

PRODUCCIÓN DE CARBUROS DE VANADIO Y CARBUROS DE CROMO SOBRE ACEROS AISI D2 UTILIZANDO LA TÉCNICA TRD

PRODUCTION OF VANADIUM CARBIDES AND CHROMIUM CARBIDES ON STEELS AISI D2 USING THE TDR TECHNIQUE

Fabio Enrique Castillejo

Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomas de Aquino, Cra 13 No 51-23, Bogotá, Colombia. Departamento de materiales y procesos, Universidad Nacional, Cra 30, calle 45, Bogotá, Colombia. fabiocastillejo@usantotomas.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se depositaron recubrimientos de carburo de vanadio y carburos de cromo sobre acero AISI D2, utilizando la técnica de deposición por difusión termorreactiva (DTR). Los carburos fueron producidos a través de baños de sales compuestos por bórax fundido, aluminio, ferrocromo y ferro vanadio. El proceso fue realizado a 1020 °C durante 4 horas. Las fases fueron identificadas a través de la difracción de rayos x (DRX) y con un microdurómetro se determinó la microdureza Vickers. A través del microscopio óptico se observó que las capas exhibieron muy buena regularidad en el espesor con un valor de 9.2 μm para el carburo de cromo y de 12.5 μm para el carburo de vanadio. Las durezas medidas fueron de 1620 HV y de 2190 HV respectivamente. La caracterización electroquímica fue realizada a través de curvas de polarización potenciodinámica o curvas Tafel. Los resultados obtenidos fueron comparados con los del sustrato y en general, los carburos presentaron valores de dureza más altos y mejor comportamiento electroquímico que las del acero sin recubrimiento.

Palabras claves: recubrimiento, vanadio, cromo, DTR, difusión.

SUMMARY

Vanadium and Chromium carbide layers were obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive treatments using different borax baths containing ferrovanadium, ferrochromium and aluminum at 1000 °C for 4h. Samples were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness. Optic microscopy shows defined layers with good thickness regularity. For the chromium carbide the layers measured 9.2 μm and for the vanadium carbide the layer thickness was

12.5 μm . their microhardness values were 1620 HV and 2190 HV respectively. The corrosion resistance of the substrates and carbide samples was evaluated by Tafel polarization. The results shows better electrochemical performance and higher hardness of the carbides compared with the steel uncoated.

Keywords: coating, vanadium, chromium, TRD, diffusion.

INTRODUCCIÓN

Los tratamientos realizados sobre superficies de diferentes materiales están siendo cada vez más utilizados para mejorar el desempeño tribológico y la resistencia a la corrosión de muchos componentes de máquinas, brocas, buriles, y en general en elementos de máquinas que estén sometidas a condiciones de alto desgaste. Entre estos tratamientos superficiales se utiliza el depósito de capas de carburos o nitruros de metales de transición. Estas películas son comúnmente obtenidas utilizando técnicas tales como Deposición Física en Fase de Vapor (PVD) y Deposición Química en fase de vapor (CVD) [1,2]. Estos procedimientos tienen como principal desventaja el uso de equipos complejos y condiciones de ultra alto vacío, lo que hace poco económica su implementación a nivel industrial. Una alternativa económica y competitiva ha sido la aplicación de recubrimientos duros con alta dureza y buena resistencia al desgaste mediante el proceso de deposición por difusión termorreactiva TRD [3], sobre sustratos que contengan un porcentaje de carbono mayor al 0,3% en peso [4]. Las capas logradas mediante este proceso presentan buena adherencia con el sustrato, bajos coeficientes de fricción y excelente regularidad en el espesor [5]. En este tratamiento se puede utilizar un baño de sales formado por bórax fundido, aluminio o ferro-silicio como elemento reductor y elementos formadores de carburos (EFC's), tales como el vanadio,

el cromo, el titanio, y el niobio entre otros [4]. La capa de carburo se forma cuando el elemento metálico disuelto en el baño de sales presenta una energía de formación del carburo relativamente baja y una energía de formación del óxido superior a la de óxido de boro (B_2O_3) [6,7]. Si lo anterior no ocurre como en el caso del titanio, los átomos de boro no se oxidan y quedan libres para difundirse hacia la matriz del acero combinándose con el hierro y formando capas de boruro de hierro (Fe_2B o FeB) [8,9].

Algunos trabajos se han concentrado en el estudio de la cinética de crecimiento de carburos de niobio sobre acero AISI 1040 [10], de boruros de hierro sobre acero AISI 4140 [11] y de carburos de cromo sobre acero AISI D2 [12]. Estas investigaciones reportan que el espesor de las capas obtenidas para sistemas binarios como NbC o VC depende del tiempo de tratamiento y de la temperatura de proceso y la ecuación que rige este crecimiento es de carácter exponencial. A nivel de estudios electroquímicos, se reportan trabajos sobre boruro de hierro formado utilizando bórax y aluminio sobre aceros AISI S1, S2 y S3, cambiando el porcentaje de manganeso [13]. En este trabajo se pretenden mostrar las capas logradas a través de la técnica TRD y realizar un estudio de propiedades mecánicas y electroquímicas de los carburos de cromo y los carburos de vanadio depositados sobre aceros AISI D2.

MATERIALES Y METODOS

Los recubrimientos se depositaron sobre acero AISI D2, usando muestras de 10 mm de diámetro y de 3 mm de espesor. La preparación de las muestras se realizó mediante pulido usando papel lija desde 220 hasta 1000, y limpieza ultrasónica con acetona. La composición química del acero utilizado se muestra en la tabla 1.

Acero	%C	%Cr	%Mn	%Si	%W	%Fe
AISI D2	1,5	11,5-12,5	0,15-0,45	0,1-0,4	0,6-0,9	Balance

Tabla 1. Composición química del acero AISI D2.

Los recubrimientos fueron producidos con dos baños de sales cuyas composiciones fueron 1) 81 wt.% $Na_2B_4O_7$, 16 wt.% Fe-V y 3wt.% Al y 2) 67 wt.% $Na_2B_4O_7$, 30 wt.% Fe-Cr y 3wt.% Al. El tratamiento térmico fue realizado a una temperatura de 1000 °C durante 4 horas. Para la caracterización de los recubrimientos, las fases presentes y la orientación cristalográfica fueron visualizadas utilizando difracción de rayos x, usando un sistema X-PertPro Panalytical (configuración θ -2 θ en un rango de 10° a 120°, 45 kV, 40 mA, radiación monocromática $CuK\alpha$, y longitud de onda de 1.56 Å con un paso de 0,02°. El espesor de los recubrimientos obtenidos fue medido con un microscopio

óptico Leco, luego de atacar los especímenes con Vilella al 3 %. Se realizaron 15 mediciones para obtener un valor promedio. La dureza de los recubrimientos se determinó a partir de mediciones utilizando el indentador Vickers con una carga de 50 g, en un microdurómetro marca Leco.

La caracterización electroquímica se realizó a través de pruebas de polarización potenciodinámica utilizando un potencióstato de referencia 600 marca Gamry instruments, trabajando pruebas potenciodinámicas para obtener las curvas Tafel. Se realizaron los experimentos usando una celda electroquímica con tres electrodos en un volumen de 100 ml de una solución de NaCl al 3% a temperatura

ambiente (20 ± 1 °C). El área de trabajo fue de 0.196 cm², usando una barra de platino y un electrodo de calomel como electrodo auxiliar y de referencia respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microestructura y dureza

Las figuras 1a y 1b muestran las imágenes ópticas para los recubrimientos obtenidos de vanadio y cromo respectivamente. En general se observa buena regularidad en el espesor para cada uno de los recubrimientos depositados

registrando un valor experimental de $12,5 \pm 0,45 \mu m$ para el

recubrimiento realizado con ferrovandio y de $9,2 \pm 0,78 \mu m$ para el recubrimiento realizado en el baño con ferrocromo. Se observa un espesor mayor para el carburo de vanadio debido principalmente a que este tiene una energía libre de forma-

ción de formación de $-24,1 \pm 0,7$ Kcal,[14] comparada con -18 Kcal para el carburo de cromo[15]

Las figuras 2a y 2b muestran los patrones de difracción de los dos recubrimientos depositados, la figura 2a permite confirmar la presencia de carburos de vanadio en la fase VC_x con picos de alta intensidad orientados en los planos cristalográficos (111) y (200) y de bajas intensidades orientados en los planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (331) y (420), de acuerdo con la base de datos JCPDS 00-025-1002. Mientras que la figura 2b también confirmó la presencia de carburo de cromo en dos fases, una primera fase de Cr₂₃C₆, con picos de alta intensidad orientados en los planos (420),(422) y (511), y con baja intensidad orientados en los planos (440), (531), (600) y (620); y una segunda fase de Cr₇C₃ con un pico en el plano (150) y otro visible en el plano (222), de acuerdo a la base de datos JCPDS 00-035-0783.

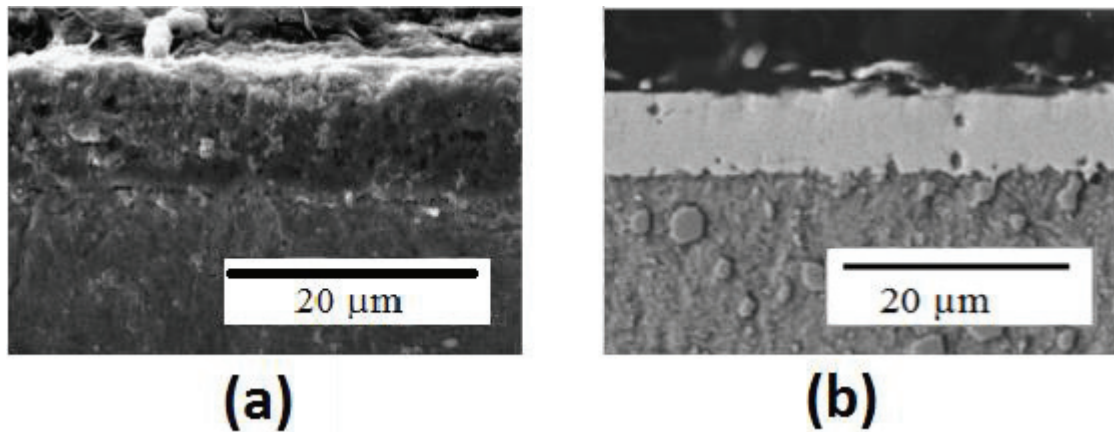


Figura 1- Imágenes ópticas de los recubrimientos obtenidos. a) Ferrovandio b) ferrocromo

La medición de dureza reporto valores de $2190,9 \pm 46,1$ HV para el carburo de vanadio y de $1620,2 \pm 39,2$ HV para el

carburo de cromo. los valores obtenidos están de acuerdo con los valores esperados para este tipo de recubrimientos [5,12].

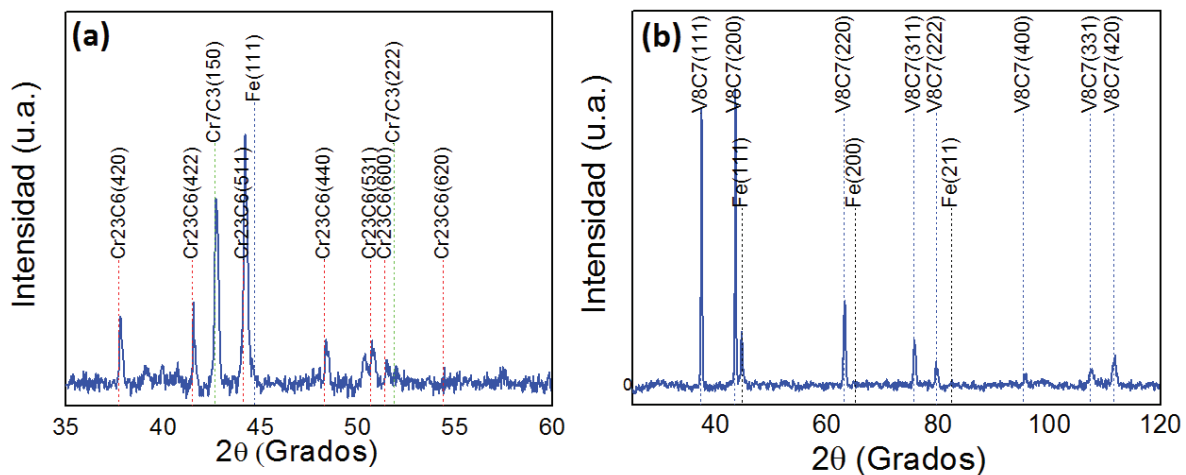


Figura 2- Patrón de difracción para carburos depositados sobre AISI D2. a) Carburos de vanadio y b) Carburos de cromo. [16].

Caracterización electroquímica.

La figura 3 permite observar los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas sobre el acero AISI D2 y sobre los dos recubrimientos producidos; estas pruebas fueron realizadas en una solución de NaCl al 3%. Se puede ver que se incrementa la resistencia a la corrosión en los dos recubrimientos obtenidos con respecto al sustrato. Lo cual se evidencia al analizar los valores de potencial de corrosión

“ E_{corr} ” (eje vertical) que son más positivos (nobles) mientras que las corrientes de corrosión “ i_{corr} ” (eje horizontal) son menores. El recubrimiento de carburo de cromo presenta el mejor comportamiento al tener una i_{corr} casi 10 veces menor que la del sustrato sin recubrimiento y el potencial de corrosión se incrementó en 350mV.

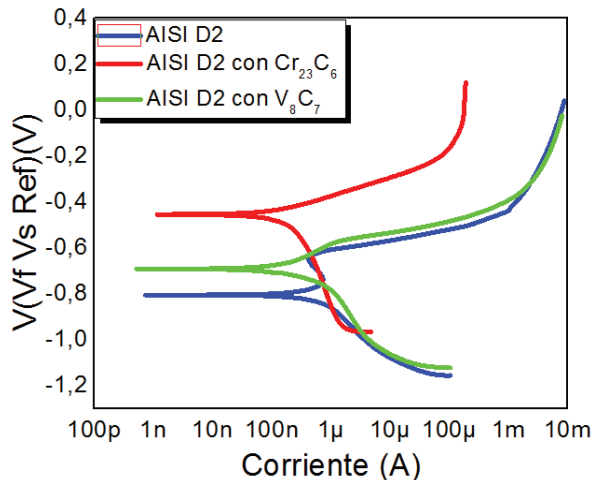


Figura 3 - Curvas de polarización potenciodinámica para el acero AISI D2 sin recubrimiento y con recubrimientos de carburos de vanadio y cromo. [16]

CONCLUSIONES

La técnica TRD permite depositar carburos de cromo y vanadio con altas durezas sobre aceros o materiales que contengan carbono.

Las durezas obtenidas para los recubrimientos fue de 2190 HV para el carburo de vanadio y de 1620 HV para el carburo de cromo.

El espesor de la capa presento muy buena regularidad en el espesor y se consiguió una capa de carburo de vanadio de mayor espesor debido a que su energía libre de formación es menor que la necesaria para el carburo de cromo.

Teniendo en cuenta que los carburos son materiales cerámicos se esperaba que presentaran una mejor resistencia a la corrosión en varios ordenes de magnitud comparados con el sustrato sin recubrimiento, sin embargo la mejora no fue muy rotunda debido a que los recubrimientos presentan un grado de porosidad que le permite al electrolito penetrar hasta la interfase recubrimiento sustrato y degradar el material.

BIBLIOGRAFIA

1. J.L. He; Y.H. Lin; K.C. Chen.. Wear 208 (1997) 36–41.
2. Y.L. Su, W.H. Kao, Wear 223 (1998) 119–130.
3. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 y M2. Surface and coatings technology 200 (2006) 5140-5144.
4. T. Arai, S. Harper.1991. thermoreactive deposition/diffusion Process, ASM Handbook, vol 4, ASM international, materials Park, Oh, USA, p 448.
5. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1880–1885
6. T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, J. Mater. Eng. 9 (2) (1987) 183.
7. H.C. Child, S.A. Plumb, J.J. McDermott, Proc. Heat Treatment'84, The Metals Society, vol. 310, 1984, p. 5.1.
8. A.K. Sinha, Boriding (Boronizing), ASM Handbook, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, p. 437.
9. S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindal, Surf. Coat. Technol. 135 (2001) 173.
10. U. Sen. Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique. Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 189–194.
11. Saduman Sen, Ugur Sen, Cuma Bindal. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel. Vacuum 77 (2005) 195–202.
12. Saduman Sen. A study on kinetics of CrxC-coated high-chromium steel by thermo-reactive diffusion technique. Vacuum 79 (2005) 63–70.
13. H. Tavakoli, S.M. MousaviKhoie. An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion. Material chemistry and physics, 124 (2010), 1134-1138.
14. T. Arai, N. Komatsu and M. Mizutani. Diffusion layers of steel surfaces immersed in fused borax baths containing various kinds of additives. J. of the japan institute of metals. Vol 39 (1975), 247-255.
15. W.L. Worrell and J. Chipman. The free energies of formation of the vanadium, niobium, and tantalum carbides. J. Phys. Chem 68 April, 1964, 860-866.
16. F. Castillejo, F. E.2013. Recubrimientos de Carburos Ternarios Depositados con la Técnica TRD. Tesis doctoral 2013. Facultad de minas, Universidad Nacional de Colombia.