

RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS DE Nb-V-Cr DEPOSITADOS MEDIANTE EL PROCESO DE DIFUSIÓN TERMO-REACTIVA (TRD)

Nb-V-Cr CARBIDE COATINGS DEPOSITED BY THERMOREACTIVE DEPOSITION/DIFFUSION PROCESS (TRD)

Anyerson Cuervo¹, John Emerson Muñoz², John Sebastián Pantoja³, Fabio Fernando Vallejo Bastidas⁴, Jhon Jairo Olaya Flórez⁵

Fecha de recepción: 9 de abril de 2015
Fecha de aprobación: 21 de julio de 2015

Referencia: A Cuervo, J. E. Muñoz, J. S. Pantoja, F. F. Vallejo Bastidas, J. J. Olaya Flórez. (2015). Recubrimientos de carburos de Nb-V-Cr depositados mediante el proceso de difusión termorreactiva (TDR). Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 25 (2), pp. 5-20, DOI: <http://dx.doi.org/10.18359/rcin.1429>

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del proceso de depósito de recubrimientos de carburos de niobio-vanadio-cromo sobre acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13, utilizando la técnica de deposición por difusión termorreactiva (TRD). Los recubrimientos fueron obtenidos usando un baño de sales compuesto por bórax fundido, ferro-niobio, ferro-vanadio, ferro-cromo y aluminio, variando el contenido de cromo (8 y 32 % en peso), a una temperatura de 1.020 °C durante 4 horas. Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se evidenció la presencia de fases binarias de VC, NbC, CrC. Las propiedades químicas superficiales y morfológicas de los recubrimientos se estudiaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con acople de una sonda de energía dispersiva (MEB-EDS). La dureza de los recubrimientos se determinó utilizando un microindentador LECO M-400-G2 con una carga máxima de 300 g. El comportamiento electroquímico fue estudiado a través de curvas de polarización potenciodinámicas para determinar la densidad de corriente de corrosión. El comportamiento tribológico se analizó mediante el ensayo "Ball-on-disc", encontrando un coeficiente de fricción menor en los materiales recubiertos con respecto al sustrato sin recubrir.

-
1. Ing. Estudiante Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, acuervob@unal.edu.co
 2. Ing. Estudiante Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, jemunozca@unal.edu.co
 3. Ing. Estudiante Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, jspantojag@unal.edu.co
 4. Ing. Mecánico, Estudiante Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, ffvallejob@unal.edu.co
 5. Ph.D. Profesor Asociado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, jjolaya@unal.edu.co

Palabras Clave: Recubrimiento; TRD; Carburo Nb-V-Cr; Desgaste; Corrosión.

ABSTRACT

This paper shows the results obtained from the coating deposit process of vanadium-niobium-chromium carbide on steel AISI/SAE 1045 and AISI/SAE H13 using the thermo-reactive deposition/diffusion process (TRD). The coatings were obtained using a bath of molten salts composed of borax, ferro-niobium, ferro-vanadium and ferro-chrome aluminum, with variations in the content of chromium, at a temperature of 1020 ° C for 4 hours. The presence of binary phases VC, NbC, CrC was evident by the technique of X-ray diffraction. Morphological and surface chemical properties of the coatings were studied by the scanning electron microscopy technique (SEM-EDS). The hardness of the coatings was determined using a LECO microindentador M-400-G2 with a maximum load of 300g. The electrochemical behavior was studied using potentiodynamic polarization curves to determine the corrosion current density. The tribological behavior was analyzed by the "Ball-on-disc" test, finding a lower friction coefficient in coated materials with respect to the uncoated substrate.

Keys Words: Coatings, TRD, Nb-V-Cr Carbide, Wear, Corrosion

INTRODUCCIÓN

El mejoramiento de las diferentes propiedades mecánicas de los aceros ha sido siempre un reto y un objetivo a cumplir por parte de la Ciencia e Ingeniería de Superficies. Trabajar con diferentes tipos de aceros y mejorar propiedades, como la dureza, la resistencia a la corrosión y al desgaste, y en general su desempeño tribológico, es de vital importancia para que estos puedan ser utilizados en condiciones de trabajo severas, como son las herramientas de corte, matrices de conformado, moldes de inyección, entre otros.

En esta manera, los tratamientos superficiales son aliados para aumentar la durabilidad de un material mediante la producción de recubrimientos duros que generalmente tienen una composición deseable en los aceros a base de carburos o nitruros de metales de transición

[1]. Existe una alta variedad de tratamientos superficiales con el fin de obtener los resultados mencionados, entre los que se pueden nombrar la nitruración, carbonitruración, proyección térmica, deposición química en fase de vapor (CVD), deposición física en fase de vapor (PVD), sol gel y la deposición por difusión termorreactiva (TRD) [2-3].

Dentro de estas técnicas, el sistema TRD se caracteriza por tener una infraestructura simple a base de un horno eléctrico para formar un baño de sales fundidas (bórax), con aluminio, ferroaleaciones y el acero a endurecer con un contenido de carbono superior al 0,3 % [3-8]. Los recubrimientos producidos con este sistema muestran una excelente adhesión al sustrato, bajo coeficiente de fricción y una buena resistencia a la corrosión y al desgaste [9-10]. Los espesores de los recubrimientos producidos por esta técnica están en el orden de

1 hasta 20 μm , dependiendo de los parámetros del proceso y de la cantidad de carbono en el sustrato [2]. Aparte de las características ya expuestas, el proceso de TRD es una técnica de bajo costo en comparación con procesos como la deposición química en fase de vapor (CVD) y la deposición física en fase de vapor (PVD) [2-3].

Hasta el momento, se han reportado diversos artículos de investigación acerca de recubrimientos de carburos metálicos binarios y ternarios con composición de niobio, cromo, vanadio (Nb, Cr, V) [9, 11-13] por medio de la técnica TRD para distintos sustratos de aceros para herramientas.

Por ejemplo, se han realizado estudios acerca del proceso de crecimiento y el mecanismo de difusión de los recubrimientos de carburos binarios, como el VC [5, 14-17] sobre acero AISI/SAE H13 y NbC en acero AISI/SAE 1040 [8]. Otras investigaciones también encuentran estudios realizados en recubrimientos de CrC en un sustrato de AISI/SAE D2, donde se ha investigado la cinética del crecimiento del recubrimiento y se han reportado durezas de HV 1.200 hasta HV 1.600 [18]. Por otra parte, otros artículos reportan investigaciones de recubrimientos binarios de VC en sustratos de AISI/SAE D3, donde se muestra la cinética del proceso y se reportan durezas de hasta HV 2.400 [19]. En otros trabajos de investigación se encuentra el desarrollo de carburos binarios de NbC y VC en aceros AISI/SAE D2 y AISI/SAE H13, donde se caracterizan propiedades mecánicas, resistencia

a la corrosión y al desgaste, en esta misma investigación se desarrollan recubrimientos de carburos de tipo ternario NbVC, para el cual se reportan durezas de 38 GPa. [2]. Sin embargo, no se han realizado reportes de recubrimientos de tipo cuaternario (Nb, Cr, V, C), en cuanto a su producción, o evaluación de la resistencia a la corrosión y al desgaste.

Así en este trabajo se plantea como objetivo principal la producción de recubrimientos cuaternarios de Nb-V-Cr sobre acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13 mediante la técnica de deposición por difusión termorreactiva, variando el contenido de cromo, y evaluar diferentes propiedades del material con el recubrimiento.

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de carburos cuaternarios de niobio-vanadio-cromo se depositaron sobre sustratos de acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13, usando muestras de 25,4 mm de diámetro para el acero 1045 y probetas cuadradas de 25 mm x 25 mm para el acero H13 con un espesor de 2,5 mm para ambos aceros. La preparación de las muestras se realizó mediante pulido metalográfico con papel lija números 100, 220, 400, 600 y 1200, finalizando con una limpieza ultrasónica en acetona e isopropanol.

La composición química del sustrato de acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13 se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química estándar del AISI/SAE H13 y AISI/SAE 1045.

Sustrato	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	% Fe
H13	0,39	1,10	0,40	5,20	1,40	0,95	Balance
1045	0,43-0,50	-	0,60-0,90	-	-	-	Balance

Los recubrimientos fueron producidos usando un baño de sales compuesto por bórax fundido ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ferro-niobio (Fe-Nb), ferro-vanadio (Fe-V), ferro-cromo (Fe-Cr) y aluminio (Al), variando la composición de ferro-cromo en 8% y 32 % en peso, como se observa en la tabla 2. El aluminio que se agrega en el baño de sales cumple el papel de agente reductor, es decir, reduce el óxido de boro y se oxida para evitar que el metal agregado (niobio, vanadio o cromo) se oxide, de esta manera estos metales quedan libres para combinarse con el carbono del acero y formar carburos [12, 20-21].

El tratamiento superficial por la técnica de TRD se realizó a una temperatura de 1.020°C durante 4 horas, con un precalentamiento previo de las muestras a 650°C durante 30 minutos.

La figura 1 muestra el ciclo térmico al que fue sometido el material en el ensayo de TRD. Se ubicó el crisol con la mezcla de sales de bórax y aluminio en el horno, a 1.020°C durante 30 minutos, simultáneamente las muestras fueron precalentadas a 650°C en otro horno, durante el mismo tiempo, con el fin de disminuir el choque térmico, una vez fundida la mezcla de sales de bórax se adiciona la ferroaleación de (Fe-Nb, Fe-V, Fe-Cr) e inmediatamente las muestras, llevando a cabo el tratamiento durante 4 horas, finalmente se retiraron las muestras y se procedió a realizar un temple en

agua y posteriormente una limpieza en agua en ebullición.

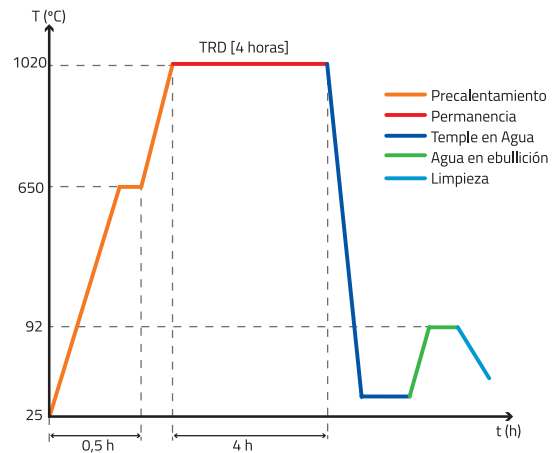


Figura 1. Ciclo térmico usado para el tratamiento TRD.

Las fases presentes y las orientaciones fueron analizadas utilizando la técnica de difracción de rayos X, en un equipo X-PertPro Panalytical operando a 45 kV y 40 mA, usando la configuración -2 en un rango de 10° a 90° y tamaño de paso de 0.02° , con una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ de 1.594 \AA de longitud de onda. La dureza de los recubrimientos se determinó a partir de mediciones de microindentación Knoop utilizando un equipo LECO M-400-G2 a una velocidad de aproximación a la muestra de 2.000 nm/min y una carga máxima de 300 g, realizando

Tabla 2. Composición del baño de sales en el cual se llevó a cabo el tratamiento TRD.

Muestra	Composición Química Baño de sales (wt. %)				
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Fe-Nb	Fe-V	Fe-Cr	Al
M1	73	8	8	8	3
M2	49	8	8	32	3

un sostenimiento de 20 s. Los resultados presentados son el promedio de 5 mediciones teniendo en cuenta el procedimiento recomendado por la norma ASTM E384 [22].

El análisis químico elemental se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido Vega3 SB, marca Tescan, con un voltaje de 30 kV. Con este mismo equipo se realizó un análisis morfológico de la sección transversal del recubrimiento.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos se analizó mediante pruebas de polarización potenciodinámica (extrapolación Tafel). Las pruebas se realizaron en un potenciostato REF600 marca Gamry Instruments usando una celda electroquímica con un volumen de 100 ml de una solución de NaCl al 3,5 % a temperatura ambiente. El área de trabajo fue de 0.159 cm², se usó un electrodo de grafito como electrodo auxiliar, y un electrodo de calomel como electrodo de referencia. Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s aplicando una polarización desde -0.3 a 0.4 V con respecto al potencial de reposo. Las mediciones se realizaron después de 40 min de inmersión de la muestra en la solución, lo que permitió que el potencial se estabilizara.

El comportamiento tribológico se llevó a cabo con un tribómetro CETR-UMT-2-110. El ensayo de *ball-on-disc* se realizó con una bola de acero 100Cr6 de 4 mm de diámetro y se utilizó una carga de 400 g, una velocidad de 689 rev/s, con un tiempo total de 10 minutos. Para determinar el volumen desgastado, se utilizó lo recomendado por la norma ASTM G99-05 [23] que plantea el método estándar para realizar la prueba de desgaste *ball-on-disc* utilizando la siguiente ecuación:

$$V_{Disco} = \frac{\pi \cdot r_{pd} \cdot w_p^3}{6 \cdot r_e} \quad (1)$$

Donde:

r_{pd} es el radio de la pista de desgaste en mm.

w_p es el ancho de la pista en mm.

r_e es el radio de la esfera.

Asumiendo que no hay desgaste significativo de la bola del pin.

Se analizaron las pistas de desgaste obtenidas después del ensayo *ball-on-disc* a través de un microscopio laser confocal marca Zeiss LSM 700 con poder de resolución máximo de 250 nm y longitud de onda 405 nm, proporcionando imágenes con un aumento máximo de 1000 X.

2.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 ESPESOR DE CAPA

La figura 2 muestra la sección transversal de capa para el recubrimiento de CrNbVC depositado sobre acero AISI/SAE 1045 con 8 % de ferrocromo. En conjunto con la sección transversal observada mediante microscopía óptica, se determinó el espesor del recubrimiento con un resultado promedio de 4,1 μm ± 0,4 μm. De igual manera, la figura 3 muestra la sección transversal de capa para el recubrimiento de CrNbVC depositado sobre acero AISI/SAE 1045 con 32 % de ferrocromo, dando como resultado un promedio de 5,2 μm ± 0,5 μm.

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La figura 4 presenta el espectro de difracción de rayos X del carburo producido a través del

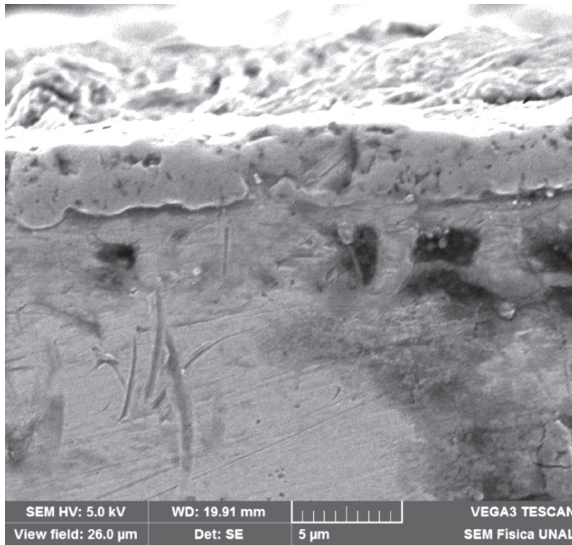


Figura 2. Microscopía SEM de sección transversal para el recubrimiento de CrNbVC con 8 % de cromo depositado sobre acero AISI/SAE 1045 (M1).

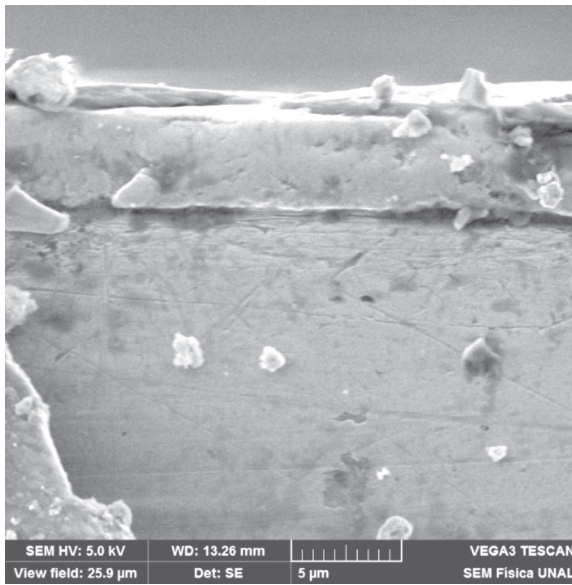


Figura 3. Microscopía SEM de sección transversal para el recubrimiento de CrNbVC con 32 % de cromo depositado sobre acero AISI/SAE 1045 (M2).

que el recubrimiento formado corresponde a los carburos binarios NbC, VC-V₂C y Cr₂₃C₆ los cuales fueron policristalinos y con orientaciones mixtas a lo largo de los planos (200) y (400) aproximadamente en la posición 2θ en 41° y 89° para el carburo de niobio (NbC), aunque también se evidencian otras orientaciones: (111) en 35,3°, (311) en 71° y (222) en 74,6°. La fase V₂C tiene orientación preferencial en el plano (101) aproximadamente en la posición 2θ en 41,2°, también se presentan otros picos en los planos (103) y (202) aproximadamente en la posición 2θ en 72,8° y 89,5°, respectivamente, además se tiene la presencia de la fase VC con orientación preferencial a lo largo del plano (200) en la posición 2θ de 42,8°. El carburo binario Cr₂₃C₆ tiene orientación preferencial a lo largo del plano (422) con presencia de otros picos en los planos (331), (511), (800) y (820) en las posiciones 2θ de 37°, 44°, 71°, 73°, respectivamente.

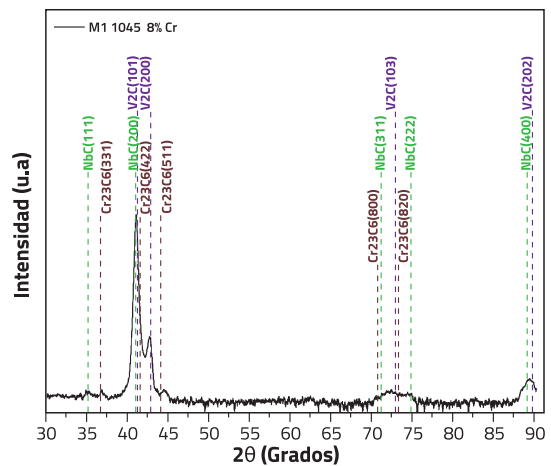


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento de VxNbyCrzC obtenido sobre acero AISI/SAE SAE 1045 con 8 % de cromo.

tratamiento TRD sobre acero AISI/SAE 1045 con 8 % de ferrocromo. Este permitió establecer

Los espectros de difracción de rayos X correspondientes al carburo de niobio y

al carburo de cromo son compatibles con la carta PDF 01-074-1222, PDF 00-035-0783, respectivamente. Los espectros correspondientes al carburo de vanadio son compatibles con las cartas PDF 03-065-8824 para la fase V_2C y PDF 03-065-8074 para la fase VC.

Además, se puede observar que el pico ubicado en la posición 2θ en 41° está compuesto por las fases NbC, V_2C y $Cr_{23}C_6$ debido posiblemente a la formación de un compuesto ternario $VNbC_2$ con orientación preferencial en el plano (200) coincidente con lo reportado en algunos trabajos de investigación [1, 3].

De lo anterior se asume que el recubrimiento de $VNbCrC$ presenta algún grado de sustitución atómica en la estructura cristalina, teniendo en cuenta que la diferencia de radios atómicos del V y el Nb es de aproximadamente 4.6 %, lo que favorece las sustituciones sólidas [3]. De esta manera, se asume que el recubrimiento $CrNbVC$ está compuesto de $VNbC_2$, NbC, V_2C y $Cr_{23}C_6$.

El ensanchamiento del FWHM para el pico ubicado en la posición 2θ en 89° muestra la presencia del compuesto ternario $VNbC_2$ coincidente con lo reportado en la literatura [3, 24].

La figura 5 muestra el espectro de rayos X del recubrimiento de $VNbCrC$ producido por el tratamiento TRD sobre acero AISI/SAE 1045 con 32 % de ferrocromo. Se puede observar la fase NbC con orientación preferencial en los planos (111) y (200) con picos de alta intensidad en la posición 2θ en 35° y 40° , respectivamente, también se muestran otras orientaciones en los planos (220), (311) y (222) en las posiciones 58° , 70° y 73° , respectivamente. De igual manera, se muestra la fase VC con orientación

en el plano (222) y posición $79,7^\circ$. Para la fase de ortorrómbica Cr_7C_3 los principales picos de difracción aparecen aproximadamente en $44,1^\circ$ y $44,7^\circ$ aunque también se evidencian de otras orientaciones (112) en $42,5^\circ$, (081) en $64,6^\circ$, (551) en 82° , (522) en $82,3^\circ$ y (390) en $82,4^\circ$. Los espectros de difracción de rayos X correspondientes al carburo de niobio son compatibles con la carta PDF 03-065-7964, los correspondientes al carburo de vanadio son compatibles con la carta PDF 03-065-8074 y los correspondientes al carburo de cromo con la carta PDF 00-036-1482.

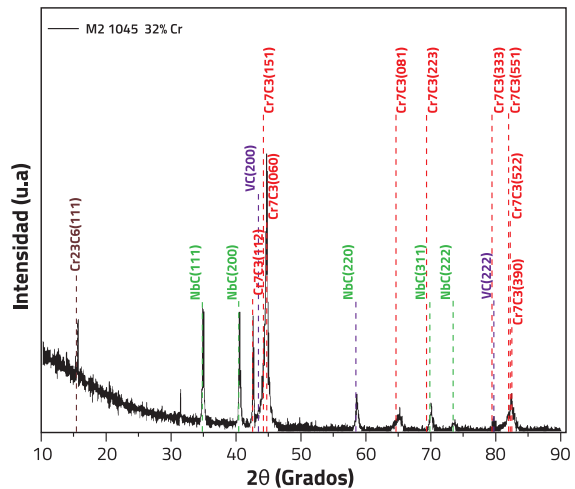


Figura 5. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento de $V_xNb_yCr_zC$ obtenido sobre acero AISI/SAE 1045 con 32 % de cromo.

De igual manera, se pueden observar las fases VC y Cr_7C_3 en el rango de los ángulos de 2θ , 40 y 46° y en la posición estimada de 70° , que puede estar relacionado con la formación de carburos ternarios de $VCrC$, debido a algún grado de sustitución atómica, como se ha mostrado por medio de otros trabajos [25-26]. En general, en los resultados de difracción de rayos X se pudo apreciar la presencia de la fase

cúbica de NbC con picos de alta intensidad en (200) y (400), asimismo la fase hexagonal de VC (V_2C) con una orientación mixta y picos de alta intensidad en (101) y (202) al igual que la presencia de la fase cúbica de VC con pico de alta intensidad en (200).

Se aprecia claramente que las señales de NbC y VC se desplazan ligeramente a la izquierda a medida que aumenta el porcentaje de cromo, de igual manera se puede observar que aparece la fase ortorrómbica del CrC (Cr_7C_3) a medida que aumenta el porcentaje de Cr. Este corrimiento se logra apreciar de una mejor manera en el pico NbC (200) y V_2C (101) y en el pico de Cr_7C_3 (151) y (060).

Estos desplazamientos de los picos de NbC y VC, al igual que la aparición de CrC con el aumento del porcentaje de cromo y asimismo la superposición de las fases de NbC y VC y de CrC con VC en la zona comprendida entre 40° y 50° para ambos espectros puede posiblemente explicar la formación de la fase del recubrimiento de CrNbVC con la sustitución de átomos de niobio por átomos de cromo y vanadio [3, 7, 13, 17].

2.3 MICRODUREZA

La figura 6 muestra los resultados promedio de microdureza obtenidos para cada composición de los recubrimientos sobre el acero AISI/SAE 1045 y H13, adicionalmente se muestra en esta figura la comparación de dichas mediciones.

Los valores de microdureza obtenidos se encuentran en el rango de los reportados en carburos binarios [9, 13, 15, 26] y ternarios [3, 7, 17]; sin embargo, se destaca que en la muestra M2 depositada sobre el acero AISI/SAE 1045 se logró una microdureza superior

de 30 GPa. Este resultado puede ser asociado a la formación de un carburo cuaternario, que como se ha visto para los carburos ternarios [3], este resultado se debe a mecanismos de endurecimiento por sustitución.

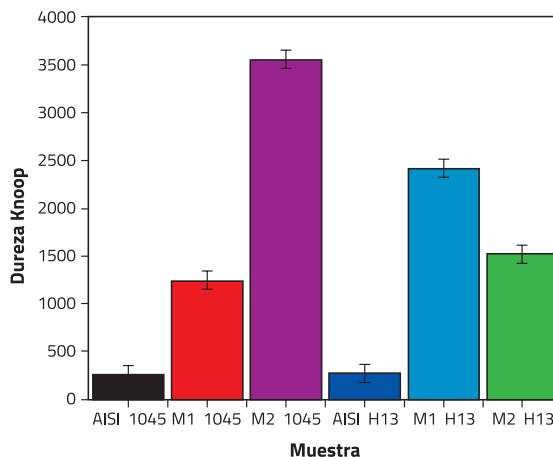


Figura 6. Resultados promedio de microdureza para las muestras con recubrimiento de Nb-V-Cr con porcentajes distintos de Cr, producido por medio de TRD sobre acero AISI/SAE 1045 AISI/SAE H13.

2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL

En la figura 7 se observan los resultados de la composición química elemental mediante EDS para la superficie de la probeta M1 sobre acero 1045, y en la figura 8 la composición química elemental de la superficie para la muestra M2 sobre acero H13; el análisis se obtuvo en un área de $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$. Además, se realizó una limpieza de la muestra mediante ultrasonido durante 5 minutos en alcohol isopropílico y, posteriormente, en acetona durante el mismo tiempo. No fue necesario depositar una película de oro para la medición de EDS. Es evidente la presencia de los elementos formadores de carburo en el recubrimiento producido. Esto

confirma que los elementos de Nb, V y Cr están presentes en el recubrimiento; sin embargo, no fue posible hacer una cuantificación apropiada porque esta técnica no determina el carbono.

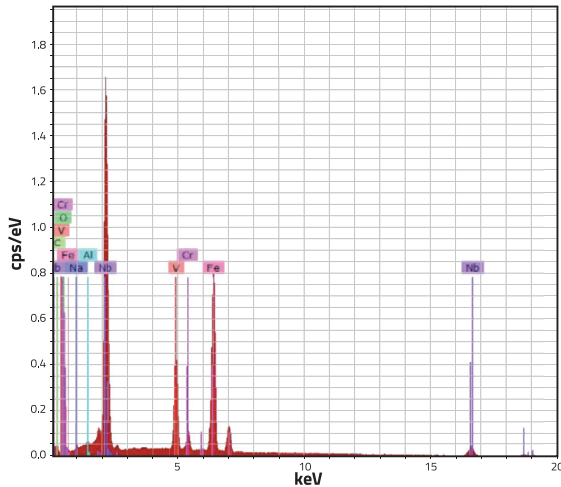


Figura 7. Resultados de análisis químico realizado a la probeta con recubrimiento de Cr-Nb-V-C producido por medio de TRD con un porcentaje de 8 % de Cr sobre acero AISI/SAE 1045.

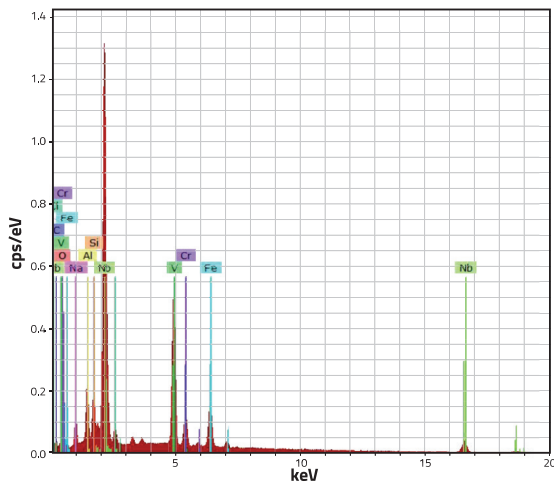


Figura 8. Resultados de análisis químico realizado a la probeta con recubrimiento de Cr-Nb-V-C producido por medio de TRD con un porcentaje de 32 % de Cr sobre acero AISI/SAE H13.

2.5 ESTUDIOS DE POLARIZACIÓN POTENCIO-DINÁMICA (TAFEL) DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las figuras 9 y 10 muestran las curvas de polarización potencio-dinámica obtenidas para el acero AISI/SAE SAE 1045 y AISI/SAE H13, respectivamente, con y sin recubrimientos, y las tablas 3 y 4 resumen los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos en esta medición.

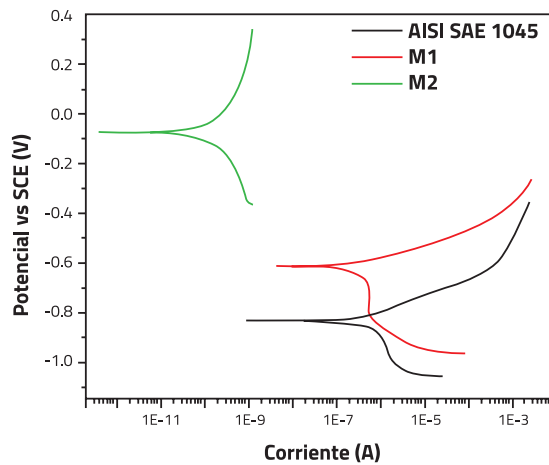


Figura 9. Curvas de polarización potencio-dinámica para el acero 1045 sin recubrimiento y recubierto con carburos de Nb-V-Cr producido usando TRD con diferentes porcentajes de cromo en el baño de sales.

En las curvas de polarización se puede apreciar que los aceros recubiertos presentan un incremento en la resistencia a la corrosión, que se manifiesta de manera clara en la disminución de la densidad de corriente de corrosión y en un potencial de corrosión menos negativo con respecto al acero AISI/SAE SAE 1045 y AISI/SAE H13.

También es posible observar en la figura 7 que en el acero 1045 los recubrimientos producidos con mayor porcentaje de cromo presentaron mayor resistencia a la corrosión

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenco-dinámica. Corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c).

AISI/SAE SAE 1045				
Muestra	I_{corr} (A)	E_{corr} (V)	β_a	β_c
M1	0,000000215	-6,14E-01	0,05043333	0,1862
M2	6,89E-10	-7,48E-02	1,11866667	0,93836667
AISI/SAE 1045	0,000000817	-8,32E-01	0,1166	0,35543333

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenco-dinámica. Corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c).

AISI/SAE SAE H13				
Muestra	I_{corr} (A)	E_{corr} (V)	β_a	β_c
M1	0,000000367	-4,58E-01	0,15926667	0,5595
M2	0,0000015	-5,90E-01	0,1142	1E+15
AISI/SAE H13	0,00000109	-7,18E-01	0,0728	1E+15

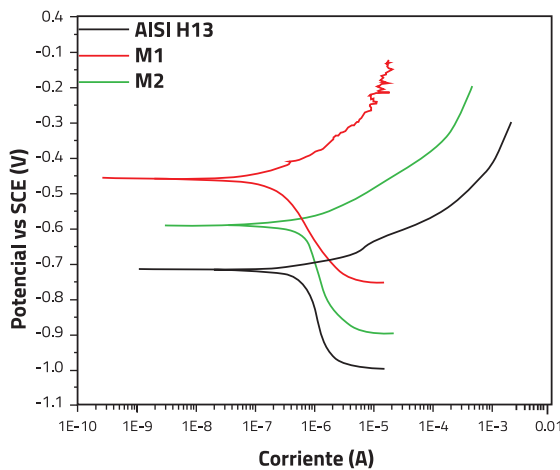


Figura 10. Curvas de polarización potenco-dinámica para el acero H13 sin recubrimiento y recubierto con carburos de Nb-V-Cr producido usando TRD con diferentes porcentajes de cromo en el baño de sales

material sometido al ensayo y, por ende, un menor grado de degradación [3, 27]. Estos resultados pueden asociarse a las buenas propiedades que tiene el recubrimiento de CrC para proveer una mayor protección frente a la corrosión, debido a la formación de una capa de pasivación de óxido de cromo al igual que el recubrimiento de NbC que forma una capa de pasivación de óxido de niobio Nb_2O_5 al someterse a ambientes corrosivos. Por otro lado, en los recubrimientos sobre acero H13 no se observó una importante influencia del contenido de cromo en su protección contra la corrosión, puesto que a mayor contenido de cromo se exhibe una ligera disminución de la resistencia a la corrosión (ver M1 y M2 en figura 10), debido posiblemente a la presencia de algunos poros en la capa que sirven de canal para transportar el electrolito directamente al sustrato y disminuir su resistencia a la corrosión [3].

(ver M1 y M2 en la figura 9), lo que indica un menor flujo de electrones desde el

2.6 COEFICIENTE DE FRICCIÓN

En las figuras 11 y 12 se muestran los resultados de los coeficientes de fricción para los recubrimientos realizados sobre el acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13.

En general, se aprecia que los recubrimientos de CrNbVC producidos con menos contenido de ferrocromo presentaron menores valores de coeficiente de fricción, con valores entre 0,2 y 0,3. Se puede observar que las variaciones 1 y 2 del recubrimiento sobre el acero AISI/SAE H13 se encuentran resultados similares a los obtenidos para los carburos ternarios, donde el coeficiente de fricción de los recubrimientos es menor que el coeficiente de fricción del sustrato [3, 11, 28-29].

En la figura 11 se puede observar, para la muestra M2, un aumento en el coeficiente de fricción desde 0.2 hasta 0.5 durante el inicio de la prueba hasta 300 s, esto puede explicarse por un posible desprendimiento de los picos de las asperezas de la superficie lo que generó un desgaste de tres cuerpos.

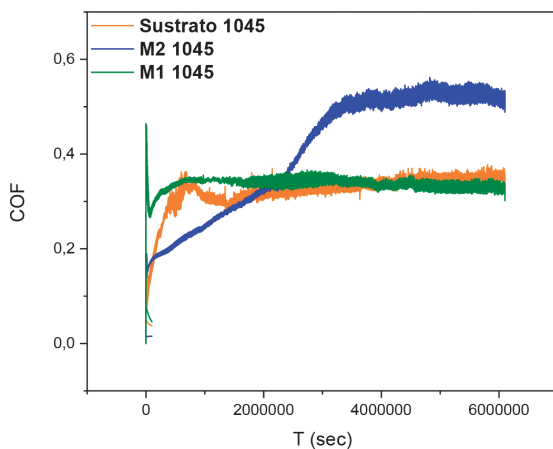


Figura 11. Gráfica de coeficiente de fricción para las probetas con recubrimientos de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045.

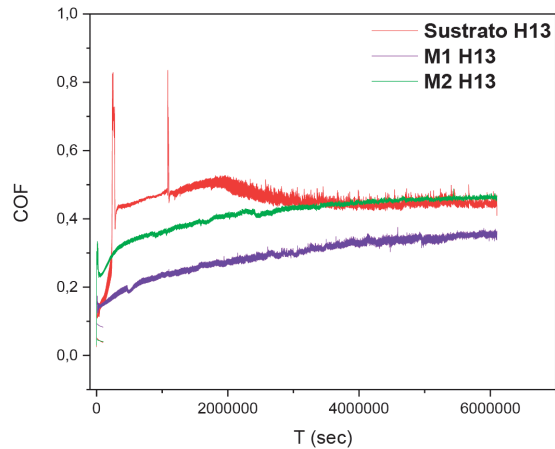


Figura 12. Gráfica de coeficiente de fricción para las probetas con recubrimientos de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE H13.

En la muestra M1, el coeficiente de fricción se mantiene constante, con un ligero aumento, adicionalmente se puede observar una disminución progresiva del coeficiente de fricción, donde siendo esta no muy elevada, muestra tendencia a disminuir a un valor un poco menor al del sustrato (ver figura 11).

La figura 13 muestra los resultados obtenidos de la tasa de desgaste para los recubrimientos de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13 con respecto al sustrato sin recubrir. En general, se aprecia que los recubrimientos de CrNbVC producidos con menos contenido de ferrocromo presentaron menores valores en tasas de desgaste. Por otro lado, se observa una mayor tasa de desgaste en las muestras con los recubrimientos en comparación del sustrato, esto se correlaciona con los resultados de coeficiente de fricción, donde las probetas con estos recubrimientos poseen un mayor coeficiente de fricción que el sustrato teniendo una mayor pérdida de material al desbastar o deformar plásticamente las asperezas. De igual manera, es posible que las partículas

desbastadas generen un desgaste abrasivo adicional cuando entran en contacto con la muestra y el pin (desgaste abrasivo de tres cuerpos) que está directamente relacionado con la dureza y la forma de las partículas desbastadas (asperezas) traduciéndose en una mayor pérdida de material.

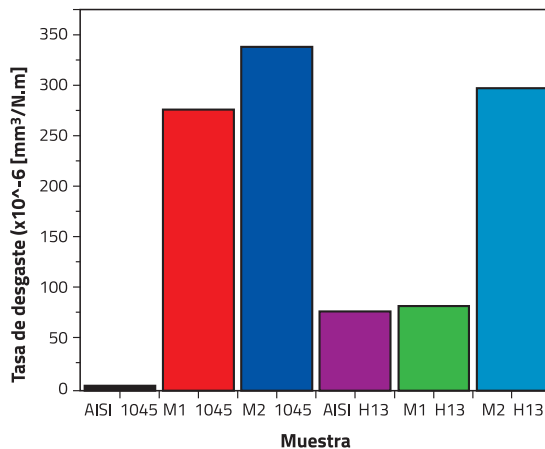


Figura 13. Gráfica de tasa de desgaste para los recubrimientos de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13 con respecto al sustrato sin recubrir.

En las figuras 14 y 15 se muestran las imágenes obtenidas para el recubrimiento de variación 1 en el acero AISI/SAE 1045 dentro de la huella de desgaste y en la superficie del recubrimiento, respectivamente. La figura 17 muestra que el recubrimiento presenta una buena cantidad de asperezas en su superficie, que durante la prueba de desgaste estas asperezas son eliminadas por deformación plástica, como se evidencia en la figura 16.

En la figura 15 se observa que la superficie del recubrimiento posee asperezas de gran tamaño, las cuales son removidas, como se muestra en la figura 14; en la parte interna de la huella de desgaste se evidencia que las partículas son removidas hacia las partes

laterales, realizando un barrido de escombros, lo cual puede explicar el aumento en la tasa de desgaste y en el coeficiente de fricción.

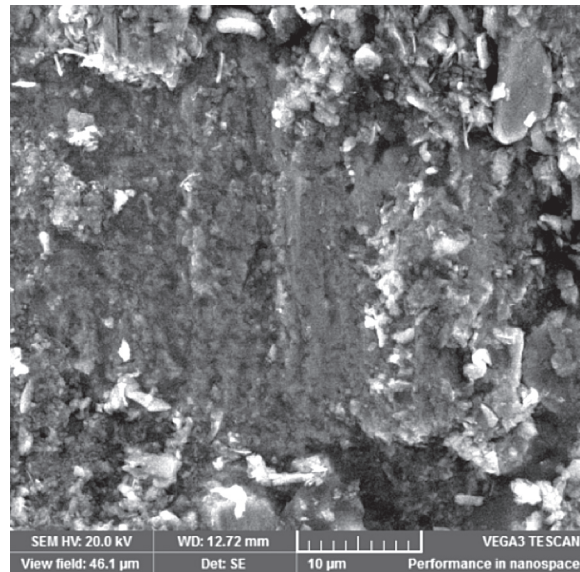


Figura 14. Micrografía SEM dentro de la huella para la probeta M1 con recubrimiento de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045.

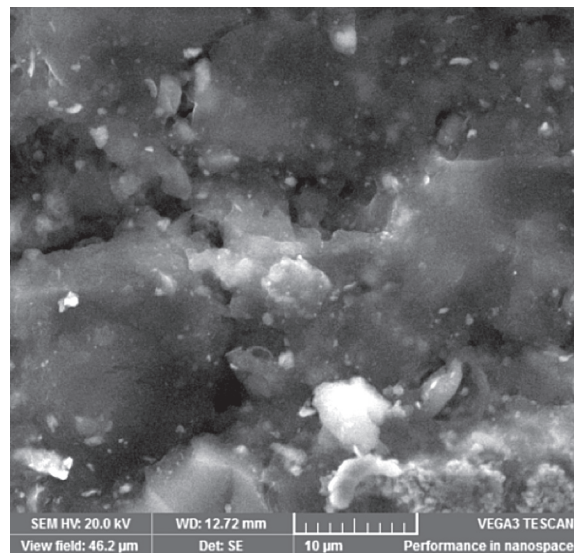


Figura 15. Micrografía SEM fuera de la huella para la probeta M1 con recubrimiento de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045.

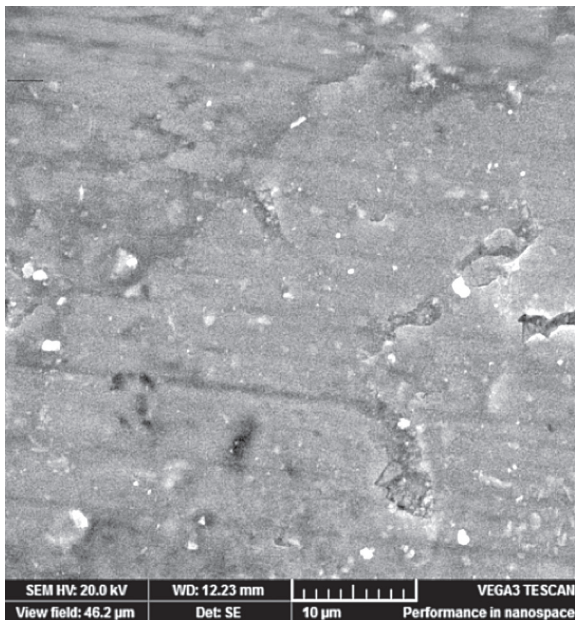


Figura 16. Micrografía SEM dentro de la huella para la probeta de M2 con recubrimiento de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045.

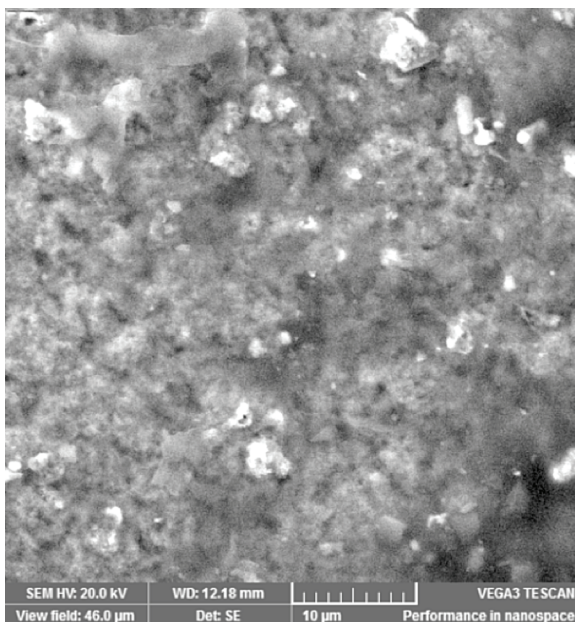


Figura 17. Micrografía SEM fuera de la huella para la probeta de M2 con recubrimiento de carburo de Cr-Nb-V sobre acero AISI/SAE 1045.

3. CONCLUSIONES

En el presente documento se obtuvieron recubrimientos de CrNbVC sobre acero AISI/SAE 1045 y AISI/SAE H13 por medio de la técnica de TRD. Se realizó un estudio del comportamiento electroquímico mediante curvas de polarización potencio-dinámica y de desgaste con el ensayo de "Ball on disc".

El análisis de los espectros de difracción de rayos X y el análisis químico elemental cuantitativo por EDS permitieron confirmar la formación de carburos binarios policristalinos con orientación mixta y estructura FCC compuestos por las fases NbC, VC y CrC y una fase ternaria de VNbC₂ debido, posiblemente, a la presencia de sustitución atómica y la formación del compuesto CrNbVC.

Para los recubrimientos de CrNbVC con 32% de ferrocromo sobre acero AISI/SAE 1045 se obtuvo la mayor microdureza, con un valor de 35 GPa, aproximadamente, debido posiblemente a algún grado de sustitución atómica en las estructuras cristalinas. Estas sustituciones producen deformaciones en las redes cristalinas que favorecen un aumento de la dureza en los materiales. El valor de dureza obtenido es cercano a los valores reportados como superdureza +40 GPa para los recubrimientos de este tipo.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de CrNbVC mostró que el comportamiento electroquímico del recubrimiento con 32 % de ferrocromo sobre el acero AISI/SAE 1045 presenta un desempeño superior en comparación con los otros recubrimientos frente al sustrato del mismo material debido, posiblemente, a las propiedades anticorrosivas que ofrece el

romo por medio de formación casi inmediata de una capa de pasivación de óxido de cromo al ser sometido a ambientes corrosivos.

En los recubrimientos de CrNbVC producidos con menos contenido de ferrocromo presentaron menores valores de coeficiente de fricción y tasas de desgaste. Se observaron valores de coeficiente de fricción entre 0,2 y 0,3 y el mecanismo de desgaste en los recubrimientos puede ser atribuido a las partículas desprendidas durante el ensayo que generaron un desgaste abrasivo por tres cuerpos, es decir, ayudaron a incrementar el desgaste sobre el recubrimiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los técnicos de los laboratorios de metalografía, fundición y tratamientos térmicos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá; un especial agradecimiento al ingeniero Ariel Amaya por su colaboración en la inducción al manejo del equipo de TRD.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Castillejo, F. Marulanda, D., Olaya, J. (2014). Estudio de recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio producidos sobre acero D2 usando la técnica de deposición por difusión termorreactiva, *Rev. Lat. Met., Mat.* 34 230-239.
- [2] Ramírez, M. (2013). Evaluación de la resistencia al desgaste de recubrimientos de carburos de niobio (NbC), carburos de vanadio (VC) y carburos ternarios de niobio y vanadio (NbVC) producidos por la técnica de deposición por difusión termorreactiva (TRD). Universidad Nacional de Colombia.
- [3] Castillejo Nieto, F. E. (2013). Recubrimientos de carburos ternarios depositados con la técnica TRD. Universidad Nacional de Colombia.
- [4] Castillejo Nieto, F. E., Olaya, J. J. (2012). Recubrimientos de VC y NbC producidos por DRT: Tecnología Económica, Eficiente y Ambientalmente Limpia, *Cienc. e Ing. Neogranadina*. 22, 95-103.
- [5] Aghaie-Khafri, M., Fazlalipour, F. (2008). Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique, *J. Phys. Chem. Solids*. 69, 2465-2470. doi:10.1016/j.jpcs.2008.04.040.
- [6] Wei, C.-Y., Chen, F.-S. (2005). Characterization on multi-layer fabricated by TRD and plasma nitriding, *Mater. Chem. Phys.* 90, 178-184. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.10.008.
- [7] Sen, U. Sen, S. (2007). Characterization of Niobium Carbonitride Coating on AISI D2 Steel Copy. Edit and Printing deactivated. Original document has 5 pages Full library access is here <http://www.scientific.net/> subscribe, 554. 2007.
- [8] Sen, U. (2004). Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique, *Mater. Chem. Phys.* 86, 189-194. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.03.002.
- [9] Oliveira, C. K. N., Benassi, C. L., Casteletti, L. C. (2006). Evaluation of hard coatings

- obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment, *Surf. Coatings Technol.* 201, 1880-1885. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.03.036.
- [10] Oliveira, C. K. N., Muñoz Riofano, R. M., Casteletti, L. C. (2005). Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders, *Mater. Lett.* 59, 1719-1722. doi:10.1016/j.matlet.2005.01.052.
- [11] Oliveira, C. K. N., Riofano, R. M. M., Casteletti, L. C. (2006). Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels, *Surf. Coatings Technol.* 200, 5140-5144. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.05.037.
- [12] Oliveira, C. K. N., Muñoz Riofano, R. M., Casteletti, L. C. (2005). Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders, *Mater. Lett.* 59, 1719-1722. doi:10.1016/j.matlet.2005.01.052.
- [13] Castillejo, F. E., Marulanda, D. M., Olaya, J. J., Alfonso, J. E. (2014). Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, *Surf. Coatings Technol.* 254, 104-111. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.069.
- [14] Fan, X. S., Yang, Z. G., Zhang, C., Zhang, Y. D. (2012). Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism, *Surf. Coatings Technol.* 208, 80-86. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.010.
- [15] Fan, X. S., Yang, Z. G., Zhang, C., Zhang, Y. D., Che, H. Q. (2010). Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surf. Coatings Technol.* 205, 641-646. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.065.
- [16] Wu, X., Li, G., Chen, Y., Li, G. (2009). Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27, 611-614. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.09.014.
- [17] Arai, T., Fujita, H., Sugimoto, Y., Ohta, Y. (1988). Vanadium Carbonitride Coating by Immersing into Low Temperature Salt Bath, *Heat Treat. Surf. Eng.* 49-53.
- [18] Kurt, B., Onder, E., Carboga, C., Demirel, B., Karagoz, M. (2013). Growth Kinetics of CrC Coating Layers on AISI D3 Obtained by Thermo-Reactive Diffusion Technique, *Pract. Metallogr.* 50, 754-766.
- [19] Kurt, B., Onder, E., Carboga, C., Demirel, B. (2014). Characterization and Kinetics of VC Coatings on AISI D3 Steel Performed by Thermo-Reactive Diffusion Technique, *Pract. Metallogr.* 51, 32-44.
- [20] Arai, T., Baker, G., Bates, C. (1991). *ASM Handbook, Vol. 4: Heat Treating*, ASM International.
- [21] Fan, X. S., Yang, Z. G., Zhang, C., Zhang, Y. D. (2012). Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism, *Surf. Coatings Technol.* 208, 80-86. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.010.

- [22] ASTM, ASTM E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, ASTM Stand. (2012) 1-43. doi:10.1520/E0384-11E01.2.
- [23] Astm, ASTM G99: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM Stand. G99 (2010) 1-5. doi:10.1520/G0099-05R10.2.
- [24] Alexis, S., Hermosa, C. (2014). Resistencia a la corrosión de recubrimientos bicapa v.
- [25] Castillejo, F. E., Marulanda, D. M., Olaya, J. J. (2014). Production and characterization of niobium carbide coatings produced on tool steels by thermoreactive deposition / diffusion, 22, 189-195.
- [26] Wei, C.-Y., Chen, F.-S. (2005). Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method, Mater. Chem. Phys. 91, 192-199. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.11.010.
- [27] Galvele, J. R., Duffó, G. S. (2006). Degradación de materiales corrosión, Instituto Sabato, Buenos Aires.
- [28] Sen, U. (2005). Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels, Mater. Des. 26, 167-174. doi:10.1016/j.matdes.2004.05.010.
- [29] Sen, S. Sen, U. (2008). Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel, Wear. 264, 219-225. doi:10.1016/j.wear.2007.03.006.