

Comportamiento a desgaste de recubrimientos de WC proyectados por plasma a partir de polvos micro y nanoestructurados^(*)

M.D. Salvador* , J.J. Candel* , V. Bonache* , F. Segovia* , V. Amigó* , E. Sanchez** y V. Cantavella**

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento a desgaste de distintos recubrimientos de WC sobre acero inoxidable mediante proyección por plasma atmosférico. Se proyectan dos tipos de polvos comerciales con base cobalto (12 %) y níquel (10 %), con el objeto de analizar la influencia de la matriz e incluso del espesor del recubrimiento. Los recubrimientos obtenidos se caracterizan microestructuralmente por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La caracterización tribológica de los recubrimientos se realiza mediante ensayos *pin-on-disc* contra bolas cerámicas de alúmina (2.400 HV) y nitruro de silicio (1.600 HV), sin lubricación, obteniéndose las tasas de desgaste y la evolución del coeficiente de rozamiento. Las pistas de desgaste y los residuos generados se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido, MEB. Los resultados muestran diferentes mecanismos de desgaste en cada par de material ensayado en función de la matriz y de la naturaleza de la bola empleada en el ensayo, encontrándose mayores tasas de desgaste con bola de nitruro de silicio. En una segunda fase, se obtienen recubrimientos, con dos polvos base cobalto cuyos tamaños de partícula son micrométrico y nanométrico, respectivamente, con el objetivo de estudiar la influencia del tamaño de partícula inicial sobre las propiedades a desgaste del recubrimiento. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto una mayor resistencia al desgaste de los recubrimientos obtenidos con polvos nanoestructurados, bajo condiciones de carga elevadas, mientras que para cargas bajas ambos recubrimientos presentan un comportamiento similar a pesar de las diferencias microestructurales apreciadas.

Palabras clave

Proyección térmica por plasma. Carburo de wolframio. Metal duro. Tribología.

Wear behaviour of WC plasma sprayed coatings with micro and nanostructured powders

Abstract

The aim of the present work is the study of wear behaviour of different WC coatings deposited on stainless steel substrate by means of atmospheric plasma spraying (APS). Two types of WC commercial powders, with different metal binder (12% Cobalt and 10% Nickel) have been deposited in order to analyse the influence of the metal matrix and thickness of the coating in tribological properties. The microstructure of the depositions was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). On the other hand, tribology characterization of the coatings was made by pin-on-disk wear tests against alumina (2400HV) and silicon nitride (1600HV) ceramic balls, without lubrication. Wear rates and friction coefficient evolution have been calculated. Finally, wear tracks and wear debris have been analysed with the help of SEM. The results of each pair of tested materials show different mechanisms of wear related to the nature of the ball that has been used, obtaining higher wear rates with silicon nitride ball. In a second phase of the study, in order to examine the influence of the initial particle size on the wear properties of the coatings, cobalt based coatings have been analysed with different initial particle size (micrometric and nanometric particles). Results show that nanostructured coatings have higher wear resistance than microstructured ones for high loads. However for low loads, behaviour is similar in spite of the microstructural differences appreciated.

Keywords

Plasma spray. Tungsten carbide. Hard metal. Tribology.

1. INTRODUCCIÓN

La proyección térmica permite obtener una gran variedad de recubrimientos que mejoran la resistencia

al desgaste^[1-3]. De entre ellos, los cermets son unos de los más extendidos a nivel industrial. Básicamente, consisten en un conjunto de partículas cerámicas dispersas en una matriz metálica; de esta forma, poseen

(*) Trabajo recibido el día 25 de octubre de 2006 y aceptado en su forma final el día 10 de diciembre de 2007.

* Instituto de Tecnología de Materiales. U.P.V. Camino de Vera s/n. 46022 Valencia. juancanbo@doctor.upv.es

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

una elevada dureza gracias a la cerámica y una buena tenacidad gracias a la contribución del metal que mantiene las partículas unidas^[3]. Unos de los cermets más comunes e importantes son los de carburo de wolframio (WC) y matriz de cobalto (Co) debido a la excelente adherencia al sustrato, baja porosidad y poca tendencia a formar fases frágiles (W_2C , Co_3W_3C) durante la proyección^[4].

Pero existen otros metales que se emplean como matriz debido a sus propiedades frente a la corrosión como el níquel (Ni), el cromo (Cr) o una combinación de ambos^[5 y 6].

Los cermets WC-Co, debido a su buena combinación de propiedades, alto módulo elástico, elevada dureza, buena tenacidad y excelente resistencia al desgaste, se utilizan en un amplio rango de aplicaciones, entre las que destacan las herramientas de mecanizado y corte de metales y madera, todo tipo de matricería y componentes sometidos a desgaste severo. Así, recientemente, se está extendiendo el uso de estos cermets WC-Co como recubrimientos, para mejorar la resistencia al desgaste en diversidad de componentes en ingeniería^[7 y 8].

En la actualidad, se cuenta con numerosas técnicas de proyección térmica para depositar los recubrimientos tipo cermet aunque las más apropiadas son la proyección térmica de alta velocidad HVOF y el plasma atmosférico APS, debido a su alto rendimiento y bajo coste económico^[4 y 9].

La proyección por plasma consiste en el aporte de una gran potencia eléctrica (40-80 kW) para generar plasma por la ionización de un gas^[5]. Debido a este proceso, el polvo se funde, parte de las partículas de WC se disuelven en la matriz y el material se proyecta sobre la muestra por la acción de la corriente de gas. Durante el proceso de enfriamiento, al entrar en contacto con la atmósfera, el material sufre un proceso de descomposición y descarburación parcial que no puede ser eliminado por completo^[2].

Las propiedades de los recubrimientos convencionales, obtenidos con polvos de tamaño de partícula micrométrico han sido estudiadas en profundidad

y los resultados demuestran que la respuesta al desgaste de este tipo de material está relacionada con la dureza y la tenacidad^[1-4, 6 y 9-11]. Estudios más recientes ponen de manifiesto la influencia de la microestructura en el comportamiento mecánico, especialmente la reducción del tamaño de partícula de los carburos^[2]. Las mejoras en la resistencia al desgaste obtenidas en los cermets máxicos por el uso de polvos nanoestructurados, no ha sido demostrada en este tipo de recubrimientos debido a los acusados procesos de descomposición experimentados, en detrimento de las propiedades mecánicas^[4 y 8].

En la actualidad, son muchos los estudios que analizan el comportamiento de polvos nanoestructurados en la resistencia al desgaste de los recubrimientos por proyección térmica^[1, 10 y 11]. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el momento no son concluyentes, por lo que resulta interesante estudiar en profundidad el comportamiento tribológico de estos recubrimientos nanoestructurados en relación con los convencionales, empleando ensayos clásicos de *pin-on-disc*, similares a los utilizados por otros autores en aceros rápidos PM reforzados con carburos^[12].

2. PROCESO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos se obtuvieron con una pistola de plasma modelo F4-MB de Sulzer-Metco que estaba instalada en un robot IRB 1400 de ABB. El equipo permite un intervalo de potencias de trabajo de 19 a 55 kW mediante la regulación de la intensidad, que puede variar de 300 a 900 A. Para realizar las deposiciones, el material a proyectar se introduce en forma de polvo en una tolva.

El diámetro de boquilla es de 1,8 mm y se fijó el voltaje a 62 V, la distancia de proyección a 130 mm y la velocidad de proyección de 1.000 mm/min. Se realizaron, previamente, una serie de experiencias para evaluar la influencia del resto de parámetros del proceso: los caudales de las corrientes de gas, la intensidad y la cantidad de polvo suministrado. En la tabla I se muestran los rangos de variación y los parámetros

Tabla I. Combinación de parámetros de proyección térmica y valores seleccionados

Table I. Set of thermal spray parameters and selected values

	Gas primario Ar (slpm*)	Gas secundario H ₂ (slpm)	Intensidad (A)	Gas portador Ar (slpm)	Caudal (g/min)
Rango	35 - 80	3,0 - 6,0	550 - 900	1,5 - 8,0	10 - 50
Valor seleccionado	35	3.0	750	2.5	30

* Litros estandar por minuto.

que finalmente se han elegido para realizar todas las deposiciones.

Se proyectaron dos tipos de polvos comerciales: unos, cuyo tamaño de partícula era micrométrico, con matriz de cobalto o de níquel y, otros, de tamaño de partícula nanométrico y la matriz de cobalto. Los polvos de tamaño micrométrico (Woka 3101 y Woka 3302 de Sultzer-Metco) tenían una distribución de tamaño de 15 a 45 μm y su morfología se aprecia en la figura 1. Los polvos nanométricos (Infralloy S7412 de Inframat AM) presentaban un tamaño de partícula comprendido entre 50 y 500 nm, aunque se encontraban aglomerados para su mejor proyección por

plasma, como se aprecia en la figura 2, con un tamaño de aglomerados de entre 5 y 45 μm .

Todos los polvos se proyectaron sobre chapas de acero inoxidable AISI 316L, de 2 mm de espesor y dimensiones 30 mm x 100 mm, cuya superficie se preparó mediante un granallado con corindón, obteniéndose un valor de rugosidad superficial de 1,7 μm .

Para comprobar la reproducibilidad de los resultados se realizaron dos series de recubrimientos, resumiéndose, en la tabla II, las características de los recubrimientos que componen cada una de las series.

La morfología de los polvos y la microestructura de los recubrimientos se evaluaron mediante la observación

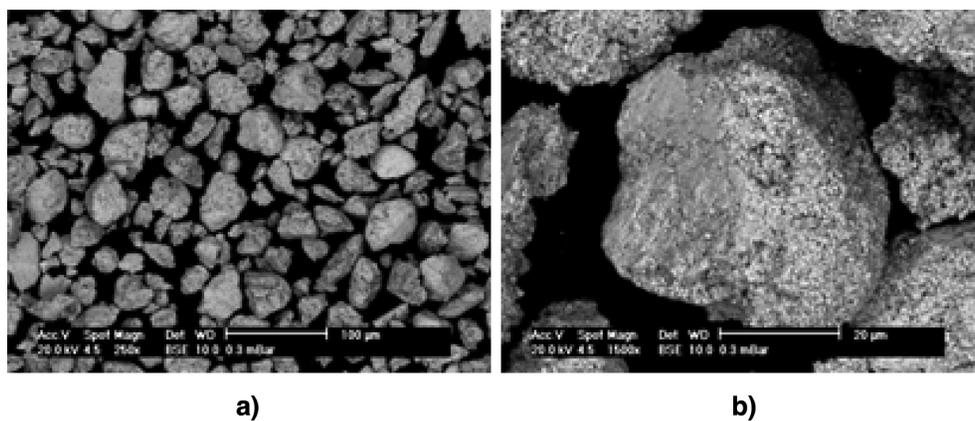


Figura 1. Imágenes de electrones retrodispersados (BSE) de la morfología del polvo micrométrico Woka 3101 de Sulzer-Metco: a) Imagen general 500X; b) Detalle 2.500X.

Figure 1. Backscattered Electron microscopy images (BSE) of the Sultzer-Metco micrometric powders Woka 3101: a) General view at 500X; b) Detailed view at 2,500X.

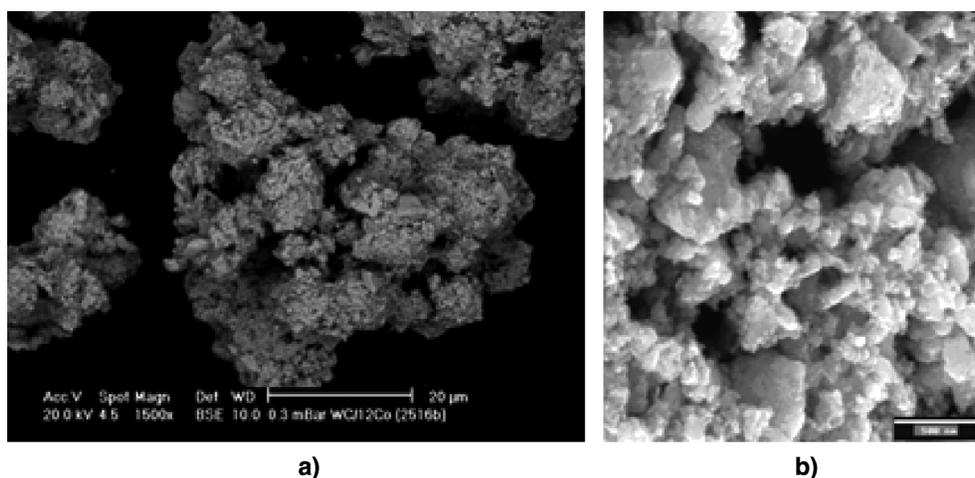


Figura 2. Morfología del polvo nanométrico Infralloy S7412 de Inframat AM: a) Imagen general a 2.500X; b) Detalle a 10.000X.

Figure 2. Nanometric powder morphology of Infralloy S7412 by Inframat AM: a) General view at 2,500X; b) Detailed view at 10,000X.

Tabla II. Resumen de las deposiciones realizadas y durezas obtenidas

Table II. Summary of the depositions carried out and the microhardness measurements of the coatings

Denominación	Matriz	Tamaño partícula inicial	Nº pasadas	Microdureza HV
WC12Co4p	Cobalto	Micrométrico	4	785±20
WC10Ni4p	Níquel	Micrométrico	4	550±35
WC12Co2p	Cobalto	Micrométrico	2	775±20
WC10Ni2p	Níquel	Micrométrico	2	535±40
WC12CoNano	Cobalto	Nanométrico	2	830±40

por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo JEOL modelo 6300, empleando imágenes obtenidas a partir de electrones secundarios y retrodispersados. Para la caracterización microscópica se realizaron cortes transversales seguidos de un proceso de desbaste y pulido hasta diamante de 0,25 µm, a fin de poder estudiarlos mediante microscopía óptica con un microscopio Nikon modelo Microphot FX.

El estudio de las estructuras cristalinas presentes se realizó mediante Difracción de rayos X de la superficie, empleando un equipo Broker Theta modelo D8 Advance, con un barrido 2θ de 20 a 90°. Las fases existentes se identificaron mediante la base de datos de la ICCD PDF-2 (2004).

La microdureza, HV, se obtuvo con un equipo Matsuzawa MHT2, aplicando una carga de 300 g durante 15 s y utilizando un indentador tipo Vickers.

Los ensayos de desgaste se llevaron a cabo con un tribómetro Pin-On-Disc MT2/60/SCM/T de Microtest. En todos los ensayos se mantuvieron constantes la velocidad de deslizamiento (0,1 m/s), el recorrido (500 m), la temperatura de ensayo, (alrededor de los 25 °C), y la humedad relativa (alrededor del 50 %). Como pista de rodadura, se colocaron las muestras con el recubrimiento, realizando, previamente, un proceso de homogeneización de la rugosidad por medio de desbaste con una lija de grit 500 y pulido con diamante hasta obtener una rugosidad superficial de 1 µm para todos los recubrimientos, con el fin de poder comparar los resultados entre sí ya que la rugosidad inicial era diferente. Como "pin" se emplearon bolas de Al₂O₃ (dureza 2.400 HV) y de Si₃N₄ (1.600 HV), con un diámetro de 4 mm, en todos los casos. Todos los recubrimientos se ensayaron inicialmente, con carga de 30 N. En una segunda etapa, se realizaron ensayos con distintas condiciones de carga a 20, 30 y 40 N sobre recubrimientos obtenidos con polvos de WC-12Co cuyo tamaño de partícula inicial era micrométrico o nanométrico. Todos los ensayos de ambas series se realizaron por triplicado.

Finalmente, se tomaron registros por MEB de las pistas de desgaste y los residuos generados, analizándose además mediante energías dispersivas de rayos X (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los recubrimientos obtenidos a partir de polvos micrométricos presentan un espesor de 120 µm, con 4 pasadas, y de 60 µm, para los de 2 pasadas. En la figura 3 se muestran cortes transversales de los recubrimientos

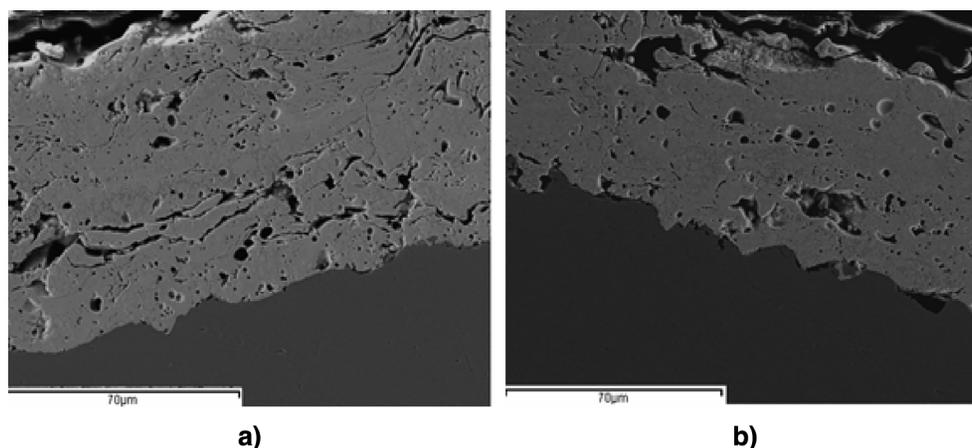


Figura 3. Imágenes en BSE de los recubrimientos obtenidos a partir de polvos micrométricos obtenidos con 2 pasadas, a 750X: a) Matriz de níquel, b) Matriz de cobalto.

Figure 3. BSE images of the micrometric coatings obtained through 2 passes at 750X: a) Nickel matrix; b) Cobalt matrix.

de menor espesor con matriz de cobalto y de níquel, respectivamente, los cuales presentan una porosidad característica de recubrimientos obtenidos por plasma atmosférico, siendo mayor para los de matriz de níquel en concordancia con lo expuesto por otros autores^[3 y 5].

En la figura 4 se muestra una imagen de electrones retrodispersados (BSE) del recubrimiento obtenido a partir de polvo micrométrico con matriz de cobalto, siendo importante destacar la ausencia de defectos en los puntos de unión del recubrimiento al sustrato. En cuanto a la morfología, se aprecian zonas con gran cantidad de carburos de pequeño tamaño y, otras, donde hay una mayor fusión así como poros de solidificación. La aparición de estas zonas de fusión genera la formación de grietas y el deterioro del recubrimiento^[10], este fenómeno se produce, en mayor medida, para los recubrimientos de matriz de níquel (Fig. 3 a)).

Por otro lado, se comprobó que para los dos tipos de recubrimiento empleados, tanto para los de matriz níquel como de cobalto, se produce un aumento de la cantidad de matriz y disolución de carburos respecto a la que existía en los polvos iniciales. En la imagen de la figura 4 se comprueba una diferencia en la tonalidad de la matriz de cobalto, apareciendo zonas claras, lo que apunta a que el cobalto se ha visto enriquecido en wolframio por la disolución de carburos^[11]. Además, en los registros de DRX, que se presentan en la figura 5 para los recubrimientos de matriz de cobalto, se observa que los picos correspondientes al cobalto se desplazan ligeramente hacia los ángulos bajos, lo que sugiere que existe wolframio en disolución con el cobalto^[2]. En los recubrimientos obtenidos a partir de polvos nanométricos esta disolución del wolframio es más acusada, debido a la mayor descarburización experimentada por estos polvos.

En la figura 6 se muestran las microestructuras de los recubrimientos de matriz de cobalto a mayores au-

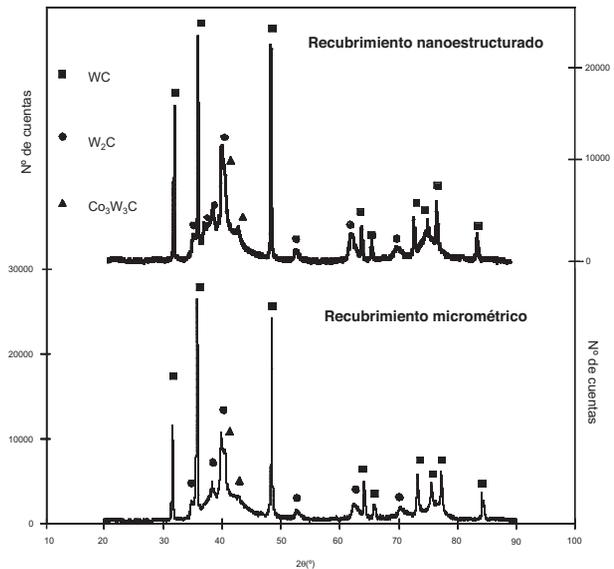


Figura 5. Registros de difracción de rayos X de los recubrimientos micrométricos y nanométricos con matriz de cobalto.

Figure 5. X-rays diffraction patterns of the micrometric and nanometric cobalt matrix coatings.

mentos. Como puede verse, el recubrimiento nanométrico presenta una mayor descomposición de los carburos, debido a su menor tamaño de partícula inicial^[2]. No obstante, en el recubrimiento aparecen bandas que conservan el tamaño de carburo nanométrico. En la figura 6 b) se han identificado las fases presentes según su morfología, tamaño, brillo y disposición. Se ha comprobado que las bandas de color más brillante están formadas por wolframio metálico y que los carburos precipitados alrededor de

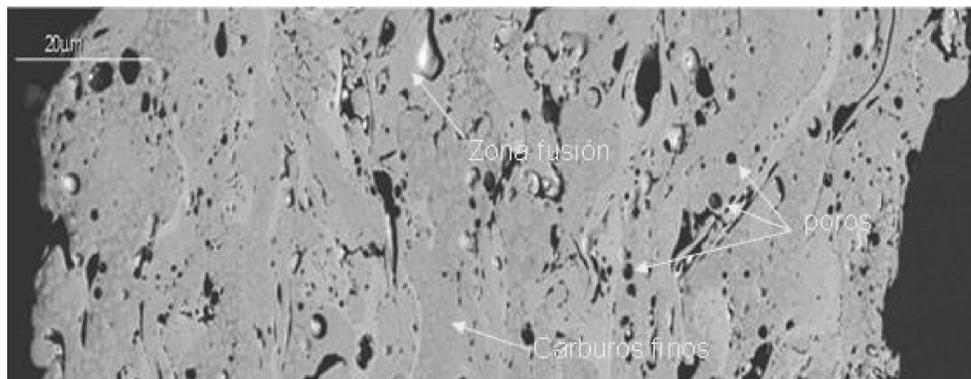


Figura 4. Imagen mediante electrones retrodispersados (BSE) del recubrimiento micrométrico con matriz de cobalto, 2.500X.

Figure 4. BSE image of the cobalt matrix micrometric coating at 2,500X.

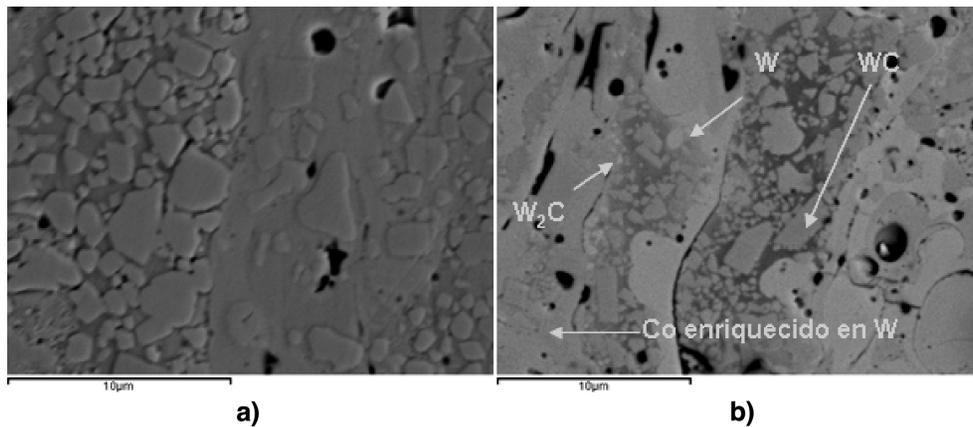


Figura 6. Detalle de los recubrimientos con matriz de cobalto, 5.000X: a) Micrométrico; b) Nanométrico.

Figure 6. Detail of the cobalt matrix coating at 5,000X: a) Micrometric; b) Nanometric.

estas bandas y de otros WC, que aparecen con forma globular, son W_2C . Los carburos de WC son aquellos que tienen una forma claramente poligonal y un brillo menor.

Para los recubrimientos de base níquel, en el análisis por DRX se detectó una mayor descomposición del WC en W_2C , debido a la mayor solubilidad del WC en el níquel a elevadas temperaturas^[6]. La aparición de fases muy duras y frágiles como el W_2C produce la aparición de grietas en la matriz pero no se encontró la presencia del compuesto Ni_2W_4C , ni del carburo tipo WC_{1-x} que tienen un efecto aún más perjudicial^[3].

Los valores de microdureza Vickers, de los recubrimientos obtenidos, se detallan en la tabla II, mostrando unos valores bajos debidos a la elevada porosidad y descomposición de los carburos, lo que resulta más acusado para los recubrimientos de matriz de níquel.

Los recubrimientos WC-Co obtenidos con polvos nanométricos, presentan mayores durezas que los obtenidos con polvos micrométricos, debido al endurecimiento de la matriz por la mayor disolución de wolframio y a la formación de fases duras (W_2C)^[4].

Para el análisis del comportamiento tribológico de los recubrimientos obtenidos se realizaron, en primer lugar, los ensayos de los recubrimientos micrométricos de matriz níquel y cobalto, con 30 N de carga, 500 m de recorrido, con bolas de nitruro de silicio y alúmina, mostrándose en la figura 7 los resultados de las tasas o velocidades de desgaste obtenidas. Los recubrimientos con matriz de cobalto presentan una ligera mejoría en el comportamiento a desgaste, con respecto a sus homólogos de base níquel, de acuerdo a lo publicado por Voyer y Marple^[3]. Esto podría ser debido, principalmente, a la mayor dureza y menor porosidad de estos recubrimientos, así como a la mejor adheren-

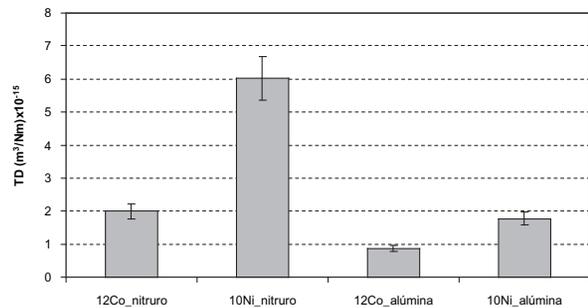


Figura 7. Resumen de los ensayos de desgaste *pin-on-disc* con carga de 30N aplicada a los recubrimientos micrométricos convencionales.

Figure 7. Summary of the pin-on-disc wear test with an applied load of 30N to conventional micrometric coating.

cia del cobalto, que permite una mejor fijación del carburo y evita que se propaguen con facilidad las grietas debidas a las tensiones térmicas (Fig. 8). Esto se debe a la menor solubilidad del WC en el cobalto a elevada temperatura, lo que permite una mejor distribución del carburo al limitar su disolución^[6].

En los recubrimientos con matriz níquel, a pesar de su mayor proporción en carburos (90 %), la mayor disolución y los elevados niveles de porosidad obtenidos justifican su peor comportamiento a desgaste.

No se aprecian diferencias en la resistencia al desgaste entre los recubrimientos obtenidos con 2 y 4 pasadas, ya que el número de pasadas no produce diferencias microestructurales, ni en descomposición y distribución de fases, ni en porosidad, por lo que para ambos espesores se tiene igual dureza y previsiblemente igual tenacidad.

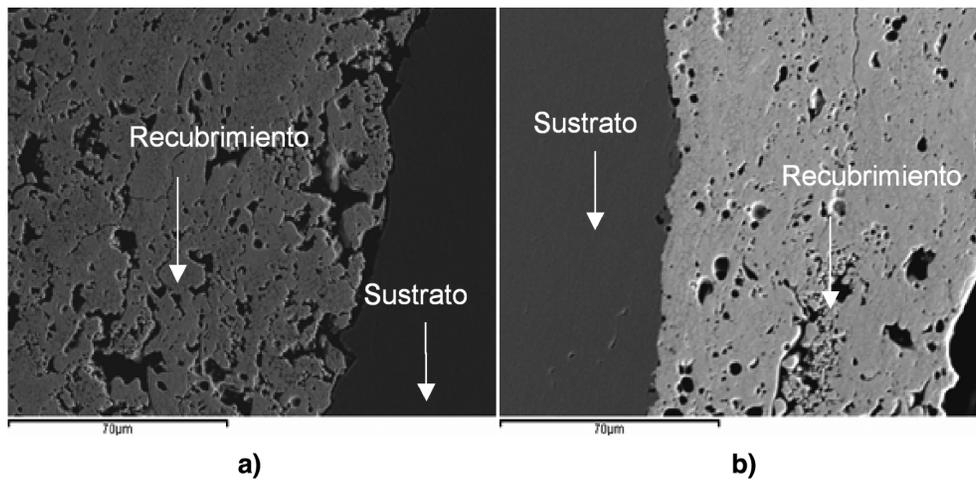


Figura 8. Detalle de los recubrimientos de 4 pasadas, 700x: a) Matriz de níquel, b) Matriz de cobalto.

Figure 8. Detail of 4 passes coating at 700X: a) Nickel matrix, b) Cobalt matrix.

En la figura 9 se muestra la evolución del coeficiente de rozamiento para el recubrimiento de matriz de cobalto, obtenido con 4 pasadas. Se observa que, en la etapa inicial, presenta un mayor valor para el rozamiento con la bola de nitruro de silicio, aunque, rápidamente disminuye este valor, alcanzando valores de 0,4, mientras que, para el rozamiento con bola de alúmina, el coeficiente de rozamiento se estabiliza en torno a 0,7. En todos los ensayos realizados, a partir de 100 m, el coeficiente de rozamiento contra la bola de alúmina permanece perfectamente estable mientras que con el nitruro crece, aproximadamente, de manera lineal, aumentando su valor hasta 0,5. Este tipo de comportamiento se ha apreciado en las repeticiones realizadas y sugiere que está relacionado con el mecanismo de desgaste.

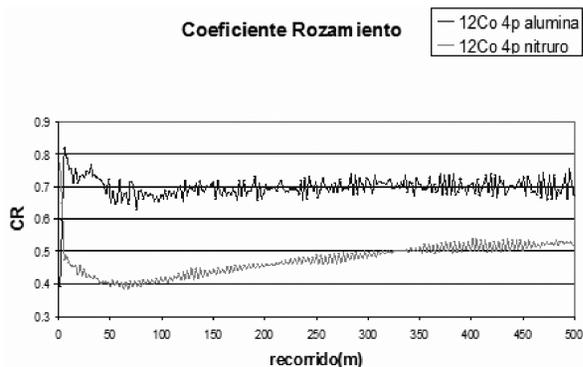


Figura 9. Evolución del coeficiente de rozamiento para los recubrimientos con carburo micrométrico, con matriz de cobalto.

Figure 9. Friction coefficient evolution of the cobalt matrix based micrometric carbide coating.

En la figura 10 se representa la medición de la profundidad de la huella que proporciona el equipo para ambos ensayos. Para el rozamiento con alúmina, tras una breve etapa inicial de desgaste muy agresivo, no se aprecia un aumento significativo de la profundidad de huella a lo largo del recorrido realizado. Sin embargo, para el rozamiento con nitruro de silicio puede apreciarse un crecimiento lineal de la profundidad de la huella con el recorrido.

Para proponer un mecanismo de desgaste, se relacionaron los datos obtenidos en el ensayo para calcular la tensión tangencial aparente de cizalladura. Para ello, se calculó el área aparente de contacto, a partir de la fórmula propuesta por la norma ASTM G99

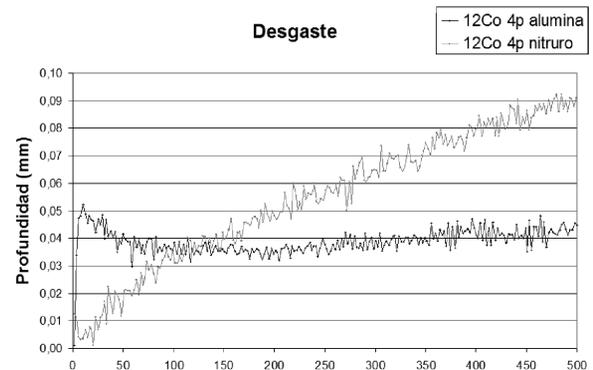


Figura 10. Evolución de la profundidad de la huella durante el ensayo del recubrimiento convencional de matriz de cobalto.

Figure 10. Depth wear track evolution during pin-on-disc test of the conventional cobalt based coating.

y usando los datos de profundidad de huella suministrados por el equipo, en tiempo real. Los resultados de los cálculos realizados se representan en la figura 11 que, para una mejor interpretación, se ha dividido en dos etapas, una inicial, donde se muestran los 100 primeros metros y, otra, con el resto del ensayo.

En esta etapa inicial, para el rozamiento con nitruro de silicio, se producen niveles de tensión muy superiores a los alcanzados con la alúmina, para todos los ensayos realizados tanto con matriz de cobalto como de níquel. Debido a esto, la bola de nitruro se desgasta en mayor medida (Fig. 12) e incorpora los residuos de Si_3N_4 a los restos del recubrimiento arrancado por abrasión, produciéndose un tercer cuerpo rodante de naturaleza muy abrasiva, de acuerdo con lo propuesto por Guilemany *et al.*^[4]. Una vez generada una cantidad de residuos de desgaste suficiente, la superficie de contacto es mayor y disminuye la fuerza de rozamiento, puesto que producen fenómenos de rodadura de los residuos sobre la pista.

Para el rozamiento con Al_2O_3 , debido a la mayor dureza de la bola, ésta, apenas se desgasta y se produce la interacción directa entre las dos superficies en contacto que deslizan, de manera que se produce un mecanismo de desgaste por abrasión de las superficies duras. Estos residuos de desgaste generados se incrustan en la porosidad de la pista hasta que pueden ser arrastrados fuera de la huella de desgaste por la fuerza centrífuga, lo que provoca una reducción del tamaño de partícula de los residuos.

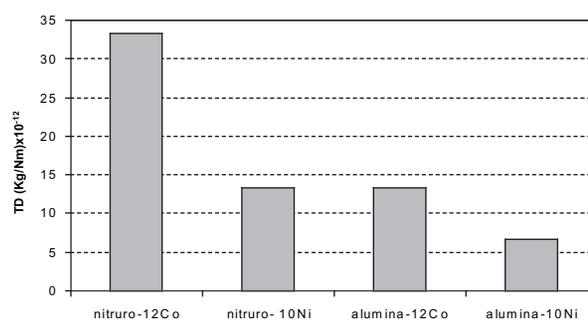


Figura 12. Tasa de desgaste de las bolas empleadas en el ensayo de desgaste *pin-on-disk* de los recubrimientos convencionales con matriz de cobalto.

Figure 12. Wear rate of the employed balls during conventional cobalt based coating pin-on-disk test.

Para confirmar este mecanismo propuesto se recogieron muestras de los residuos generados que se observaron en microscopía electrónica de barrido y se realizó, sobre ellos, microanálisis por EDX. Se aprecia que en el rozamiento con Si_3N_4 , (Fig. 13), el tamaño de partículas es mayor y su morfología es más angular que para el rozamiento con Al_2O_3 (Fig. 14). Comparando los análisis realizados, se observa que hay una mayor incorporación a los residuos del material de la bola de Si_3N_4 , lo que sugiere que es correcto el mecanismo propuesto.

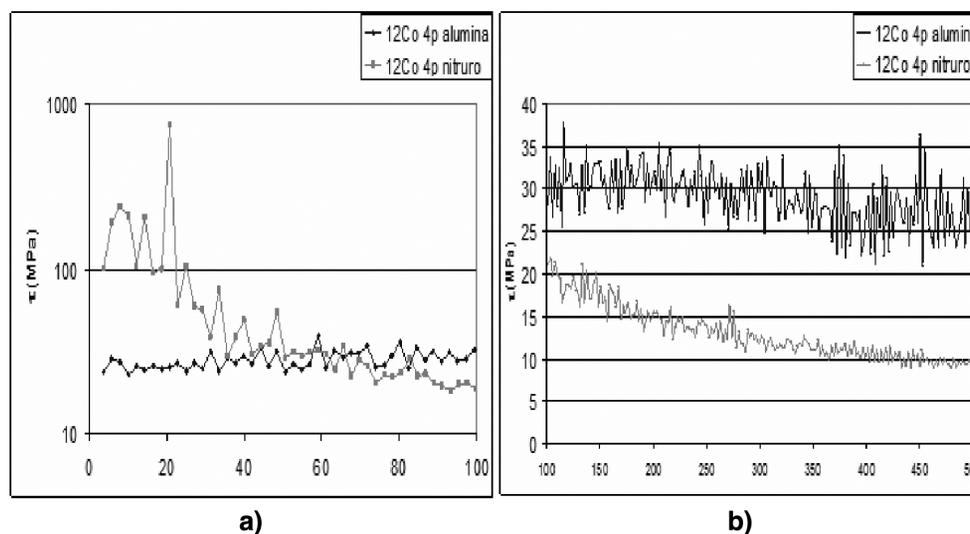


Figura 11. Evolución de la tensión de cizalladura aparente durante el ensayo de desgaste de los recubrimientos micrométricos con matriz de cobalto: a) En los primeros 100 m, b) De los 100 a los 500 m.

Figure 11. Apparent shear stress evolution during wear test of the micrometric cobalt based coating: a) First 100 m, b) From 100 to 500 m.

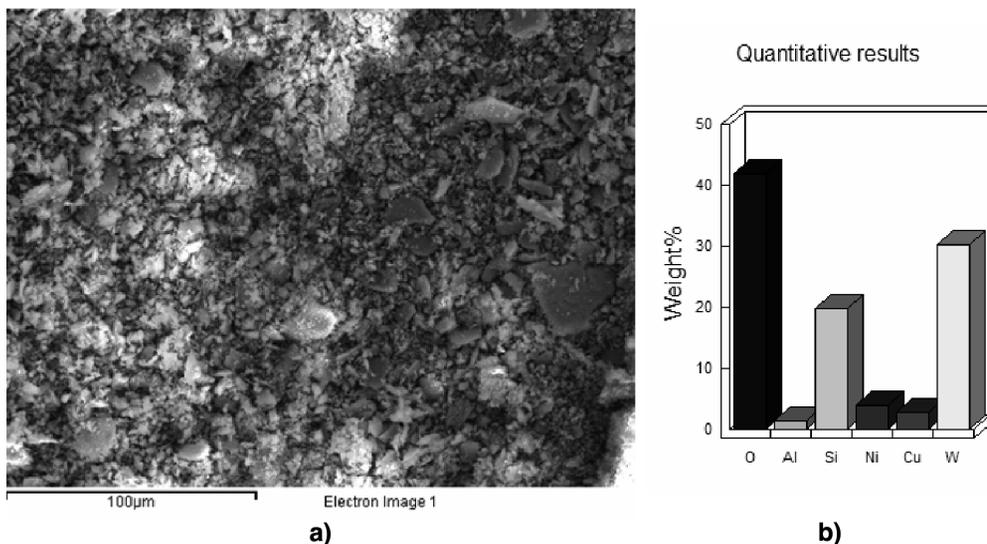


Figura 13. La imagen de SEM de la izquierda muestra los residuos generados durante el ensayo de los recubrimientos con matriz de níquel y bola de Si₃N₄, junto al microanálisis general de los elementos presentes.

Figure 13. The figure on the left shows the SEM image of the waste generated during the nickel based coating testing. The figure on the right shows the microanalysis of the elements within matrix.

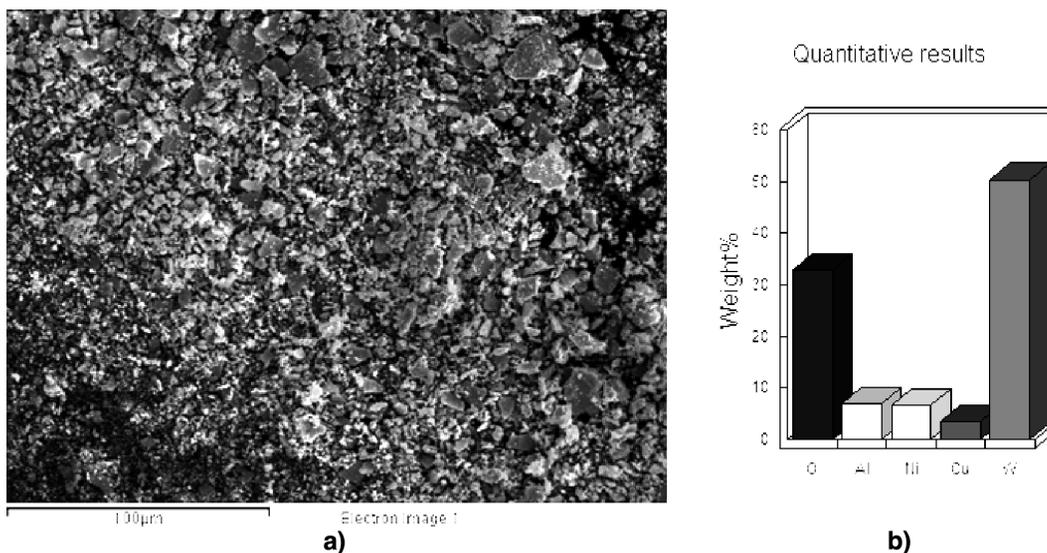


Figura 14. Imagen de electrones secundarios de los residuos generados durante el ensayo de los recubrimientos con matriz de níquel y bola de Al₂O₃, junto al análisis cuantitativo de los elementos presentes.

Figure 14. SEM image of generated waste during cobalt coating test with Al₂O₃ ball next to general microanalysis of present elements.

Una observación detallada de las pistas de desgaste sobre los recubrimientos (Fig. 15), confirma que la morfología es diferente. Al ensayar con la bola de Si₃N₄, (Fig. 15 a)), se produce una abrasión selectiva de la matriz, debido a la rodadura de los residuos generados

hasta que el carburo queda desprotegido y es arrancado. Sin embargo, con la bola de Al₂O₃ se produce una interacción directa entre las dos superficies, que provoca un mecanismo de desgaste por interferencia de la superficie más dura, que arranca pequeñas partículas

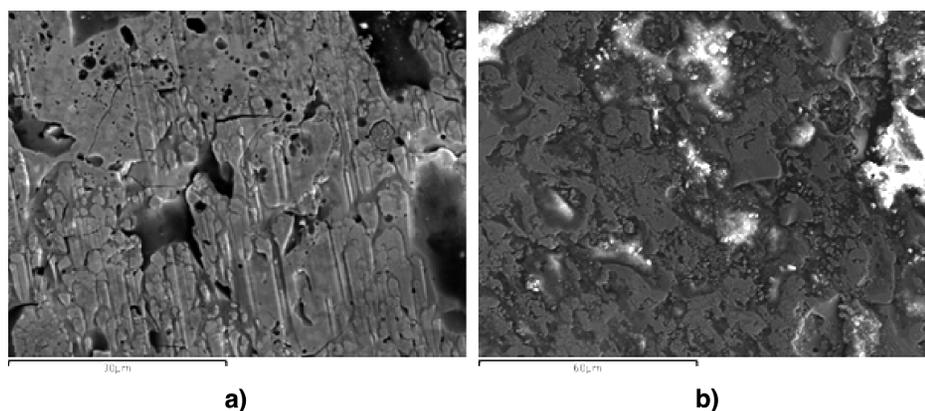


Figura 15. Morfología de desgaste observada durante los ensayos de los recubrimientos convencionales con matriz de cobalto: a) Con bola de Si_3N_4 , b) Con bola de Al_2O_3 .

Figure 15. Wear morphology observed during conventional cobalt based coating test: a) With a Si_3N_4 ball, b) With a Al_2O_3 ball.

que van a parar a los poros y que no producen una sinergia del proceso de desgaste. En la figura 15 b) pueden apreciarse las zonas suavizadas donde no se produjo arranque y los huecos que han sido rellenados por los residuos generados en el desgaste.

Para comparar los recubrimientos de matriz de cobalto, obtenidos con polvos micrométricos y nanométricos, se completa el estudio tribológico mediante ensayos con carga de 20 y 40 N, cuyos resultados de desgaste se muestran en la figura 16.

Para el rozamiento con Al_2O_3 se comprueba que ambos recubrimientos responden con un aumento del desgaste, al incrementar la carga. Sin embargo, frente a Si_3N_4 para el recubrimiento nanométrico, se produce una ligera disminución en la tasa de desgaste al incrementar la carga mientras que para el micrométrico aumenta, de acuerdo con lo publicado por Shipway y Zhu^[1 y 11]. Al observar la figura 17, en la que se muestra la morfología del desgaste para el recubrimiento nanométrico, se comprueba que al ensayar con bola de Si_3N_4 , (Fig. 17 a)), las zonas que se fundieron durante el proceso de proyección se ven dañadas por los residuos, en menor medida al ser mayor su dureza. Pero, al aumentar la carga frente a la bola de Al_2O_3 , (Fig. 17 b)) la interferencia entre las superficies es más severa y produce la fractura y arranque de la matriz, debido a su comportamiento más frágil por la elevada disolución de W y C, de acuerdo con lo expuesto por Stewart^[13].

4. CONCLUSIONES

Los resultados ponen de manifiesto la gran influencia de la microestructura en el comportamiento a des-

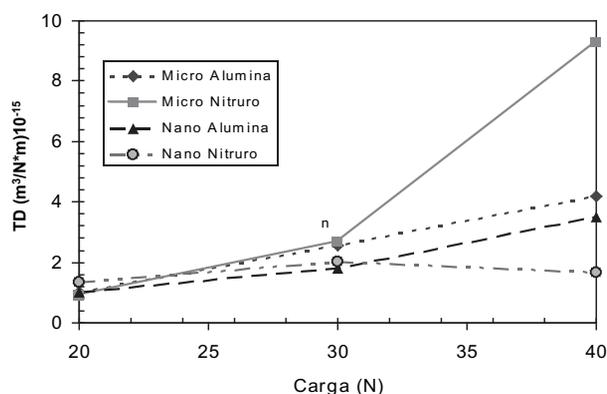


Figura 16. Evolución de la tasa de desgaste con el incremento de la carga para los recubrimientos micrométricos y nanométricos con matriz de cobalto.

Figure 16: Wear rate evolution due to load increase for the micrometric and nanometric cobalt based coatings.

gaste de los recubrimientos obtenidos. El tipo de matriz elegida, de níquel o cobalto, condiciona el grado de descomposición del WC, la cantidad que se disuelve en la matriz, las características de las interfaces matriz-carburo, la porosidad, la unión entre las partículas parcialmente fundidas y solidificadas y la formación de fases frágiles. Así, son estos parámetros microestructurales los que determinan la dureza y tenacidad de los recubrimientos y, en consecuencia, su resistencia al desgaste.

Los resultados obtenidos muestran un mejor comportamiento a desgaste de los recubrimientos base cobalto, tanto frente a nitruro como frente a alúmi-

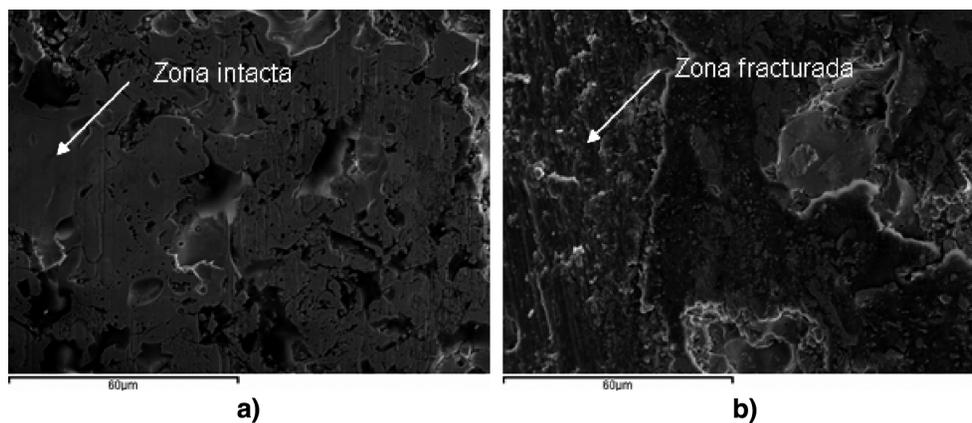


Figura 17. Morfología del desgaste con carga de 40N para el recubrimiento nanométrico, 1.000X: a) en el rozamiento con Si_3N_4 , b) con Al_2O_3 .

Figure 17. Wear morphology with 40N applied load of nanometric coating at 1,000X: a) friction with a Si_3N_4 ball, b) with a Al_2O_3 ball.

na. Este fenómeno podría estar relacionado con la menor solubilidad del WC a elevadas temperaturas en el cobalto, lo que aumenta la proporción de carburos no disueltos y minimiza la fragilidad de la matriz. A esto debe añadirse el aumento de defectos microestructurales obtenido en los recubrimientos de níquel, debido, en parte, a las diferencias de solubilidad del WC en los dos ligantes.

Otros parámetros del proceso como el espesor del recubrimiento, conseguido a través del número de pasadas, no afectan significativamente a la microestructura y las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos obtenidos.

Los ensayos de desgaste muestran que el material empleado en la bola condiciona el mecanismo de desgaste, aunque ambos sean de naturaleza cerámica. Este efecto es causado por la aparición de un tercer cuerpo de dureza superior a la del recubrimiento que produce la adición al proceso de abrasión con el mecanismo de erosión por interferencia de las superficies.

Los recubrimientos obtenidos a partir de polvos nanoestructurados tienen un comportamiento a desgaste diferente a los convencionales para cargas elevadas debido a su microestructura. Y, aunque la gran cantidad de calor provoca la aparición de bandas de fusión perjudiciales y una mayor oxidación, la presencia de zonas con carburos de tamaño nanométrico favorecen que, al incrementar la carga, el desgaste aumente en menor medida que para los recubrimientos convencionales. Este hecho sugiere que se requieren futuras investigaciones para estudiar el efecto de las variables de proyección en la reducción de

la descomposición del WC en polvos nanoestructurados, a fin de obtener recubrimientos con un mejor comportamiento tribológico.

REFERENCIAS

- [1] P.H. SHIPWAY Y D.G. MCCARTNEY, *Wear* 259 (2005) 820-827.
- [2] Q. YANG Y T. SENDA, *Wear* 254 (2003) 23-34.
- [3] J. VOYER Y B.R. MARPLE, *WEAR* 225-229 (1999) 135-145.
- [4] J. GUILMANY Y J. MIGUEL, *Surf. Coat. Tech.* 140 (2001) 141-146.
- [5] C. TEKMEK, H. CETINEL, A. TURK Y E. CELIK, *Key Eng. Mater.* 264 (2004) 589-592.
- [6] M. MORKS Y Y. GAO, *Surf. Coat. Tech.* 199 (2005) 66-71.
- [7] P. CHAVIVIBUL, M. WATANABE, S. KURODA Y K. CHINODA, *Surf. Coat. Tech.* in press (2007).
- [8] K.H. BAIK, J.H. KIM Y B.G. SEONG, *Maert. Sci. Eng. A* 449 (2007) 846-849.
- [9] M.F. MORKS Y Y. GAO, *Mater.Lett.* 60 (2006) 1.049-1.053.
- [10] Y. ZHU Y K. YUKIMURA, *Thin Solid Films* 388 (2001) 277-282.
- [11] Y. ZHU Y C. DING, *Ceram. Int.* 27 (2001) 669-674.
- [12] N. CANDELA, A. LOPEZ, O.A. RUANO Y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 351-356.
- [13] D.A. STEWART, P.H. SHIPWAY Y D.C. MCCARTNEY, *Wear* 225 (1999) 789-798.