico en los recubrimientos base-Ni, incrementando su dureza y mejorando notablemente su desempeño frente al desgaste.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Arabi Jeshvaghani, E. Harati, and M. Shamanian, "Effects of surface alloying on microstructure and wear behavior of ductile iron surface-modified with a nickel-based alloy using shielded metal arc welding," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 3, pp. 1531–1536, 2011.
- [2] F. Madadi, F. Ashrafizadeh, and M. Shamanian, "Optimization of pulsed TIG cladding process of stellite alloy on carbon steel using RSM," *J. Alloys Compd.*, vol. 510, no. 1, pp. 71–77, 2011.
- [3] M. C. Carvalho, Y. Wang, J. a S. Souza, E. M. Braga, and L. Li, "Characterization of phases and defects in chromium carbide overlays deposited by SAW process," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 60, pp. 374–382, 2016.
- [4] D. Bartkowski and G. Kinal, "Microstructure and wear resistance of Stellite-6/WC MMC coatings produced by laser cladding using Yb:YAG disk laser," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 58, pp. 157–164, 2016.
- [5] A. S. C. M. D'Oliveira, R. S. C. Paredes, and R. L. C. Santos, "Pulsed current plasma transferred arc hardfacing," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 171, no. 2, pp. 167–174, 2006.
- [6] P. F. Mendez, N. Barnes, K. Bell, S. D. Borle, S. S. Gajapathi, S. D. Guest, H. Izadi, A. K. Gol, and G. Wood, "Welding processes for wear resistant overlays," *J. Manuf. Process.*, vol. 16, no. 1, pp. 4–25, 2014.
- [7] H. J. Kim, B. H. Yoon, and C. H. Lee, "Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process," *Wear*, vol. 249, no. 10–11, pp. 846–852, 2001.
- [8] E. Badisch and M. Kirchgaßner, "Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 24, pp. 6016–6022, 2008.
- [9] A. Zikin, E. Badisch, I. Hussainova, C. Tomastik, and H. Danninger, "Characterisation of TiC-NiMo reinforced Ni-based hardfacing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 236, pp. 36–44, 2013.
- [10] Z. Huang, Q. Hou, and P. Wang, "Microstructure and properties of Cr₃C₂-modified nickel-based alloy coating deposited by plasma transferred arc process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 13, pp. 2993–2999, 2008.
- [11] Q. Y. Hou, Z. Huang, and J. T. Wang, "Influence of nano-Al₂O₃ particles on the microstructure and wear resistance of the nickel-based alloy coating deposited by plasma transferred arc overlay welding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 8–9, pp. 2806–2812, 2011.
- [12] Q. Y. Hou, "Microstructure and wear resistance of steel matrix composite coating reinforced by multiple ceramic particulates using SHS reaction of Al-TiO₂-B₂O₃ system during plasma transferred arc overlay welding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 226, pp. 113–122, 2013.

- [13] D. Deng, L. Zhang, T. Niu, H. Liu, and H. Zhang, "Microstructures and Wear Performance of PTAW Deposited Ni-Based Coatings with Spherical Tungsten Carbide," *Metals (Basel)*, vol. 5, no. 4, pp. 1984–1996, 2015.
- [14] M. Jones and U. Waag, "The influence of carbide dissolution on the erosion–corrosion properties of cast tungsten carbide/Ni-based PTAW overlays," *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1314–1324, 2011.
- [15] T. Liyanage, G. Fisher, and a. P. Gerlich, "Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni-WC overlays using different Ni-alloy chemistries," *Wear*, vol. 274–275, pp. 345–354, 2012.
- [16] M. Bober, "Composite coatings deposited by plasma transfer – characteristics and formation," *Weld. Int.*, vol. 29, no. 12, pp. 946–950, 2015.
- [17] C. Katsich and E. Badisch, "Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 6, pp. 1062–1068, 2011.
- [18] C. Just, E. Badisch, and J. Wosik, "Influence of welding current on carbide/matrix interface properties in MMCs," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 2, pp. 408–414, 2010.
- [19] K. Van Acker, D. Vanhoyweghen, R. Persoons, and J. Vangrunderbeek, "Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings," *Wear*, vol. 258, no. 1–4 SPEC. ISS., pp. 194–202, 2005.
- [20] M. R. Fernández, A. García, J. M. Cuetos, R. González, A. Noriega, and M. Cadenas, "Effect of actual WC content on the reciprocating wear of a laser cladding NiCrBSi alloy reinforced with WC," *Wear*, vol. 324–325, pp. 80–89, 2015.
- [21] M. Zhao, A. Liu, M. Guo, D. Liu, Z. Wang, and C. Wang, "WC reinforced surface metal matrix composite produced by plasma melt injection," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1655–1659, 2006.
- [22] R. Ahmed, O. Ali, N. H. Faisal, N. M. Al-Anazi, S. Al-Mutairi, F.-L. Toma, L.-M. Berger, a. Potthoff, and M. F. a. Goosen, "Sliding wear investigation of suspension sprayed WC–Co nanocomposite coatings," *Wear*, vol. 322–323, pp. 133–150, 2015.
- [23] L. Benea, S.-B. Başa, E. Dănăilă, N. Caron, O. Raquet, P. Ponthiaux, and J.-P. Celis, "Fretting and wear behaviors of Ni/nano-WC composite coatings in dry and wet conditions," *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 550–558, 2015.
- [24] S. Al-Mutairi, M. S. J. Hashmi, B. S. Yilbas, and J. Stokes, "Microstructural Characterization of HVOF/Plasma Thermal Spray of Micro/Nano WC-12%Co Powders," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 264, pp. 175–186, 2015.
- [25] F. Hou, W. Wang, and H. Guo, "Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3812–3817, 2006.
- [26] F. Fernandes, a. Ramalho, a. Loureiro, J. M. Guilemany, M. Torrell, and a. Cavaleiro, "Influence of nanostructured ZrO₂ additions on the wear resistance of Ni-based alloy coatings deposited by APS process," *Wear*, vol. 303, no. 1–2, pp. 591–601, 2013.

- [27] H. Wang, D. Zuo, M. Wang, G. Sun, H. Miao, and Y. Sun, "High temperature frictional wear behaviors of nano-particle reinforced NiCoCrAlY cladded coatings," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, no. 6, pp. 1322–1328, 2011.
- [28] P. Farahmand, S. Liu, Z. Zhang, and R. Kovacevic, "Laser cladding assisted by induction heating of Ni – WC composite enhanced by nano-WC and La₂O₃," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 15421–15438, 2014.
- [29] P. Farahmand and R. Kovacevic, "Surface & Coatings Technology Corrosion and wear behavior of laser cladded Ni – WC coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 276, pp. 121–135, 2015.
- [30] M. F. Buchely, J. C. Gutierrez, L. M. León, and A. Toro, "The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys," *Wear*, vol. 259, pp. 52–61, 2005.
- [31] T. Liyanage, *Microstructure and Properties of Ni-Alloy and Ni-WC Composite Overlays*. 2010.
- [32] J. V. Harold, "Plasma Arc Welding," *Manuf. Process.*, p. 543, 1984.
- [33] V. Balasubramanian, A. K. Lakshminarayanan, R. Varahamoorthy, and S. Babu, "Application of Response Surface Methodology to Prediction of Dilution in Plasma Transferred Arc Hardfacing of Stainless Steel on Carbon Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 16, no. 1, pp. 44–53, 2009.
- [34] G. Fisher, T. Wolfe, A. Innovates, and T. Futures, "Protective Overlays and Coatings Used in Oil sands," *Therm. Spray Technol.*, vol. 5, p. 313, 2013.
- [35] J. M. Walker, "Arc Welding of Metals," 2006.
- [36] N. M. Melendez and a. G. McDonald, "Development of WC-based metal matrix composite coatings using low-pressure cold gas dynamic spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 214, pp. 101–109, 2013.
- [37] T. Wolfe, *Homogeneity of Metal Matrix Composites Deposited by Plasma Transferred Arc Welding*. 2010.
- [38] AHMSA, *Manual de diseño para la construcción con acero*. Red comercial AHMSA, 2013.
- [39] S. S. Bars, S. Piling, G. Application, H. Treated, C. Steel, S. Tubing, A. S. Nuts, U. Strength, and A. S. Externally, "Standard Specification for Carbon Structural Steel 1," pp. 12–14, 2014.
- [40] M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Materiales para ingeniería 1*. Barcelona, 2008.
- [41] X. Geddes, Blaine Leon, Hugo Huang, *Superalloys - Alloying and Performance*. ASM International, 2010.
- [42] S. J. Donachie, Matthew J. Donachie, *Superalloys - A Technical Guide*, 2nd ed. ASM International, 2002.
- [43] J. DuPont N., J. Lippold C., and S. Kiser D., *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel Based Alloys*. 2000.
- [44] roger C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. 2006.
- [45] B. Matovi, T. Yano, and C. Outline, "Silicon Carbide and Other Carbides: From Stars to the Advanced Ceramics," *Handb. Adv. Ceram.*, pp. 225–244, 2013.

- [46] V. I. Stanciu, V. Vitry, and F. Delaunois, "Tungsten carbide powder obtained by direct carburization of tungsten trioxide using mechanical alloying method," *J. Alloys Compd.*, vol. 659, pp. 302–308, 2016.
- [47] W.-H. Chen, P. K. Nayak, H.-T. Lin, M.-P. Chang, and J.-L. Huang, "Synthesis of nanostructured tungsten carbide via metal-organic chemical vapor deposition and carburization process," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 47, pp. 44–48, 2014.
- [48] M. R. Shabgard and A. F. Najafabadi, "The influence of dielectric media on nano-structured tungsten carbide (WC) powder synthesized by electro-discharge process," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 937–945, 2014.
- [49] R. K. Enneti, "Synthesis of nanocrystalline tungsten and tungsten carbide powders in a single step via thermal plasma technique," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 53, pp. 111–116, 2015.
- [50] G. S. Upadhyaya, "Crystal Structure and Phase Equilibria," *Cem. Tungsten Carbides*, pp. 7–54, 1998.
- [51] M. J. Tobar, C. Álvarez, J. M. Amado, G. Rodríguez, and a. Yáñez, "Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi-WC coatings on stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 6313–6317, 2006.
- [52] S. W. Huang, M. Samandi, and M. Brandt, "Abrasive wear performance and microstructure of laser clad WC / Ni layers," vol. 256, pp. 1095–1105, 2004.
- [53] P. Wu, H. M. Du, X. L. Chen, Z. Q. Li, H. L. Bai, and E. Y. Jiang, "Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings," *Wear*, vol. 257, no. 1–2, pp. 142–147, 2004.
- [54] G. B. Stachowiak and G. W. Stachowiak, "Tribological characteristics of WC-based claddings using a ball-cratering method," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 95–105, 2010.
- [55] H. Wang, W. Xia, and Y. Jin, "A study on abrasive resistance of Ni-based coatings with a WC hard phase," *WEAR*, vol. 195, pp. 47–52, 1996.
- [56] Q. Li, T. C. Lei, and W. Z. Chen, "Microstructural characterization of WCp reinforced Ni – Cr – B – Si – C composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 114, pp. 285–291, 1999.
- [57] T. Hosokawa, Masuo Nogi, Kiyoshi Naito, Makio Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 2nd ed. Elsevier, 2012.
- [58] S. Control and O. F. Nanoparticles, "Structural Control of Nanoparticles," *Nanoparticle Technol. Handb.*, pp. 49–112, 2012.
- [59] V. Vardanyan, B. Poaty, V. Landry, G. Chauve, T. Galstian, and B. Riedl, "8. Wear resistance of nanocomposite coatings," *Anti-Abrasive Nanocoatings*, pp. 201–224, 2015.
- [60] G. Kim, "Thermal spray nanostructured ceramic and metal-matrix composite coatings," pp. 295–326, 2008.
- [61] T. I. Khan, "Development of Nanostructured Composite Coatings on Metallic Surfaces," pp. 277–292, 2015.
- [62] Y. Zhu, K. Yukimura, C. Ding, and P. Zhang, "Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying," *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 277–282, 2001.

- [63] Y. Chun, C. Xian, K. Yukimura, T. D. Xiao, and P. R. Strutt, "Deposition and characterization of nanostructured WC – Co coating," *Ceram. Int.*, vol. 27, pp. 669–674, 2001.
- [64] S. Mohajeri, a. Dolati, and S. Rezagholibeiki, "Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 746–750, 2011.
- [65] J. R. Davis, *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. Maney Publishing, 2001.
- [66] T. H. E. Single and L. Application, "Wear Behavior of Cobalt Alloys."
- [67] L. O. A. Affonso, *Machinery Failure Analysis Handbook - Sustain Your Operations and Maximize Uptime*. Gulf Publishing Company, 2006.
- [68] S. Metco, "WOKA PlasmaDur™ Powder Materials for PTA Hardfacing Applications," no. April, p. 20, 2006.
- [69] M. Pouranvari, a. Ekrami, and a. H. Kokabi, "Effect of bonding temperature on microstructure development during TLP bonding of a nickel base superalloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 270–275, 2009.
- [70] H. M. Hdz-García, a. I. Martínez, R. Muñoz-Arroyo, J. L. Acevedo-Dávila, F. García-Vázquez, and F. a. Reyes-Valdes, "Effects of Silicon Nanoparticles on the Transient Liquid Phase Bonding of 304 Stainless Steel," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 259–262, 2014.
- [71] S. P. Lu and O. Y. Kwon, "Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-base alloy brazed composite coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 153, no. 1, pp. 40–48, 2002.
- [72] D. Q. Zhang, T. Liu, H. G. Joo, L. X. Gao, and K. Y. Lee, "Microstructure and corrosion resistance of the brazed WC composite coatings in aerated acidic chloride media," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 35, pp. 246–250, 2012.
- [73] M. Riabkina-Fishman, E. Rabkin, P. Levin, N. Frage, M. P. Dariel, a. Weisheit, R. Galun, and B. L. Mordike, "Laser produced functionally graded tungsten carbide coatings on M2 high-speed tool steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, no. 1, pp. 106–114, 2001.
- [74] M. N. Croker, R. S. Fidler, and R. W. Smith, "The Characterization of Eutectic Structures," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 335, no. 1600, pp. 15–37, 1973.
- [75] J. D. Verhoeven, "Fundamentals of Physical Metallurgy," pp. 325–361, 1975.
- [76] W. . Cantwell, "The impact resistance of composite materials- A review," 1991.
- [77] L. Y. Wang, J. P. Tu, W. X. Chen, Y. C. Wang, X. K. Liu, C. Olk, D. H. Cheng, and X. B. Zhang, "Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings," *Wear*, vol. 254, no. 12, pp. 1289–1293, 2003.
- [78] W. X. Chen, J. P. Tu, L. Y. Wang, H. Y. Gan, Z. D. Xu, and X. B. Zhang, "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites," *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 215–222, 2003.

- [79] N. J. Pagano and G. P. Tandon, "Thermo-elastic model for multidirectional coated-fiber composites: Traction formulation," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 3, pp. 247–269, 1990.
- [80] A. Halstead, "The fracture behaviour of two Co-Mo-Cr-Si wear resistant alloys ('Triballoys')," vol. 20, pp. 1248–1256, 1985.
- [81] "Metallography and Microstructure," pp. 821–825, 2004.
- [82] Y.-L. Liu, H.-B. Zhou, S. Jin, Y. Zhang, and G.-H. Lu, "Dissolution and diffusion properties of carbon in tungsten.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 44, p. 445504, 2010.
- [83] Y. L. Liu, H. B. Zhou, Y. Zhang, and C. Duan, "Point defect concentrations of impurity carbon in tungsten," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 62, pp. 282–284, 2012.
- [84] Y. L. Liu, H. B. Zhou, Y. Zhang, G. H. Lu, and G. N. Luo, "Interaction of C with vacancy in W: A first-principles study," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3213–3217, 2011.
- [85] L. Lu, T. Huang, and M. Zhong, "Surface & Coatings Technology WC nano-particle surface injection via laser shock peening onto 5A06 aluminum alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 22, pp. 4525–4530, 2012.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Ejemplos de aleaciones en forma de polvo para recubrimientos	17
Tabla 2. 2 Composición química (% peso.) del acero ASTM A36	19
Tabla 2.3 Propiedades mecánicas requeridas del acero ASTM A36	20
Tabla 2.4 Soldabilidad del acero en función del carbono equivalente CE	21
Tabla 2. 5 Composición de algunas aleaciones base níquel comunes	24
Tabla 4.1 Tabla de composición química del metal base y el metal de aporte .	46
Tabla 4.2 Parámetros utilizados en la experimentación.....	50
Tabla 5.1 Datos de análisis DSC del metal de aporte con y sin $WC_{(NPs)}$	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de la antorcha de PTA.	14
Figura 2.2 Equipo básico de PTA.	15
Figura 3.1 Esquema de la metodología utilizada en la etapa 1	43
Figura 3.2 Esquema de los pasos del desarrollo metodológico de la etapa 2. .	44
Figura 4.1 Placa de acero A36.....	46
Figura 4.2 Microestructura de la aleación WOKA 6030	47
Figura 4.3 Mezcla del aporte con nanopartículas de WC en la parrilla de agitación.	48
Figura 4.4 Mezcla del aporte con nanopartículas de WC en el ultrasonido.	48
Figura 4.5 Equipo de PTA utilizado.....	49
Figura 4.6 Depósito del recubrimiento por PTA: a) Un solo pase y b) Multipase.	50
Figura 4.7 Preparación de las muestras para caracterización.	51
Figura 4.8 Esquema de medición de microdurezas	53
Figura 5.1 Microestructura del acero ASTM A36 (20x) cuando se recibió.	55
Figura 5.2 Imagen MEB de la aleación base-Ni/WC y EDX de las partículas... 56	
Figura 5.3 Imagen MEB y EDX de las WC _(NPs)	56
Figura 5.4 Imagen del MEB, muestra el aporte antes y después de la impregnación: a) Sin WC _(NPs) , b) Con 2% de WC _(NPs)	57
Figura 5.5 Imagen del MEB, muestra la impregnación de partículas de la aleación base Ni con WC _(NPs) : a) Sin WC _(NPs) . b) 0.5% WC _(NPs) , c) 1% WC _(NPs) y d) 2% WC _(NPs) ,.....	58
Figura 5.6 Análisis DSC del metal de aporte con y sin WC _(NPs)	59
Figura 5.7 Dilución medida en la sección transversal de las muestras con y sin WC _(NPs)	60
Figura 5.8 Macrografía de la sección transversal de los recubrimientos: a) Sin WC _(NPs) , b) 0.5% WC _(NPs) , c) 1% WC _(NPs) y d) 2% WC _(NPs)	62

Figura 5.9 Macrografía de la sección longitudinal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$	62
Figura 5.10 Micrografía de la sección transversal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$, b) 0.5% $WC_{(NPs)}$, c) 1% $WC_{(NPs)}$ y d) 2% $WC_{(NPs)}$	63
Figura 5.11 Imagen MEB de la microestructura de la sección transversal del recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$: a) Microestructura en el medio y b) Microestructura en la zona inferior.	64
Figura 5.12 Mapeo de la composición química de las partículas de WC y alrededores: a) 2% de $WC_{(NPs)}$ and b) 0.5% de $WC_{(NPs)}$	65
Figura 5.13 Micrografía de la sección transversal y longitudinal de las muestras del recubrimiento: a) y b) sin $WC_{(NPs)}$, c) y d) con 2% $WC_{(NPs)}$	66
Figura 5.14 Imagen MEB del recubrimiento con 2% $WC_{(NPs)}$ a un rango de 600 μm del MB a ZR: a) Distribución de fases Laves in la matriz base-Ni, b) y c) Análisis EDX de fase Laves.	67
Figura 5.15 Imagen MEB de emisión de campo del eutéctico y tres zonas identificadas en la intercara MB-ZAC en el recubrimiento con 2% de $WC_{(NPs)}$	68
Figura 5.16 Imagen MEB de emisión de campo de la muestra con 2% de $WC_{(NPs)}$. a) Morfología arborescente en la intercara MB-ZAC, b) Puntos oscuros y precipitado incrustado. Inserciones en (b) muestran la naturaleza química del precipitado incrustado en el punto oscuro.	68
Figura 5.17 Imagen MEB de emisión de campo y espectro EDX de fase Laves a 100 μm de la intercara MB-ZAC: a) Parte central, b) Fase vecina y c) Fase Laves.	69
Figura 5.18 Mapeo ACOM de la distribución de fases y dirección cristalográfica entre MB-ZR en las muestras del recubrimiento: a) y b) sin NPs, c) y d) con 2% de $WC_{(NPs)}$	71
Figura 5.19 Microestructura de la sección longitudinal de los recubrimientos: a) Sin $WC_{(NPs)}$ y b) 0.5% $WC_{(NPs)}$	73
Figura 5.20 Promedio de la medición de microdureza en la matriz base Ni en función del contenido de $WC_{(NPs)}$ e indentaciones en el recubrimiento sin $WC_{(NPs)}$: a) Zona superior y b) Zona central.....	73

Figura 5.21 Tendencia en las mediciones de dureza de la sección transversal de los recubrimientos.....	73
Figura 5.22 Promedio de la medición de microdureza en las partículas de WC de los recubrimientos en función del contenido de WC _(NPs)	74
Figura 5.24 Promedio de medición aleatoria de microdureza de los recubrimientos en función del contenido de WC _(NPs)	75
Figura 5.25 Promedio de medición de microdurezas en el sustrato y en los recubrimientos en función del contenido de WC _(NPs)	76
Figura 5.26 Sección transversal de muestras preparadas para la prueba Pin-on-disk: a) Sin WC _(NPs) y b) Con 2% de WC _(NPs)	77
Figura 5.27 Evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos durante la prueba de desgaste: a) 1 N de carga y b) 5 N de carga.	78
Figura 5.28 Pérdida de volumen de las muestras bajo dos condiciones de carga: 1N y 5N.....	78
Figura 5.29 Imagen MEB del desgaste de las muestras: a) Sin WC _(NPs) , b) Con 1% de WC _(NPs) . y c) Con 2% de WC _(NPs)	80
Figura 5.30 Imagen Cofocal de las muestras: a) Sin WC _(NPs) , b) Con 1% de WC _(NPs) y c) Con 2% de WC _(NPs)	80