

ANÁLISIS COMPARATIVO DE DOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA REFORZADA APLICADOS COMO RECUBRIMIENTOS DUROS

Carolina García Díaz¹, Elena Brandaleze¹, Edgardo R. Benavidez¹, José L. García²

¹Dpto. Metalurgia & Centro DEYTEMA (UTN-FRSN), CIT-San Nicolás (CONICET-UTN), Colón 332, B2900LWH, San Nicolás, Argentina

²AB Sandvik Coromant R&D, Lerkrogsvägen 19, SE-126 80 Stockholm, Sweden
cgarciadiaz@frsn.utn.edu.ar

Resumen

Las aleaciones de matriz metálica base Fe se utilizan ampliamente en la ingeniería de superficies para proporcionar resistencia al desgaste de componentes cuyas superficies están sujetas a condiciones tribológicas severas. La dureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos se consiguen mediante la formación o el agregado de fases duras. El refuerzo de la matriz metálica con partículas duras como carburos metálicos o cementados, le confieren al material un aumento notable de la dureza y una mejora en el comportamiento al desgaste. Cuando existe presencia de estas partículas duras en estas aleaciones, el material se puede clasificar como “compuesto de matriz metálica reforzada con partículas” (CMMRP). En el presente trabajo se comparan los parámetros de deposición, la microestructura resultante, la microdureza y dureza de dos CMMRP, uno comercial (denominado aleación 0) y otro de formulación propia (aleación 1). Ambos CMMRP fueron depositados y consolidados a alta temperatura sobre un sustrato de acero. De los materiales de partida se analizó la distribución de tamaños de partículas (DTP) y las fases cristalográficas presentes por difracción de rayos X (DRX). La microestructura desarrollada en el sistema capa-sustrato fue observada por microscopía óptica. De acuerdo con las mediciones de dureza y microdureza, se concluye que las aleaciones presentan valores de un mismo orden y por lo tanto se podría esperar un rendimiento similar durante su uso.

Palabras Clave: compuestos de matriz metálica, dureza, microestructura

Introducción

En Argentina la agricultura es considerada como un sector fundamental y estratégico de la economía nacional. En particular, la zona donde se desarrolla el presente trabajo (norte de la prov. de Buenos Aires y sur de Santa Fe) es una importante región agrícola-ganadera y es el sustento de un gran número de industrias. La principal agroindustria es la maquinaria agrícola, que incluye la fabricación de diferentes equipos. En cuanto a su uso, la maquinaria y las herramientas agrícolas deben soportar condiciones de trabajo severas, siendo el desgaste la razón principal para su reemplazo (Parvinkal, 2015). El material más utilizado para la producción de herramientas agrícolas es el acero al boro 15B30. El mismo se utiliza generalmente en estado de templado y revenido, y para el caso de aplicaciones en condiciones de desgaste muy severas, se le aplica un recubrimiento duro (Umanskyi, 2017). Uno de los materiales más aplicados como recubrimientos son las aleaciones de matriz metálica base Fe, debido a la gran disponibilidad y a las excelentes prestaciones mecánicas que posee. Estas aleaciones contienen generalmente B, Si, Cr, Ni, Mn y C que le aportan un buen equilibrio de propiedades. El B y el Si se añaden para formar con el hierro un eutéctico de bajo punto de fusión (950–1080°C), proporcionando la capacidad autofundente del material (Umanskyi, 2017). Las aleaciones autofundentes son aquellas utilizadas en proyección térmica que no requieren la adición de un fundente para mojar el sustrato y coalescer cuando se calientan (self-fluxing alloy. (n.d.)). La dureza y la resistencia al desgaste de los revestimientos autofundentes se consiguen mediante el refuerzo con partículas duras (Umanskyi, 2017). Principalmente hay dos tipos de sistemas matriz-refuerzo más utilizados: los reforzados mediante la adición de un carburo metálico o cementado (WC, VC, WC-Co, Ni, Fe) y los reforzados mediante la formación “in situ” de un carburo metálico (M_7C_3 , siendo M principalmente Fe, Cr y en menor proporción Mn, Ni). Si bien el refuerzo mediante el agregado de un carburo metálico o cementado es costoso, tiene un muy buen rendimiento en materia del desgaste abrasivo. Los carburos se introducen en la matriz fundida y

deben “sobrevivir” el ciclo térmico del proceso de consolidación del recubrimiento. Por otro lado, el refuerzo mediante la formación de un carburo metálico, implica menores costos, menor resistencia al desgaste y carburos que nuclean desde el material fundido (Mendez, 2014). Cuando hay presencia de estas partículas duras en las aleaciones autofundentes, el material se puede clasificar como “compuesto de matriz metálica reforzada con partículas” (CMMRP).

Las técnicas usualmente utilizadas para depositar y consolidar los CMMRP son la proyección térmica o rociado térmico y el recargue o soldadura. Entre las técnicas de rociado térmico se pueden destacar los siguientes sistemas (Davis, 2004), (i) de combustión por llama: convencional, oxicomcombustible de alta velocidad (HVOF: *High Velocity Oxygen Fuel*) o por detonación (*D-Gun*), (ii) de arco eléctrico: convencional o propulsado, y (iii) por plasma: con arco transferido (PTA: *Plasma Transferred Arc*) o no transferido (PSP: *Plasma Arc Spraying*). Los métodos de soldadura generalmente aplicados son: soldadura por arco metálico (MAW: *Metal Arc Welding*, soldadura por arco metálico protegido (SMAW: *Shielded Metal Arc Welding*), soldadura por arco con núcleo fundente (FCAW: *Flux Cored Arc Welding*), soldadura por arco de tungsteno con gas (GTAW: *Gas Tungsten Arc Welding*), entre otros (Venkatesh, 2015). De acuerdo a la geometría, diferentes técnicas de recubrimiento son empleadas, prevaleciendo aquellas con costos bajos de producción. En Argentina, hay empresas que aplican recubrimientos duros mediante técnicas de rociado térmico, pero esta tecnología se utiliza de manera escasa en el área de la agricultura ya que es relativamente costosa. Una técnica alternativa de bajo costo es mediante deposición a baja temperatura sobre un sustrato y posterior sinterización rápida para lograr la consolidación de la capa. La sinterización convencional en este caso no es un método conveniente, ya que afectaría en gran medida a las propiedades del acero base debido a que involucra altas temperaturas y tiempos prolongados. Por lo tanto, en el caso de la consolidación de recubrimientos, se necesitan métodos de sinterización rápidos para afectar en la menor medida posible a la microestructura del sustrato. Entre las técnicas de sinterización rápidas se pueden mencionar: sinterización por plasma de chispa (SPS: *Spark Plasma Sintering*), la sinterización por microondas (MWS: *Microwave Sintering*), la sinterización por resistencia (RS: *Resistance Sintering*), la sinterización instantánea (FS: *Flash Sintering*) y la sinterización por inducción de alta frecuencia (HFIS: *High Frequency Induction Sintering*). No existen diferencias para sugerir que un método es superior a otro para obtener las propiedades finales deseadas, pues las mismas son afectadas en mayor o menor medida por las siguientes variables: (i) el espesor de la capa, (ii) el tamaño de grano, (iii) la interacción con el sustrato y (iv) el ciclo térmico: temperatura, tiempo y atmósfera de tratamiento.

El objetivo del presente trabajo es comparar dos compuestos de matriz metálica, uno comercial (“aleación 0”) y otro de formulación propia (“aleación 1”) que poseen diferencias en la composición de la matriz metálica y en el reforzante agregado. Para ello se realizaron análisis de distribución de partículas (DTP) y de difracción de rayos X (DRX) de los polvos antes de depositar. Ambos compuestos fueron depositados y consolidados mediante sinterización rápida sobre sustratos de acero 15B30. Los parámetros de consolidación utilizados fueron similares. Se analizaron las microestructuras resultantes y se midieron la dureza de las capas depositadas y la microdureza de las fases resultantes.

Materiales y métodos

A partir del análisis bibliográfico y de modelizaciones termodinámicas realizadas mediante el software FactSage 8.1, se diseñó la aleación 1, mientras que la aleación 0 es una aleación comercial. En la tabla 1, se detallan las cantidades relativas de matriz metálica, fase reforzante de ambas aleaciones y el tipo de refuerzo utilizado.

Tabla 1. Cantidad relativa y tipo de matriz metálica y refuerzo utilizados

Denominación	Cantidad de Matriz Metálica [% en peso]	Cantidad de refuerzo [% en peso]	Tipo de matriz metálica	Tipo de refuerzo
Aleación 0	85	15	Base Fe con 37% en peso de Cr	WC
Aleación 1	90	10	Base Fe con 30% en peso de Cr	WC-9Co

Se debe tener en cuenta que el Cr es formador de fases duras durante la consolidación del recubrimiento, por lo tanto, por más que forme parte de la matriz metálica en un principio, luego de la consolidación pasará a formar parte del refuerzo (Mendez, 2014). La aleación 0 está diseñada para ser aplicada por el método de PTA, pero en este estudio se utilizó un método de consolidación alternativo de bajo costo.

Para la fabricación de la aleación 1, se pesaron las materias primas para formar 20 g del compuesto y se molieron en un molino de bolas convencional a 60 rpm durante 1 h. La molienda fue húmeda con 10 % en peso de alcohol etílico (96% vol.). Los polvos húmedos así obtenidos se secaron en una estufa a 100°C durante 2 h para extraer el alcohol adicionado. El polvo comercial fue usado sin ningún tipo de tratamiento. La distribución granulométrica de ambos polvos fue determinada mediante un equipo Malvern Mastersizer 2000 que, basado en la tecnología de difracción láser, permite el análisis del tamaño de partículas desde 0,02 μm hasta 2000 μm .

Los polvos de ambas aleaciones fueron depositados a temperatura ambiente sobre sustratos de acero SAE 15B30, luego consolidados mediante sinterización rápida a alta temperatura y templados en agua. Los parámetros utilizados para la consolidación de ambos materiales fueron similares, pero en el caso de la aleación 1, el tiempo de sinterización se redujo un 12% respecto de la aleación comercial.

Las muestras para el estudio microestructural se prepararon cortando secciones longitudinales correspondientes al acero base y al recubrimiento, se desbastaron con papeles de SiC y finalmente se pulieron con pasta de diamante de hasta 1 μm . Para revelar la microestructura de la aleación 1 se utilizó el reactivo metalográfico Keller. La identificación de las fases en el acero base y el recubrimiento se realizó a través observaciones en un microscopio óptico Olympus GX51 con sistema de análisis de imagen TSview7. El espesor del recubrimiento fue medido en la sección transversal de las muestras mediante el programa ImageJ.

Las mediciones de microdureza Vickers (HV0.3) se realizaron en la sección transversal de las muestras pulidas, tanto en el acero base como en el recubrimiento empleando un microdurómetro Leco LM-300AT. Se contemplaron un promedio de 35 mediciones en ambas muestras: 5 mediciones en el acero base y 30 mediciones en el recubrimiento con una carga de 0,3 kg y un tiempo de permanencia de la carga de 10 s. Las mediciones en el recubrimiento se realizaron en la matriz metálica y sobre los granos de fase reforzante por separado. La dureza Vickers se midió sobre la superficie pulida de las capas depositadas con un durómetro combinado Digimess DHT-07. La carga utilizada fue de 30 kg (HV30), y el tiempo de permanencia de la carga fue de 10 s. Se realizaron 5 mediciones de dureza por muestra.

Resultados y discusiones

La figura 1 presenta la distribución de tamaño de partícula (DTP) de ambas aleaciones. Se puede apreciar que la aleación 0 muestra una curva de distribución normal con el pico principal en 275 μm , mientras que la aleación 1 presenta una curva tipo bimodal con un pico principal en 60 μm y un pico secundario en 417 μm . La distribución bimodal en la aleación 1 se debe a que las materias primas, utilizadas en su elaboración, presentan diferentes DTP. A partir de los datos de la DTP se calculan los porcentajes acumulados de partículas (en volumen). De los valores acumulados, los parámetros más importantes son los denominados: D_{10} , D_{50} y D_{90} , siendo D_x el tamaño de partícula correspondiente al X% de la distribución acumulada. El valor D_{50} se considera un indicativo del tamaño medio de partícula. De esta manera, el tamaño medio de partícula para la aleación 0 ($D_{50} =$

225 μm), es marcadamente mayor al de la aleación 1 ($D_{50} = 69 \mu\text{m}$). Por otro lado, se observa que, en ambos polvos, el 90% del volumen de las partículas se encuentra por debajo de los 450 μm (ver valores de D_{90}).

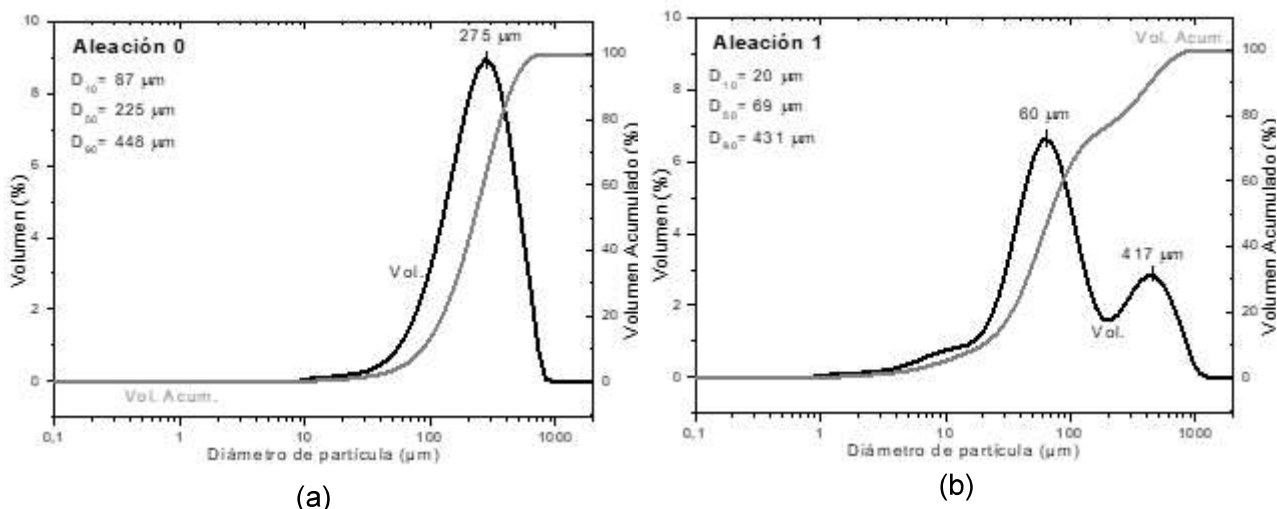


Fig. 1. Distribución del tamaño de partículas de las aleaciones (a) 0 y (b) 1.

A partir de la interpretación de los resultados de difracción de rayos X (DRX) se puede observar (fig. 2) que la aleación comercial (aleación 0) está formada por 5 fases: MnSi , Cr_7C_3 , W_2C , Fe_5C_2 y Fe_2B . Por otro lado, la aleación 1 está formada por 10 fases: C , Si , Fe_3O_4 , WC , FeB , $\text{Fe}_{0.82}\text{Si}_2$, FeO , Cr , CrSi_2 y Fe . Mientras que la aleación 0 ya tiene el Cr formando carburos, la aleación 1 tiene el Cr en estado metálico. Por otro lado, el carburo de tungsteno en la aleación 0 es un subcarburo ya que su fórmula es W_2C , en cambio el carburo de tungsteno añadido en la aleación 1 es un carburo estequiométrico, también llamado monocarburo de tungsteno (WC) (Mendez, 2014). El WC presenta un alto punto de fusión (2776°C) y elevados valores de dureza (16–23 GPa) y módulo de elasticidad (707 GPa) (García, 2019). El subcarburo de tungsteno W_2C , según se informa en (Dash, 2013), exhibe una dureza más baja que el WC (Yih, 1981).

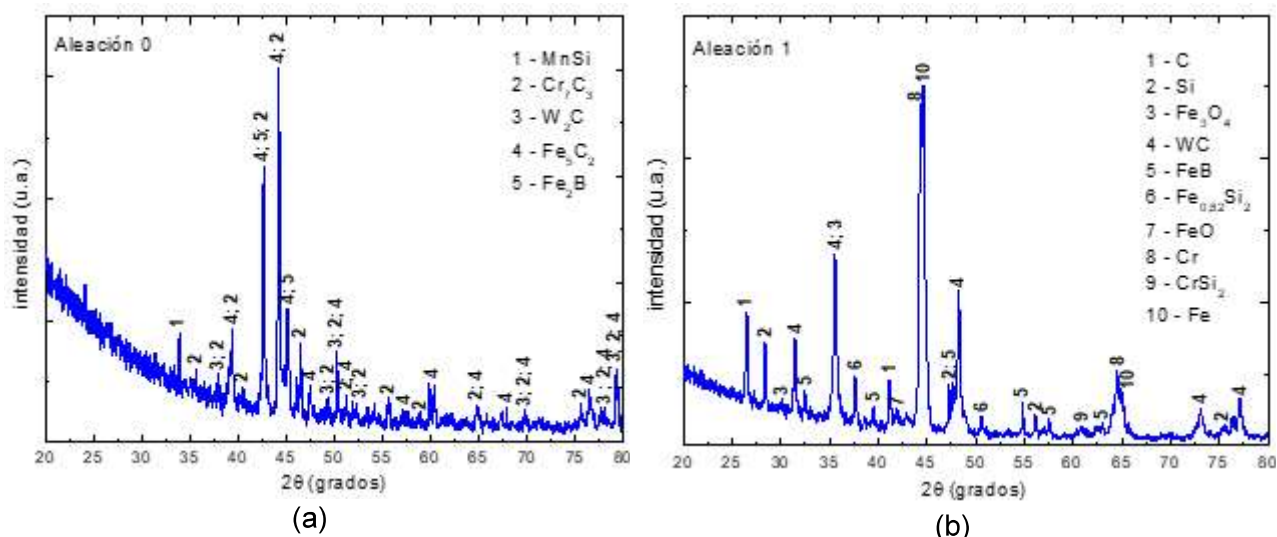


Fig. 2. DRX de las aleaciones (a) 0 y (b) 1.

Las observaciones mediante microscopía óptica (fig. 3 a y c) permitieron comprobar que la microestructura del acero base, en ambas muestras, está constituida totalmente por martensita. Generalmente este acero se utiliza en piezas para maquinarias y herramientas agrícolas en estado de templado y revenido para aumentar su resistencia al desgaste. En la fig. 3b se observa que la microestructura del recubrimiento de la aleación 0 está formada por una matriz dendrítica y granos

vastos de carburos (presuntamente del W_2C agregado). En esta muestra se distinguen poros de forma irregular en algunas zonas del recubrimiento, que podrían estar asociados a ciertos elementos que componen la matriz metálica. El espesor de la capa depositada en la muestra de la aleación 0 es 1265 μm en promedio, con un máximo de 2047 μm y un mínimo de 273 μm . En la fig. 3d, se puede observar que la microestructura del recubrimiento de la aleación 1 está formada por una gran cantidad de cristales de forma dendrítica. En este caso, no se distingue el WC agregado como fase reforzante, lo cual puede indicar que se degradó durante el proceso de consolidación de la capa (Ilo,2010). En esta muestra no se distinguen poros de tamaño significativo. En ambas muestras, se observa una buena adhesión del recubrimiento al acero base. El espesor de la capa depositada en la muestra de la aleación 1 es 3182 μm en promedio, con un máximo de 4458 μm y un mínimo de 1323 μm .

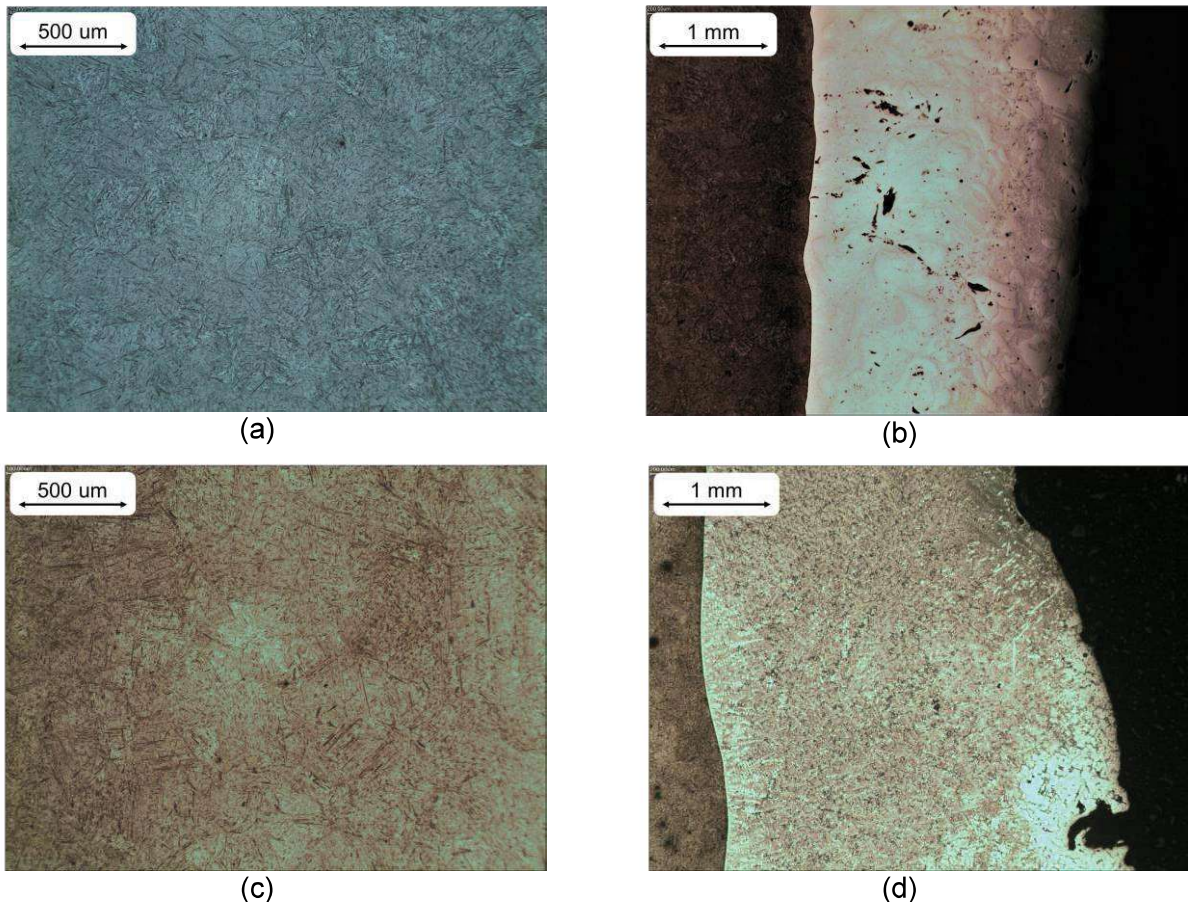


Fig. 3. Microscopía óptica del (a) acero base de la muestra 0 a 100x, (b) recubrimiento de la aleación 0 a 50x, (c) acero base de la muestra 1 a 100 x, (d) recubrimiento de la aleación 1 a 50x.

La microdureza promedio del material base de acero en ambas muestras es de 544 (± 25) HV0.3. En el recubrimiento de la aleación 0, el promedio de los valores medidos de microdureza es de 961 HV0.3, con máximos de hasta 1585 HV0.3 (en los carburos) y mínimos del orden de 512 HV0.3 (en la matriz metálica). Por otro lado, la microdureza promedio del recubrimiento de la aleación 1 es 934 (± 150) HV0.3. La variabilidad de los valores de microdureza medidos en este recubrimiento probablemente se deban a la formación de fases duras (Cr_xC_y) durante la consolidación del recubrimiento (Mendez, 2014), distribuidas homogéneamente dentro de la matriz. Esta hipótesis debe ser confirmada mediante análisis de EDS y DRX. Se estima que el refuerzo de carburo cementado se degradó durante la etapa de consolidación de la capa sobre el sustrato (Ilo, 2010). Las mediciones de microdureza se correlacionan con el análisis microestructural.

La dureza promedio del acero base es 502 (± 3) HV30, un poco menor que el valor promedio medido en microdureza. En el recubrimiento de la aleación 0, el promedio de los valores medidos de dureza

es de 968 (\pm 30) HV30, que coincide con el valor promedio de las mediciones de microdureza. El promedio de las mediciones de dureza en la aleación 1 también concuerda con el promedio de las mediciones de microdureza, ya que es 931 (\pm 60) HV30. Si bien se observa que los valores de dureza y microdureza son levemente superiores en la aleación comercial (aleación 0), es importante destacar que la aleación 1 presenta valores similares en todo el recubrimiento, dando como resultado una dureza más homogénea, además en la microestructura no se observan presencia de poros significativos, lo que favorece a la dureza del material. Esto podría resultar beneficioso en el uso de la herramienta, ya que habría una menor diferencia entre las durezas de los distintos constituyentes del recubrimiento y, por lo tanto, menos sitios que podrían actuar como concentradores de tensiones.

Si bien la dureza es una propiedad importante para estimar la resistencia al desgaste de un material, en el caso de las herramientas agrícolas, las cuales estarán sometidas a intensas sollicitaciones mecánicas de distinto tipo, es necesario alcanzar también ciertos valores de tenacidad. Otros parámetros, como ser: porcentaje y tamaños de poros, grado de adhesión al sustrato y la presencia de esfuerzos residuales, tienen un rol importante para definir la calidad de recubrimiento.

Conclusiones

Mediante el análisis comparativo de los resultados discutidos se cumple el objetivo planteado del presente trabajo. Se concluye que la distribución granulométrica de ambos polvos parece ser adecuada para el método de deposición seleccionado. En el recubrimiento comercial se verificó la conservación de la fase reforzante (W_2C) durante el proceso de consolidación. En cambio, en la aleación de diseño propio el carburo cementado (WC-9Co) se disolvió durante la consolidación del recubrimiento, formándose presuntos carburos de cromo distribuidos homogéneamente a lo largo del mismo. En ambos tipos de deposiciones, se observa una buena unión intermetálica entre el acero base y el recubrimiento. Un mayor grado de porosidad, en tamaño y número, se observa en el recubrimiento conformado por la aleación 0 (comercial). Las mediciones de dureza y microdureza indican que ambos compuestos podrían ser utilizados en el recubrimiento de herramientas de uso agrícola, destacándose un perfil de dureza más homogéneo en la aleación 1 (diseñada).

Referencias

- Dash, T. & Nayak, B.B. (2013). Preparation of WC-W₂C composites by arc plasma melting and their characterisations. *Ceramics International*, 39, 3279-3292.
- Davis, J. R. (Ed.). (2004). Handbook of thermal spray technology. ASM international.
- García, J., Ciprés, V. C., Blomqvist, A., & Kaplan, B. (2019). Cemented carbide microstructures: a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 80, 40-68.
- Ilo, S., Just, C., Badisch, E., Wosik, J., & Danninger, H. (2010). Effects of interface formation kinetics on the microstructural properties of wear-resistant metal – matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, 527(23), 6378-6385.
- Mendez P. F., Barnes, N., Bella, K., Borle, S. D., Gajapathi, S. S., Guest, S. D., Izadi, H., Kamyabi Gol, A. & Wood, G. (2014). Welding processes for wear resistant overlays. *J Manuf Process*, 16, 4-25.
- Parvinkal, S. M. & Navjeet, K. B. (2015). Tribological aspects of agricultural equipment. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2, 1704-1708.
- self-fluxing alloy. (n.d.) McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 6E. (2003). Recuperado el September 12 2022 de <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/self-fluxing+alloy>
- Umanskyi, O. P., Pareiko, M. V., Storozhenko, M. S. & Krasovskyy, V. P. (2017). Wetting and Interfacial Behavior of Fe-Based Self-Fluxing Alloy–Refractory Compound Systems. *Journal of Superhard Materials*, 39(2), 99-105.
- Venkatesh, B., Sriker, K., & Prabhakar, V. S. V. (2015). Wear characteristics of hardfacing alloys: state-of-the-art. *Procedia Materials Science*, 10, 527-532.
- Yih, S.W.H. & Wang, C.T. (1981). Tungsten Sources, Metallurgy and Applications. United States, New York: Plenum Press.