



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Erosión Corrosión de recubrimientos ternarios de carburos de Vanadio-Niobio depositados mediante la técnica TRD sobre aceros AISI H13 y AISI D2

Ing. Fabio Fernando Vallejo Bastidas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia

2014

Erosión Corrosión de recubrimientos ternarios de carburos de Vanadio-Niobio depositados mediante la técnica TRD sobre aceros AISI H13 y AISI D2

Ing. Fabio Fernando Vallejo Bastidas

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería - Materiales Y Procesos

Director (a):

Ph.D. Jhon Jairo Olaya Flórez

Codirector (a):

Ph.D. Oscar Edwin Piamba Tulcán

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies

Grupo de Investigación:

Análisis de Fallas, Integridad y Superficies. AFIS

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2014

A Dios por permitirme seguir adelante. A mis padres, Fabio y Eugenia, a mis hermanas Maribell y Gabriela y a Andrea por brindarme su apoyo incondicional y ser la fuerza para levantarme en esos momentos donde más lo necesitaba.

"Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar."

Nelson Mandela

Agradecimientos

Durante esta etapa de mi vida agradezco profundamente a mi padre Fabio Fernando Vallejo Obando por sus consejos, apoyo incondicional y su voz de aliento que me dio fuerzas para seguir adelante.

A mi madre Eugenia Bastidas Pazmiño por creer en mí siempre, por su comprensión, apoyo y conocimiento esenciales para cumplir con mis objetivos.

A mi hermana Gabriela Marisol Vallejo Bastidas por su apoyo incondicional, compañía y porque siempre hemos caminado juntos en cada objetivo que nos proponemos.

A mi hermana Maribell Vallejo Bastidas por ser mi psicóloga personal y porque siempre tiene una palabra perfecta para cada ocasión.

A mi novia Andrea Saldaña Estupiñan por su paciencia, comprensión, amor, por brindarme su tiempo y sobre todo por escucharme cuando más lo necesitaba.

A mis directores de tesis los Doctores Jhon Jairo Olaya Flórez y Oscar Edwin Piamba Tulcán por estar pendientes de cada situación, por sus asesorías permanentes y enseñanzas.

Al Doctor José Edgar Alfonso por su conocimiento, sugerencias y enseñanzas en mi etapa de formación.

A Jhon Castañeda técnico del laboratorio de Metalografía por su disposición y amabilidad.

A Gustavo Gomez por su gran ayuda y asesoría en la parte estadística.

A los señores Rafael Ahumada y Orlando Beltrán por su disposición, asesoría, colaboración y experiencia en la fabricación de las partes de la máquina de erosión corrosión.

A la Universidad Nacional de Colombia, por su apoyo económico a través del proyecto de recubrimientos de carburos ternarios depositados con la Técnica TRD con código quipu PRE00503023778.

A mis amigos Giovanni Orozco, Hernando Jiménez, Ariel Amaya, Sergio Castro, Fabio Castillejo, Catalina Melo y Carlos Rodelo por sus aportes en la realización de este documento con sus conocimientos y experiencias, además de su buen ánimo que hacía del laboratorio un ambiente ameno.

A mis amigos de cena y sano esparcimiento Vanesa, Diana, Jesica, Silvana, Alvarito, Jhon, Hansel, Cristian, Alejo, Román.

Finalmente a todos y todas las personas que se me escapan en este momento y que estuvieron conmigo durante el tiempo de mi formación y que con una sonrisa me recordaron el lado bueno de la vida.

Resumen

Erosión Corrosión de recubrimientos ternarios de carburos de Vanadio-Niobio depositados mediante la técnica TRD sobre aceros AISI H13 y AISI D2

En esta investigación se evaluó la resistencia a la erosión, corrosión y erosión-corrosión de los aceros AISI D2 y AISI H13 sin recubrir y con recubrimientos binarios de NbC, VC y ternarios de $V_xNb_yC_z$, producidos a través de la técnica de deposición por difusión termorreactiva (TRD). Los tratamientos TRD se llevaron a cabo en una mezcla de sales fundida que consta de bórax, ferroaleación: ferro-niobio, ferro-vanadio (Fe-Nb, Fe-V) y aluminio a una temperatura de 1293 K durante 4 horas, usando un horno de calentamiento por resistencia. La estructura cristalográfica de los recubrimientos se evaluó mediante difracción de rayos X (XRD), la morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica de sección transversal y microscopía de escaneo láser confocal (CLSM).

El comportamiento frente a la erosión corrosión de los recubrimientos fue estudiado usando el procedimiento indicado en la norma ASTM G119-09, mediante una celda de impacto tipo Jet para ángulos de impacto de 30 y 90 ° con velocidades de flujo de 11,5 m/s y 9,5 m/s. El efecto erosivo se obtuvo mediante la acción de un chorro de agua con partículas de SiO_2 entre 200 y 300 μm de tamaño, el efecto corrosivo se obtuvo mediante la acción del chorro con una solución electrolítica de 3,5% NaCl, el efecto sinérgico de erosión-corrosión se estudió a través de la acción del chorro de agua al 3,5% de NaCl con el 10% en peso de partículas de SiO_2 .

Los patrones de difracción de rayos X mostraron que la capa ternaria (VNbC_2) se orientó preferentemente a lo largo de la dirección [200] con una estructura cúbica centrada en la cara (FCC). La microscopía óptica mostró que los recubrimientos crecieron de manera homogénea con un espesor regular. Los estudios de erosión-corrosión indicaron una fuerte reducción en el efecto sinérgico sobre el recubrimiento para ambos aceros frente a los aceros sin recubrir. El efecto erosivo hizo la mayor contribución para los recubrimientos de carburo de niobio (NbC). La velocidad de pérdida total de material por E/C para el acero sin recubrir y los recubrimientos fue superior al efecto de erosión pura.

Palabras clave: Erosión-corrosión, TRD, Carburo de Vanadio-Niobio, ángulo de impacto, velocidad de impacto.

Abstract

Erosion-Corrosion of vanadium-niobium carbides ternary coatings deposited by the thermo-reactive deposition and diffusion (TRD) technique on AISI H13 and AISI D2 steels

In this research the erosion, corrosion, and corrosion-erosion behavior of AISI D2 and AISI H13 steel for the bare steel and in addition with binary VC and NbC coatings and ternary VNbC₂ coatings, produced by the Thermoreactive Deposition/Diffusion Process (TRD) was evaluated. The TRD treatments were carried out by mixture of molten salts, consisting of borax, ferroalloy: Ferro-niobium, Ferro-vanadium (Fe-Nb, Fe-V) and aluminum at 1293 °K for 4 hours, using a resistance-heating furnace. The crystallographic structure of the coatings was evaluated using X-ray diffraction (XRD), the morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM), light microscopy of cross-section and confocal laser scanning microscopy (CLSM).

The erosion-corrosion behavior of the coatings was studied following the procedure described by ASTM G119-09 standard by a jet impingement cell type for impact angles of 30 and 90 ° with speeds of 11,5 m/s and 9,5 m/s. The erosive effect was obtained by action of a water jet with SiO₂ particles between 200 and 300µm in size. The corrosive effect was obtained by the action of the jet with an electrolyte solution of 3.5% NaCl. The synergistic effect of erosion-corrosion was studied by the water jet action with an electrolyte solution to 3.5% NaCl and 10% by weight of SiO₂ particles.

The patterns of X-ray diffraction showed that the ternary coatings (VNbC_2) was preferentially oriented along the direction [200] with a Face Centered Cubic structure (FCC). The optical microscopy showed that the coatings uniformly grew with a regular thickness. The erosion-corrosion studies indicated a strong reduction in the synergistic effect on the coating for both steels versus bare steels. The erosive effect made the largest contribution to NbC coatings. The total loss rate of material by E/C for bare steel and coatings was superior to the effect of pure erosion.

Keywords: Erosion-corrosion, TRD, Vanadium-Niobium Carbide, Impact angle, Impact velocity.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract.....	XI
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XX
Introducción	1
1. Fundamento teórico	3
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Locales.....	3
1.1.2 Internacionales	7
1.2 Deposición por difusión Termo-reactiva.....	10
1.3 Comportamiento Mecánico y Electroquímico.....	14
1.3.1 Desgaste por Erosión	14
1.3.2 Desgaste por Corrosión.....	18
1.3.3 Desgaste por Erosión-Corrosión (E/C)	20
1.4 Técnicas de caracterización superficial.....	21
1.4.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	21
1.4.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	24
1.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	25
1.4.4 Microscopia de escaneo Láser Confocal (CLSM)	26
2. Desarrollo Experimental	28
2.1 Materiales.....	28
2.1.1 Acero AISI D2.....	29
2.1.2 Acero AISI H13.....	30
2.2 Depósito por tratamiento TRD	31
2.3 Caracterización de los recubrimientos.	36
2.3.1 Difracción de Rayos X. (DRX).....	36
2.3.2 Microscopia Óptica.....	36
2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	36
2.3.4 Fluorescencia de Rayos X.....	37
2.3.5 Microscopia de escaneo Láser Confocal (CLSM)	37
2.3.6 Ensayos de Erosión Corrosión	37

2.3.7	Diseño de la Celda para ensayos de Erosión-Corrosión.....	38
2.4	Diseño de experimentos.	40
3.	Análisis y Resultados	51
3.1	Análisis morfológico	51
3.2	Análisis Microestructural	55
3.3	Análisis químico.	59
3.4	Análisis Erosión-Corrosión.....	60
3.4.1	Caracterización de la arena.	61
3.4.2	Ensayos Electroquímicos.	62
3.4.3	Ensayos de Desgaste.....	77
3.4.4	Sinergismo Erosión Corrosión.....	90
4.	Conclusiones y recomendaciones	99
4.1	Conclusiones	99
4.2	Recomendaciones	102
A.	Anexo: Plano de la celda tipo JET para ensayos de erosión-corrosión.	103
B.	Anexo: Producción Bibliográfica.	105
	Bibliografía	109

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Esquema de un ciclo típico de TRD[52].	12
Figura 1-2: Relación entre espesor y tiempo de tratamiento[38].	13
Figura 1-3: Esquema de Desgaste erosivo[58].	15
Figura 1-4: Diagrama de Flujo de varios mecanismos de desgaste.	16
Figura 1-5: Velocidad de Desgaste Erosivo en función del ángulo de ataque para materiales dúctiles y frágiles. Adaptado de [6], [31], [32], [59].	17
Figura 1-6: Diagrama hipotético de la polarización anódica y catódica.	19
Figura 1-7: Relación Difracción de Rayos X y la ley de Bragg.	22
Figura 1-8: Ajuste Pseudo-Voigt para la determinación de la microdeformación estructural y el tamaño de cristalito del CNb sobre acero AISI D2.	24
Figura 1-9: Interacción del Haz de electrones con la materia.	25
Figura 1-10: Esquema del funcionamiento principal de SEM, adaptado de [72].	26
Figura 1-11: Diagrama esquemático de microscopio de escaneo Láser Confocal, adaptado de [73].	27
Figura 2-1: Esquema Geometría de las muestras.	28
Figura 2-2: a) Horno tipo mufla usado para el proceso TRD b) horno tipo mufla usado para el precalentamiento de las muestras.	31
Figura 2-3: Esquema del a) portamuestras y b) crisol, todos de acero inoxidable.	32
Figura 2-4: Esquema de la metodología a seguir para llevar a cabo el tratamiento por TRD.	34
Figura 2-5: Maquina para ensayos de erosión-corrosión.	39
Figura 2-6: a) Esquema de la celda para ensayos de erosión-corrosión, b) Portamuestras y boquilla.	39
Figura 2-7: Diagrama de caja de las estadísticas descriptivas que muestran el comportamiento de la pérdida de material por factores/bloques para los ensayos de CP y CCE.	43
Figura 2-8: Diagrama de caja de las estadísticas descriptivas que muestran el comportamiento de la pérdida de material por factores/bloques para los ensayos de EP y ECC.	47
Figura 2-9: Validación Supuestos ANOVA para los ensayos de corrosión pura (CP) y corrosión con erosión (CCE).	50
Figura 2-10: Validación Supuestos ANOVA para los ensayos de erosión pura (EP) y erosión-corrosión (ECC).	50

Figura 3-1: Micrografías SEM obtenidas a un aumento de 5000X de los recubrimientos de carburos de a) NbC, b) VC y c) VNbC ₂ producidos sobre los aceros AISI D2 y carburos de d) NbC, e) VC y f) VNbC ₂ sobre acero AISI H13.	52
Figura 3-2: Micrografías SEM de la superficie de VNbC ₂ a 10000X sobre a) acero AISI D2 b) Acero AISI H13.	53
Figura 3-3: Microscopia Láser Confocal para los carburos de VNbC ₂ sobre acero D2 ...	54
Figura 3-4: Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos producidos mediante la técnica TRD sobre acero para herramientas AISI D2.	56
Figura 3-5: Ajuste lineal del valor de parámetro de red para un recubrimiento de VNbC ₂ sobre acero D2, por medio del método de Nelson-Riley.	57
Figura 3-6: Ajuste no lineal para la determinación de la microdeformación estructural y el tamaño de cristalito del NbC sobre acero AISI D2.	59
Figura 3-7: Micrografía SEM de las partículas de SiO ₂ para: a) Arena sin usar b) Arena después de ejecutado el ensayo de erosión a 9,5 m/s y c) Arena después de ejecutado el ensayo de erosión a 11,5 m/s.	61
Figura 3-8: Curvas de polarización para el acero D2 y los recubrimiento de NbC, VC y VNbC ₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.	63
Figura 3-9: Curvas de polarización del acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ sometidos a corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 30°.	64
Figura 3-10: Microscopia CONFOCAL de la superficie del recubrimiento de VNbC ₂ sobre acero D2 sometido a corrosión pura bajo una velocidad de impacto de flujo de 11,5 m/s con un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°	69
Figura 3-11: Micrografía SEM del recubrimiento de VNbC ₂ sobre acero D2 después de ser sometido a corrosión pura a un ángulo de 90° y velocidad de flujo de 11,5m/s.	69
Figura 3-12: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 y los recubrimiento de NbC, VC y VNbC ₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.	70
Figura 3-13: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.	71
Figura 3-14: Microscopia CONFOCAL de la superficie del carburo ternario VNbC ₂ sometido a corrosión con erosión bajo una velocidad de impacto de flujo de 11.5 m/s con un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°	75
Figura 3-15: Micrografía SEM del carburo de VNbC ₂ después de ser sometido al ensayo de Corrosión con Erosión para un ángulo de impacto de 90° una velocidad de impacto de flujo de 11,5 m/s.	76
Figura 3-16: Tasa de pérdida de masa para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W ₀).	78
Figura 3-17: Tasa de pérdida de masa para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W ₀).	79

Figura 3-18: Tasa de pérdida de masa para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión-corrosión (T).....	80
Figura 3-19: Tasa de pérdida de masa para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión-corrosión (T).....	81
Figura 3-20: Microscopia Confocal del recubrimiento de VNbC ₂ sometido a) erosión pura y b) Erosión-Corrosión bajo un ángulo de 30° y velocidad de flujo de 11,5 m/s.....	83
Figura 3-21: Micrografías e Imágenes de microscopía láser confocal después del ensayo de erosión pura bajo un ángulo de 90° y una velocidad de flujo de 11,5m/s para a) el acero AISI D2 y b) el recubrimiento de VNbC ₂	85
Figura 3-22 Micrografías e Imágenes de microscopía láser confocal después del ensayo de erosión-corrosión bajo un ángulo de normal y una velocidad de flujo de 11,5m/s para a) el acero AIS D2 y b) el recubrimiento de VNbC ₂	87
Figura 3-23: Fotomicrografías del recubrimiento de VNbC ₂ después de ser sometido a Erosión/Corrosión con un ángulo de impacto de 90° y velocidad de 11,5 m/s.	88
Figura 3-24: Espectro EDS de la huella dejada sobre el recubrimiento de VNbC ₂ después de ser sometido a Erosión-Corrosión bajo un ángulo de impacto de 90° y una velocidad de 11,5m/s.....	89

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1 Composición química del acero AISI D2 y su temperatura de austenización..	29
Tabla 2-2 Análisis químico para el acero AISI D2.	29
Tabla 2-3 Composición química del acero AISI H13 y su temperatura de austenización.	30
Tabla 2-4 Análisis químico para el acero AISI H13.	30
Tabla 2-5 Composición química del baño de sales utilizado y los parámetros del proceso TRD.....	33
Tabla 2-6 Asignación de factores y sus respectivos niveles.	40
Tabla 2-7 Asignación de bloques y sus respectivos niveles.	40
Tabla 2-8 Parámetros estadísticos descriptivos para explorar el comportamiento del desgaste por factores/bloques en los ensayos de CP y CCE.	42
Tabla 2-9 ANOVA para los ensayos de corrosión pura (CP) y corrosión con erosión (CCE).	44
Tabla 2-10 Post-ANOVA (Tukey) para determinar la diferencia entre tratamientos.	44
Tabla 2-11 Parámetros estadísticas descriptivos para explorar el comportamiento del desgaste por factores/bloques en los ensayos de EP y ECC.	46
Tabla 2-12 ANOVA para los ensayos de erosión pura (EP) y erosión-corrosión (ECC)..	48
Tabla 2-13 Post-ANOVA (Tukey) para determinar la diferencia entre tratamientos.	48
Tabla 3-1 Parámetro de red (a) para cada uno de los recubrimientos depositados sobre acero AISI D2, adicionalmente se muestra los valores de la función de Nelson-Riley.....	57
Tabla 3-2 Espesor (d), Tamaño de Cristalito (D), Microdeformaciones (ϵ) y parámetro de red (a).....	58
Tabla 3-3 XRF, resultado semicuantitativo no destructivo para los carburos de NbC, VC y VNbC ₂ sobre los aceros AISI D2 y AISI H13	60
Tabla 3-4 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato D2 sin recubrir y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ bajo corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.....	66
Tabla 3-5 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato AISI H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ bajo corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.....	67
Tabla 3-6 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ bajo el ensayo de corrosión con erosión a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.....	73
Tabla 3-7 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecor) para el sustrato H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ bajo el ensayo de corrosión con erosión a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.....	74

Tabla 3-8 Tasa de pérdida de material debido a erosión pura (W_0) y Erosión-Corrosión (T) para el acero AISI D2 y los recubrimientos de Nb, VC y VNbC ₂	82
Tabla 3-9 Tasa de pérdida de material debido a erosión pura (W_0) y Erosión-Corrosión (T) para el acero AISI H13 y los recubrimientos de Nb, VC y VNbC ₂	82
Tabla 3-10 Parámetros del perfil de rugosidad para el recubrimiento de VNbC ₂ sometido a erosión pura y erosión corrosión bajo un ángulo de impacto de 30° y una velocidad de flujo de 11,5 m/s.	84
Tabla 3-11 Parámetros del perfil de rugosidad para el acero D2 sin recubrir y el recubrimiento de VNbC ₂ después del ensayo de erosión pura bajo ángulo de impacto normal y velocidad de flujo de 11,5 m/s.	86
Tabla 3-12 Parámetros del perfil de rugosidad para el acero D2 sin recubrir y el recubrimiento de VNbC ₂ después del ensayo de erosión-corrosión bajo ángulo de impacto normal y velocidad de flujo de 11,5 m/s.	88
Tabla 3-13 Análisis cuantitativo de la composición química de la huella dejada en el carburo de VNbC ₂ depositado sobre acero AISI D2 después de someterse al ensayo de Erosión Corrosión.	89
Tabla 3-14 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones de desgaste ocurridas en la E/C sobre acero D2.	90
Tabla 3-15 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones electroquímicas ocurridas en la E/C sobre acero D2.	91
Tabla 3-16 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones de desgaste ocurridas en la E/C sobre acero H13.	92
Tabla 3-17 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones electroquímicas ocurridas en la E/C sobre acero H13.	93
Tabla 3-18 Cálculo de los componentes del sinergismo para acero AISI D2.....	94
Tabla 3-19 Cálculo de los componentes del sinergismo para acero AISI H13.....	96

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
t	Tiempo	s	Sección 1.2
T	Temperatura	K	Sección 1.2
K	Constante de velocidad de crecimiento	cm^2/s	Sección 1.2
S	Sinergismo	$\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2\text{-yr}}$	Sección 1.3.3
C	Velocidad de Desgaste Por Corrosión	$\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2\text{-yr}}$	Sección 1.3.3
W	Velocidad de Desgaste por Erosión	$\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2\text{-yr}}$	Sección 1.3.3
T	Velocidad de pérdida total de material por Erosión Corrosión	$\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2\text{-yr}}$	Sección 1.3.3
i	Densidad de Corriente	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Sección 1.3.2
E	Potencial	mV	Sección 1.3.2
d	Espesor	μm	Sección 3.2
D	Tamaño de cristalito	nm	Sección 3.2
E	velocidad de erosión		Sección 1.3.1
k	Constante de velocidad de erosión		Sección 1.3.1
a	Parámetro de Red	Å	Sección 1.4.1
R_p	Resistencia de polarización	$\Omega\text{-cm}^2$	Ecuación 1.6

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
α	Angulo	Grados	Figura 1.5
β_r	Ensanchamiento total		Ecuación 1.13
β_c	Ensanchamiento debido al Cristalito		Ecuación 1.13
β_m	Ensanchamiento debido a las microdeformaciones		Ecuación 1.13
θ	Ángulo de inclinación	Grados	Figura 1.7
ε	Microdeformación	u.a	Ecuación 1.14
β	Pendiente de Tafel		Ecuación 1.6

Subíndices

Subíndice Término

Corr	De corrosión
O	Estado de desgaste puro
C	Estado de desgaste aumentado por corrosión
w	Estado de desgaste aumentado por erosión
a	Anódico
c	Catódico
oc	De circuito abierto

Superíndices

Superíndice Término

n	Exponente, potencia
---	---------------------

Abreviaturas

Abreviatura Término

TRD	Deposición por Difusión Termorreactiva
AISI	Instituto norteamericano del hierro y el acero
PVD	Deposición Física en Fase Vapor
CVD	Deposición Química En Fase Vapor
NFE	Elemento Formador de Nitruro
CFE	Elemento formador de Carburo
EDX-EDS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
FCC	Cubica Centrada en las caras
SEM	Microscopia electrónica de barrido
XRD	Difracción de rayos X
XRF	Fluorescencia de Rayos X
CLSM	Microscopia de Escaneo Laser Confocal
CP	Corrosión pura
CCE	Corrosión Con Erosión
EP	Erosión Pura
ECC	Erosión Con Corrosión
JIT	Jet Impingement Test
SPE	Solid Particle Erosion
AE	Auxiliary Electrode
RE	Reference Electrode
SCE	Saturated calomel electrode

Introducción

El fenómeno de erosión-corrosión se ha convertido en un problema importante en muchos sistemas de ingeniería que involucran transporte de lodos como tuberías, turbinas y válvulas, así como en las herramientas de perforación y tubos en la exploración de petróleo, ocasionado desgaste de los materiales.

La corrosión es el proceso de degradación del material el cual ocurre debido a la acción electroquímica mientras que la erosión es un proceso de desgaste mecánico[1]. La erosión-corrosión genera un incremento en el deterioro del material mayor que la suma de la acción de los procesos individuales[2]–[4]. Esta degradación puede ser causada por diferentes factores relacionados con las partículas y el ambiente[5]–[13] y se ven reflejados en la vida útil de los componentes y en las pérdidas de producción por fallas prematuras.

Actualmente en la industria estos inconvenientes de desgaste y corrosión individuales están siendo solucionados depositando recubrimientos duros sobre los aceros. De esta forma se mejoran las propiedades mecánicas tales como la dureza superficial, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión de los materiales recubiertos[14]–[17].

Aunque hay un número importante de investigaciones sobre la sinergia entre la erosión-corrosión en los materiales[1], [5], [11], [18]–[23], se han realizado muy pocos estudios para investigar tales efectos en recubrimientos duros y en particular en sistemas ternarios de carburos de VNbC₂

Esta investigación pretende aportar estudios relacionados con el comportamiento frente al fenómeno de erosión-corrosión de las capas de carburos ternarios producidas por el proceso de TRD. Para ello esta investigación evalúa la influencia de la velocidad de flujo en 9,5 m/s y 11,5 m/s con un ángulo de impacto normal (90°) y rasante (30°) sobre la

resistencia a la erosión-corrosión de recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ sobre aceros para herramientas AISI D2 y AISI H13, al igual que los aceros sin recubrir. Los ensayos son realizados en una celda de impacto por chorro (JIT) acoplada a un potencióstato, que permite evaluar la acción del flujo erosivo-corrosivo tanto para las condiciones de erosión pura y erosión aumentada por corrosión como para las condiciones de corrosión pura y corrosión aumentada con erosión, estas dos últimas a través del análisis de las curvas de polarización potenciodinámica, en cuanto a los parámetros de velocidad de flujo y ángulo de impacto. Adicionalmente, se realizaron medidas gravimétricas para determinar la pérdida de masa asociada al ensayo de erosión pura y al desgaste total por erosión-corrosión.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el comportamiento sinérgico en erosión-corrosión de recubrimientos de carburos ternarios, con la combinación Vanadio-Niobio sobre aceros AISI H13 y AISI D2, mediante el proceso de deposición por difusión termo reactiva (TRD) y caracterizar la microestructura del sistema recubrimiento/acero producido.

Objetivos Específicos

1. Producir recubrimientos ternarios de carburos de vanadio-niobio sobre aceros para herramientas con el uso de la técnica de TRD.
2. Determinar la influencia de los parámetros del ensayo (ángulo de impacto y velocidad de flujo) sobre la respuesta de erosión-corrosión en recubrimientos de vanadio-niobio depositados sobre aceros AISI H13 y AISI D2.
3. Estudiar y caracterizar la microestructura del recubrimiento ternario producido, mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía laser confocal.

1. Fundamento teórico

1.1 Antecedentes

1.1.1 Locales

En el país se han desarrollado estudios relacionados con los recubrimientos duros específicamente con los carburos producidos por diferentes técnicas de deposición, entre ellas: Difusión termo reactiva (TRD por sus siglas en inglés) y deposición física de Vapor (PVD, por sus siglas en inglés), con el fin de encontrar los parámetros de producción óptimos y la mejora de algunas características especiales de estos recubrimientos. Además se ha estudiado el comportamiento de los recubrimientos duros sometidos a fenómenos de Corrosión, Desgaste y Erosión Corrosión. Los resultados de estos trabajos permitieron conocer las condiciones óptimas de crecimiento de las películas de Carburo de Niobio (NbC, por sus siglas en inglés), Carburo de Vanadio (VC, por sus siglas en inglés) y la combinación en un sistema ternario de (VNbC₂, por sus siglas en inglés) y sirvieron de gran ayuda en el estudio del fenómeno de erosión corrosión y en la caracterización microestructural de las capas producidas.

Castillejo et al. en su tesis de doctorado [14] y diferentes artículos[24]–[29], depositaron carburos binarios de Niobio, de vanadio y de Cromo sobre dos aceros para herramientas: AISI D2 y AISI H13, utilizando el proceso de deposición por difusión termorreactiva (TRD). El tratamiento fue realizado en baños de sales compuestos por bórax fundido, aluminio y las respectivas ferroaleaciones (Fe-Nb, Fe-V y Fe-Cr) respectivamente. Posteriormente combinaron dos ferroaleaciones para obtener carburos ternarios de Nb-V, Cr-Nb y Cr-V o combinaciones binarias de carburos y estudiar el desempeño tribológico y electroquímico de dichos sistemas. Los tratamientos se realizaron a diferentes temperaturas (1223, 1293 y 1363 K) y durante 2, 3, 4 y 5 horas encontrando así gran uniformidad y buen espesor para la temperatura de 1293K durante 4 horas. La caracterización de la morfología como

el espesor fue evaluada mediante microscopia electrónica de barrido SEM, Las fases presentes, el tamaño del cristalito y las microdeformaciones fueron determinadas a través de la difracción de rayos X (XRD), El autor usó fluorescencia de rayos X (XRF) para conocer la composición química elemental y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para conocer el estado de oxidación y confirmar la presencia de carburos y óxidos en los recubrimientos.

La dureza fue medida mediante nanoindentación y las propiedades tribológicas se estudiaron mediante pruebas de rayado (scratch) y “pin-on-disk”. La evaluación de la resistencia a la corrosión de los carburos obtenidos fue realizada mediante curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de TAFEL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Los resultados mostraron la presencia de carburos de los metales usados en todos los recubrimientos así como buena regularidad en el espesor, altas durezas, buena resistencia al desgaste y un mejor comportamiento electroquímico que los aceros sin recubrimiento.

Los resultados obtenidos por *Castillejo et al.* fueron determinantes en este trabajo de investigación ya que permitieron conocer los parámetros óptimos de depósito de los recubrimientos siendo el punto de partida para este estudio y un referente en la caracterización de los mismos.

Caceres, Andrea [30] estudió el fenómeno de corrosión, erosión y el efecto sinérgico corrosión-erosión, en su tesis de Maestría, sobre un recubrimiento duro novedoso como el NbN depositado sobre acero inoxidable AISI 304, utilizó el proceso de “sputtering”⁵ con magnetrón balanceado y desbalanceado para el depósito de las películas. Los ensayos de corrosión y erosión-corrosión fueron estudiados mediante técnicas electroquímicas como curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de TAFEL) en una solución compuesta por 0,5M de H₂SO₄ y 3,5% de NaCl. Para los ensayos de erosión utilizó partículas de cuarzo 50/70 AFS en una concentración del 30% así mismo aplicó una protección catódica a la superficie del material para garantizar daño superficial sólo por efecto de las partículas erosivas. El fenómeno sinérgico corrosión-erosión fue estudiado mediante ensayos en condiciones simultáneas de corrosión y erosión a diferentes velocidades y ángulos de impacto de las partículas erosivas, La evaluación de los fenómenos de erosión y corrosión se hicieron mediante SEM y curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de TAFEL) para poder interpretar mecanismos de

desgaste presentes sobre la superficie en función del ángulo medio y la velocidad de impacto de las partículas de erosión.

Los resultados mostraron que los recubrimientos de NbN mejoraron la resistencia a la corrosión y corrosión-erosión, debido principalmente a su naturaleza cerámica y sus altas propiedades mecánicas, como la dureza, adicionalmente concluyó que debido a la porosidad del recubrimiento hubo corrosión galvánica y por ello un aumento en la degradación de la película y posterior pérdida de adherencia llevando a un desprendimiento localizado.

Las pérdidas de peso presentadas durante los ensayos de erosión para las diferentes velocidades y ángulos de impacto no fueron significativas. Sin embargo, el recubrimiento NbN-UBM presentó la menor degradación superficial y menor pérdida de peso en los ensayos de erosión-corrosión, lo cual puede ser debido por su alta dureza y su cristalinidad.

En su tesis de maestría, **Alegría, Johanna**[31] y artículo [19] evaluó la resistencia a la erosión, corrosión y erosión-corrosión de un acero inoxidable martensítico del tipo 440C sin recubrimiento y con un recubrimiento multicapa de Cr/CrN depositado por la técnica de deposición física de vapor con arco catódico. Los ensayos de erosión, corrosión y de erosión-corrosión fueron realizados a una velocidad de impacto de 4 y 8 m/s y un ángulo de impacto de 90°. El efecto erosivo se obtuvo mediante la acción de un chorro agua con partículas de SiO₂, y el efecto corrosivo mediante la acción del chorro de una solución de 3,5% NaCl y el efecto sinérgico mediante la acción del chorro con la solución salina adicionado con partículas de SiO₂.

El fenómeno sinérgico fue evaluado por medio de medidas gravimétricas y electroquímicas de acuerdo a la norma ASTM G-119. La caracterización superficial del recubrimiento se realizó mediante microscopía electrónica de barrido SEM y la calidad mediante medidas de propiedades mecánicas.

Los resultados mostraron que bajo la acción de efecto sinérgico el recubrimiento presenta una resistencia al desgaste superior a la del acero sin recubrir, así mismo el recubrimiento presentó alta dureza y alta porosidad.

López Diana, en su tesis de maestría[32] y diferentes artículos[12], [33], [34] estudió el efecto de la velocidad y el ángulo medio de impacto sobre el sinergismo entre corrosión y erosión de dos aceros inoxidable, con y sin recubrimiento de nitruro de titanio. Los recubrimientos se aplicaron sobre un acero inoxidable austenítico AISI 304 y uno martensítico AISI 420 Stavax, utilizando deposición física de vapor por arco pulsado y por magnetron sputtering, alcanzando un espesor promedio de 0,6mm. Se obtuvieron curvas de polarización de los aceros sin recubrir y recubiertos con nitruro de titanio en una solución de 0,5M H₂SO₄+3,5%NaCl para ensayos de corrosión estáticos y dinámicos. Para las pruebas de corrosión-erosión se utilizó la misma solución y 30% en peso de partículas de cuarzo. Adicionalmente se hicieron ensayos de erosión sustituyendo el medio corrosivo por agua destilada.

Determinándose mecanismos básicos de desgaste superficial debido al fenómeno de erosión corrosión mediante microscopia electrónica de barrido, la información suministrada por las curvas de polarización potenciodinámica (Extrapolación de TAFEL) y medidas gravimétricas para la pérdida de masa por erosión. De igual manera se identificó condiciones de diferente intensidad de degradación en función de la velocidad y el ángulo medio de impacto.

Se caracterizaron los recubrimientos mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido SEM,

Los resultados obtenidos verificaron la alta resistencia a la corrosión del acero AISI 304 y la alta resistencia mecánica del acero AISI 420, se evidenció un efecto en el desplazamiento de un orden de magnitud de la curva de polarización hacia densidades de corriente menores para el recubrimiento de TiN. El recubrimiento de TiN mejoró tanto la respuesta mecánica como la química de las superficies de los aceros para bajas velocidades de impacto, siempre y cuando se garantice alta adherencia al sustrato.

Los estudios realizados por los autores Cáceres, Alegría et al. y López et al. fueron de gran aporte para el desarrollo de esta tesis ya que permitieron determinar las condiciones de

ensayo a utilizar en los fenómenos de erosión corrosión, además el trabajo de Alegría *et al.* sirvió como punto de comparación y guía para la evolución de los ensayos de erosión corrosión.

1.1.2 Internacionales

Existe un gran número de investigaciones acerca de recubrimientos duros principalmente de NbC y VC depositados por diferentes técnicas como (CVD, PVD, y TRD) y de igual manera estudios del fenómeno sinérgico de erosión corrosión para diferentes tipos de recubrimientos en varios sustratos. Sin embargo, no se encontraron estudios que relacionaran al mismo tiempo el sustrato y la técnica usados con los recubrimientos depositados, así en esta tesis los estudios se concentraron en los depósitos realizados por la técnica TRD, y los estudios del fenómeno de erosión corrosión.

Oliveira et al. estudiaron la resistencia al desgaste en aceros AISI H13 y M2 con recubrimientos de NbC depositados mediante TRD a 1000°C y 4 horas. Utilizaron microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y microdureza Vickers para analizar las capas obtenidas. La resistencia al desgaste de las capas la evaluaron por el método de micro desgaste abrasivo (ball-cratering).

Los resultados mostraron capas bien definidas en ambos aceros con una excelente regularidad en el espesor, el sistema NbC-H13 presentó una dureza de 2333 HV_{0,050} y un espesor de capa de 6µm, mientras que el sistema NbC-M2 presentó una dureza de 2345 HV_{0,050} y un espesor de capa de 9 µm los mayores espesores en el sistema NbC-M2 se obtuvieron debido al mayor % de carbono del sustrato M2. La resistencia al desgaste fue considerablemente mayor para el recubrimiento en comparación con el acero sin recubrir, las superficies desgastadas mostraron que el mecanismo de desgaste en las capas fue desgaste abrasivo[15].

De igual manera fueron depositadas capas de Carburos de Niobio y Titanio mediante la técnica TRD sobre el acero D2 y nuevamente sobre el acero H13, el espesor de la capa de carburo de Niobio NbC fue de 18µm y 9µm respectivamente y valores de microdureza

aproximados de 2600 HV_{0.050}, los resultados de EDS mostraron el predominio del Niobio y la ausencia del hierro en las capas sobre los aceros D2 y H13, la presencia del titanio se detectó en pequeñas cantidades en las regiones cercanas al sustrato[35].

Adicionalmente, obtuvieron carburos de Niobio (NbC) y Carburos de Vanadio (VC) sobre acero D2, evaluando las propiedades tribológicas mediante “ball-cratering” y microdureza Vickers, los espesores reportados fueron de 15 y 14 μm con durezas de 2372 HV y 2461 HV respectivamente. Tanto el Niobio como el Vanadio presentaron una interfaz suave con el sustrato. Todas las capas obtenidas presentaron una excelente adherencia con el sustrato. La resistencia al desgaste de las muestras recubiertas era muy superior a la de acero AISI D2 endurecido sin recubrimiento[16].

M. Aghaie-Khafri et al, [36] produjeron recubrimientos de carburos de vanadio sobre acero DIN 1.2367 mediante una mezcla en polvo de ferro-vanadio (Fe-V o CFE), cloruro de amonio, alúmina y naftalina a 1223,1323 y 1423 K durante 1-5 h. Las capas fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X y análisis químico, encontrando variación en el espesor de la capa de carburo de vanadio desde 2,3 hasta 23 μm . Los resultados mostraron una microdureza superior a los 2487 HV. Las propiedades tribológicas fueron evaluadas mediante la configuración “pin-on-disk” mostrando excelentes propiedades al desgaste y una resistencia superior al acero sin recubrir. Los estudios cinéticos del recubrimiento de VC permitieron estimar la energía de activación para el proceso de difusión termo reactiva de 173,2KJ/mol.

Así mismo obtuvieron para las mismas condiciones de tratamiento un carbonitruro de vanadio mediante un proceso de doble capa que implica una pre-carbonitruración seguida del proceso TRD sobre el acero DIN 1.2367, los espesores de capa obtenidos variaron de 5 a 40 μm con microdureza de 2220 ± 40 HV, la caracterización del recubrimiento por medio de XRD indicó que el sistema consta de fases de V-C-N, V-C, V-N en una sola capa. Por otro lado, los resultados mostraron una relación parabólica ($d^2=Kt$) entre el espesor de la capa (d) y el tiempo de tratamiento (t). La energía de activación del VC para el proceso TRD se estimó en 145.5 KJ/mol.[37].

En los estudios realizados por **X.S. Fan et al**. [38], [39] obtuvieron recubrimientos de carburos de vanadio depositados sobre acero AISI H13 mediante TRD en baño de sales fundidas de 1-6 h a 1173 y 1273 K, estos estaban compuestos por fases C_6V_5 y tenían una orientación preferencial en los planos (111) y (200). El crecimiento de la capa de carburo

de vanadio por el proceso de TRD siguió una cinética parabólica con una energía de activación de 199,3 kJ / mol. Se determinó la variación del espesor del recubrimiento en función del tiempo y la temperatura de tratamiento. La difusión del carbono a lo largo de los límites de grano de los carburos de vanadio domina el crecimiento de los recubrimientos formados en el proceso de TRD.

Los aportes de Oliveira, Aghaie-Khafri y Fan, complementaron los estudios realizados por Castillejo y brindaron un amplio conocimiento del proceso de TRD y sus principales parámetros de deposición, no se conocen aun estudios sobre los sistemas ternarios o combinaciones de carburos binarios VNbC₂ a nivel internacional.

En cuanto al fenómeno de erosión corrosión varios autores han llevado a cabo diferentes investigaciones sobre la influencia de algunos parámetros dentro del proceso, se tomaron en cuenta los más relevantes para el desarrollo de este trabajo.

M.M. Stack, et al. [9], [20], [40] investigaron el efecto del ángulo de impacto en recubrimientos de CrN/NbN sobre aceros M2 frente al acero sin recubrir, el espesor de las capas fue de 3.5µm con microdureza estimada de 2700 HV. El experimento fue realizado en una mezcla electrolítica de NaHCO₃ (0,1 M) y Na₂CO₃ (0,1 M) y concentración del 20% en peso de partículas de Al₂O₃, tomaron cinco ángulos de estudio (20, 30, 45, 60, 90°) con una velocidad de impacto de 3m/s y un barrido de potencial entre -1200 y 400mV. Adicionalmente se aplicó un potencial constante de -1000,-400 y 400 mV para investigar el efecto del potencial aplicado sobre la erosión corrosión. Concluyeron que se aumentan las propiedades de resistencia al efecto de erosión-corrosión significativamente con respecto al acero M2 sin recubrir, además se advierte que la resistencia depende en gran medida de la velocidad de impacto y el potencial aplicado, determinaron una tendencia a incrementar la erosión con el incremento del ángulo de impacto.

En otros estudios determinaron el efecto del tamaño de la partícula, en aceros al cromo, sobre la respuesta a la erosión corrosión, los resultados mostraron que la velocidad de corrosión en presencia de erosión es independiente del tamaño de la partícula. Sin embargo, la tasa de erosión y corrosión parecía ser dependiente de tamaños de partícula entre 50 y 100µm por el contrario por encima de este valor la dependencia se redujo[40]–[42]. Adicionalmente, se investigó los efectos de la velocidad sobre el comportamiento de

la erosión-corrosión en los mismos recubrimientos. Los resultados mostraron la obtención de una resistencia superior a la erosión-corrosión a menores ángulos de impacto, así mismo el potencial aplicado juega un papel importante en el comportamiento de la erosión-corrosión. Sin embargo, el rendimiento depende de los recubrimientos y sustratos con su compleja interacción y sus propiedades. Igualmente, la interacción entre la corrosión y la erosión puede ser sinérgica o antagonista, dependiendo del potencial electroquímico y la velocidad de impacto; el efecto antagonista se observó en los aceros recubiertos a +400mV[11], [20], [43].

Ramakrishna Malka[44], investigó la interacción entre la corrosión y los procesos de erosión para cuantificar la sinergia en un acero AISI 1018 al carbono usando partículas de sílice como medio erosivo y NaCl como medio corrosivo. Los resultados mostraron que la erosión aumenta la corrosión y la corrosión aumenta la erosión, con cada uno contribuyendo a un sinergismo significativo. Sin embargo, el proceso dominante fue el de la corrosión sobre la erosión.

Los estudios realizados por Stack [5], [9], [20], [40], [42], [45]–[51] y Malka [44] complementaron los estudios de Alegría[19], [31], López y Cáceres y aportaron hacia la importancia que poseen los parámetros sobre el fenómeno de erosión corrosión que se estudiaron en este trabajo, sin embargo no contribuyeron al estudio del fenómeno en los aceros y recubrimientos utilizados en este trabajo. De igual manera, se muestra que los campos de estudios se centran en los mecanismos de desgaste generados en este fenómeno.

Finalmente, no hay estudios a nivel local e internacional sobre el fenómeno de erosión-corrosión en recubrimientos con configuración VNbC₂ por el proceso de TRD, lo que ha motivado el desarrollo de esta investigación.

1.2 Deposición por difusión Termo-reactiva

El proceso de deposición por difusión termo-reactiva es un método que permite producir recubrimientos resistentes al desgaste de carburos, nitruros o carbonitruros. En el proceso de TRD, el carbono en el sustrato de acero y el nitrógeno, después de hacer un proceso de nitruración, se difunden en una capa depositada con un elemento formador de carburo

o nitruro (CFE y NFE respectivamente) como vanadio, niobio, cromo, tungsteno, entre otros. El carbono o nitrógeno (para el nitrógeno se requiere previamente hacer un proceso de nitruración) en el sustrato de acero reacciona con el CFE/NFE para formar capas densas de carburo o nitruro unidas metalúrgicamente en la superficie del sustrato. Los recubrimientos producidos por TRD tienen espesores estimados de 5 a 15 μm y tienen aplicaciones similares a los recubrimientos producidos por deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD) [52].

En el proceso de TRD, los recubrimientos duros de carburos, nitruros o carbonitruros se pueden aplicar a los aceros por medio de baño de sales[17], [53], [54]. El método TRD utiliza bórax fundido con adiciones de elementos formadores de carburos (CFEs), tales como vanadio, niobio, titanio o cromo, que se combinan con el carbono del sustrato de acero para producir capas de carburo. El proceso requiere de temperaturas relativamente altas entre 1073 K a 1523 K, ya que depende de la difusión del carbono, para obtener tasas de recubrimiento adecuadas. Los espesores de capa de los recubrimientos oscilan entre 4 y 7 μm en tiempos de inmersión de 10 min a 8 h dependiendo del tipo de acero y la temperatura del baño de sales. Al finalizar el proceso, los aceros recubiertos pueden ser sometidos a un proceso de revenido con el fin mejorar las propiedades del acero recubierto. Previo al proceso de TRD los sustratos son precalentados con el fin de minimizar la distorsión y reducir el tiempo del tratamiento. Durante el proceso de TRD la temperatura del baño de sales debe corresponder a la temperatura de austenización particular de cada acero con el fin de que el acero quede templado directamente después del recubrimiento. Finalmente, el acero recubierto es enfriado en aire, salmuera o aceite para endurecer el sustrato. La figura 1.1 muestra un esquema de un ciclo típico de TRD, los aceros que tienen temperaturas de austenización superiores a los 1323 K pueden ser calentados pos-TRD en vacío, gas o en baño protector para lograr la máxima dureza del sustrato de acero[52].

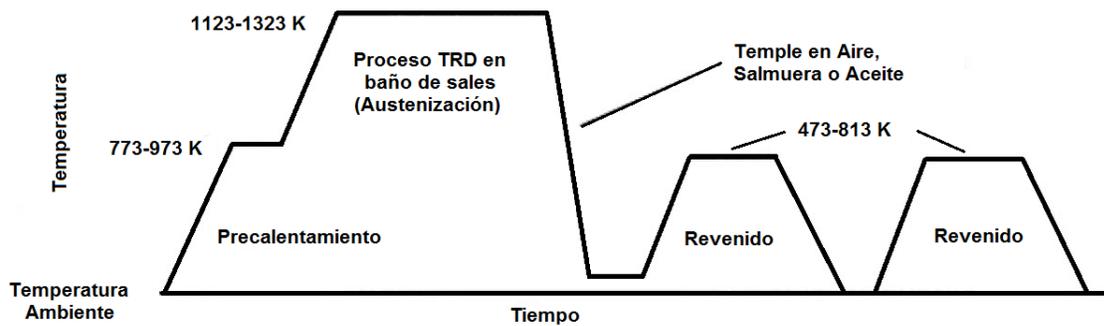


Figura 1-1: Esquema de un ciclo típico de TRD[52].

El carbono o nitrógeno (previo a un proceso de nitruración) en el sustrato a temperaturas adecuadamente elevadas se combina químicamente con los CFEs o NFEs presentes en el medio, debido a las bajas energías libres de formación de carburo/nitruro. Los CFEs se disuelven en bórax a partir de polvos de ferro aleaciones (Fe-M) para combinarse con los átomos de carbono suministrados sucesivamente desde el acero a través de una reacción y de esta manera producir una capa de carburo en la superficie.

Los CFEs/NFEs deben estar en un estado activo para poder combinarse con el carbono y el nitrógeno. Generalmente estos reactivos están contenidos en polvo de ferroaleación o en óxidos, disueltos en sales fundidas de bórax con adiciones de agentes reductores como aluminio a fin de reducir la formación de boruros. Por otra parte, la mayoría de los materiales que contienen carbono como aceros, hierro fundido, aleaciones de cobalto, carburos cementados, entre otros se pueden usar como sustratos para el recubrimiento de carburo, para materiales con poco contenido de carbono se pueden usar después de un proceso de carburización. La composición y las propiedades de los recubrimientos son casi independientes de los materiales de sustrato ya que se necesita mínimo de un 3% de carbono en el sustrato para que el proceso de TRD se pueda dar. Por lo tanto, se recomienda usar materiales de bajo costo y fácilmente mecanizables[55], [56].

El número de átomos de carbono que pueda suministrar el sustrato al recubrimiento por difusión, o nitrógeno, previamente realizado un proceso de nitruración, determina la tasa de crecimiento del recubrimiento. Adicionalmente se debe tener en cuenta la cantidad mínima necesaria de CFE/NFE para combinarse con el suministro de carbono/nitrógeno del sustrato. Por ejemplo, la cantidad crítica de CFE para la formación de VC es de 10% en peso de Fe-V ó 20% en peso de V_2O_5 y 5% en peso del agente reductor.

En la mayoría de los tratamientos por difusión el efecto de la temperatura y el tiempo en el espesor del recubrimiento (d) se expresa por la siguiente ecuación (1.1):

$$\frac{d^2}{t} = K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.1)$$

donde d es el espesor del recubrimiento (cm), t es el tiempo (s), K es la constante de velocidad de crecimiento (cm^2/s), K_0 es el término constante de K (cm^2/s), Q es la energía de activación (167,47 – 209,34 KJ/mol), T es la temperatura absoluta (K), y R es la constante de los gases (8,314 J/mol K)[14], [24].

La relación entre el espesor y el tiempo de inmersión en el baño de sales para la formación de carburo de vanadio (VC) con temperaturas de 1273 K y 1193K sobre acero AISI H13, se muestra en la figura 1-2.

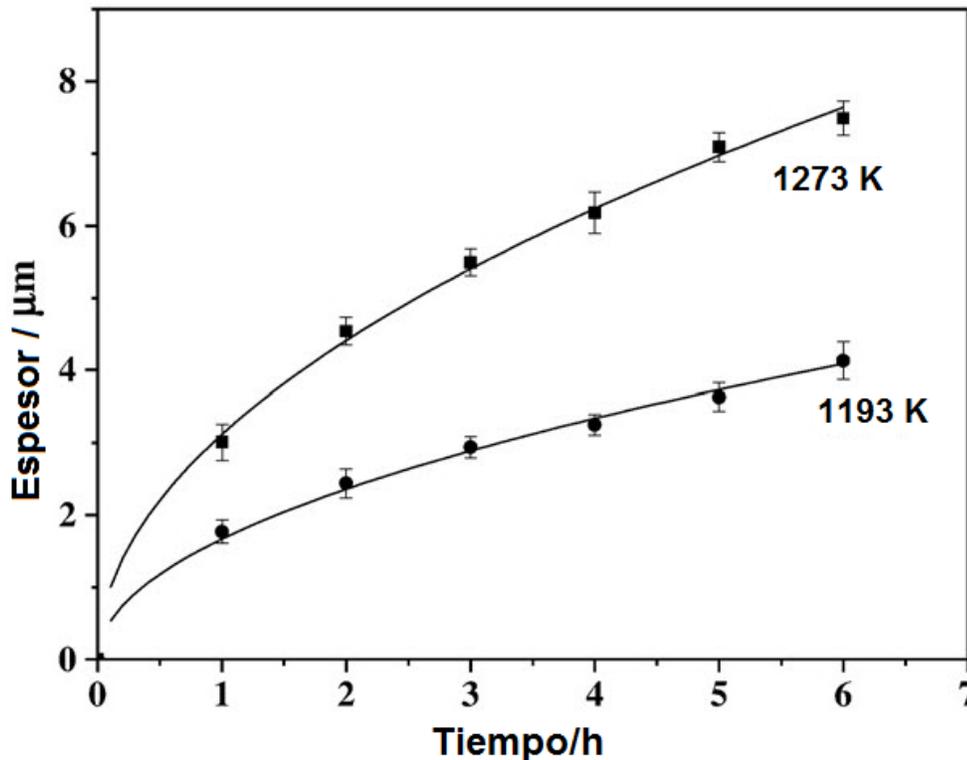


Figura 1-2: Relación entre espesor y tiempo de tratamiento[38].

Generalmente la temperatura recomendada para el tratamiento es la temperatura de austenización del acero a usar, en el caso del acero AISI D2 y AISI H13 se estima en 1293 K para ambos aceros. Por otro lado, hay que tener en cuenta también que el contenido de carbono influye en la tasa de crecimiento del recubrimiento ya que a mayor cantidad de carbono del sustrato existe una mayor posibilidad de que más átomos de carbono se

difundan y formen la capa de carburo, como se muestra en los estudios realizados por Oliveira para recubrimientos de carburo de niobio sobre acero AISI H13 y AISI D2 con espesores de 9 y 18 μm , respectivamente, para contenidos de carbono de 0,39 y 1,55% respectivamente[35].

1.3 Comportamiento Mecánico y Electroquímico

1.3.1 Desgaste por Erosión

El desgaste erosivo o también conocido como erosión por partículas sólidas (SPE), es la pérdida de material que resulta del impacto repetido de pequeñas partículas sólidas que viajan en un fluido contenedor. Por lo general es un problema de gran importancia en muchos sistemas de ingeniería como turbinas, tuberías y válvulas por las que pasa el material particulado, salvo en algunas ocasiones que es un fenómeno útil como en “*sandblasting*” y corte por chorro de agua abrasivo[6], [32], [57].

Se han desarrollado varias alternativas para disminuir las altas tasas de erosión a través de cambios en el diseño de componentes mecánicos, selección de materiales, aplicación de tratamientos térmicos y recubrimientos duros, sin embargo sigue siendo uno de los problemas de desgaste que genera mayores costos de mantenimiento y reparación.[6]

La erosión por partículas sólidas se manifiesta usualmente con adelgazamiento de los componentes, la aparición de cavidades macroscópicas, superficie rugosa, surcamiento direccional característico de la abrasión y en algunos casos la formación de patrones de ondulación.

El desgaste erosivo puede ocurrir en un medio gaseoso o líquido que contiene partículas sólidas. En ambos casos las partículas pueden ser aceleradas o desaceleradas y sus direcciones de movimiento pueden ser cambiados por el fluido. Esto es más significativo en medios líquidos.

El término erosión con frecuencia es usado en situaciones que pueden ser mejor clasificadas como abrasión. La abrasión resulta del deslizamiento de partículas abrasivas a través de una superficie bajo la acción de una fuerza externa, mientras que la erosión es debida al impacto de una serie de partículas y el rebote en una superficie, ver figura 1-3. La diferencia más clara radica en la fuerza ejercida por las partículas, en la erosión esta

fuerza es debida a su desaceleración mientras que en la abrasión se aplica externamente y aproximadamente constante[6].

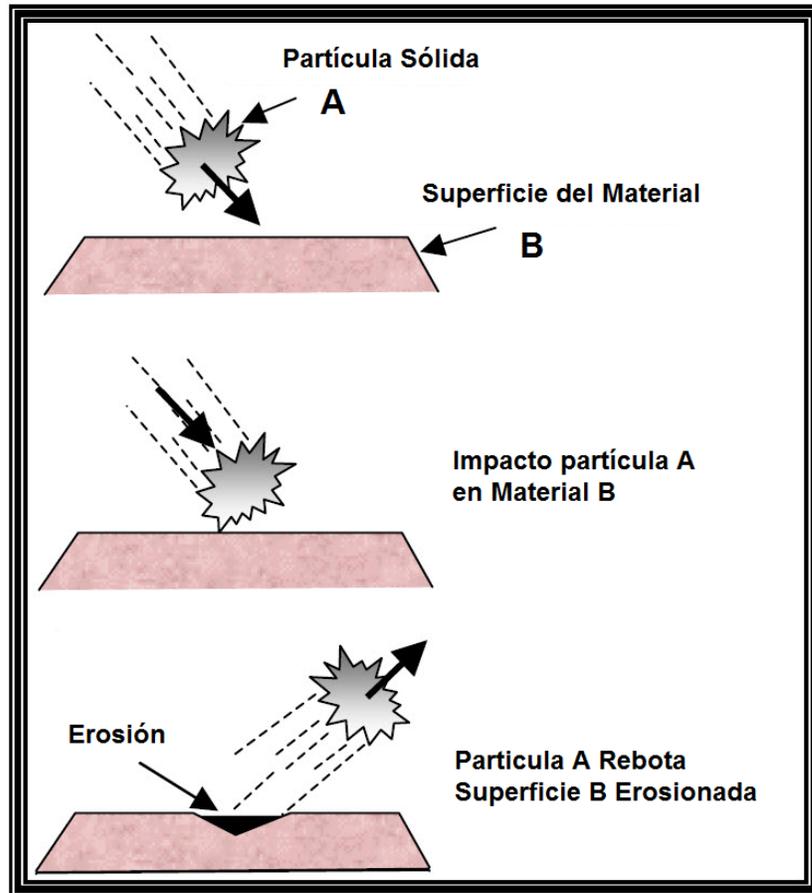


Figura 1-3: Esquema de Desgaste erosivo[58].

Hay que aclarar que existen diferentes categorías principales de desgaste y en cada una de ellas hay diversos mecanismos de desgaste como se muestra en la figura (1.4) [32], [58].

Las variables que afectan la erosión pura se pueden clasificar en tres tipos según Finnie: variables de impacto que describen el flujo de la partícula, variables de la partícula y variables de materiales. Las variables principales de impacto son la velocidad de la

partícula ϑ , ángulo de incidencia α , y flujo (concentración de partículas). A es definido como el ángulo entre la dirección de la partícula incidente y la superficie del material.

Los materiales se han clasificado generalmente como dúctiles o frágiles basados en la dependencia de su velocidad de erosión sobre el ángulo de incidencia α . Los materiales dúctiles, como los metales puros, tienen una velocidad de erosión E máxima a bajos ángulos de incidencia (típicamente 15° a 30°), mientras que los materiales frágiles, como los cerámicos, la velocidad máxima se presenta cerca a 90° . La figura 1-5 muestra estos dos extremos clásicos, entre los cuales existe una gran variedad de curvas intermedias.



Figura 1-4: Diagrama de Flujo de varios mecanismos de desgaste.

La velocidad de erosión E , está dada en términos de masa o volumen de material removido por unidad de masa de material erosivo, normalmente se prefiere en términos de volumen ya que proporciona la posibilidad de comparar la pérdida de espesor en materiales con diferente densidad, se asume de manera implícita que las dimensiones de la zona erosionada y la concentración de partículas no son representativos, siendo una buena aproximación para flujos diluidos. Los materiales metálicos y cerámicos difieren en la dependencia de la velocidad de erosión E como se mencionó anteriormente, y también en su respuesta a la velocidad, forma y tamaño de partículas. La velocidad de erosión E

generalmente muestra una dependencia con la velocidad en una ley de potencias de la forma, ver ecuación (1.2):

$$E = kv^n \quad (1.2)$$

Donde K es una constante y n es un exponente de la velocidad que depende del material y de las condiciones de erosión. El valor de n usualmente está en el rango de 2 a 2,5 para metales y de 2,5 a 3 para cerámicos, aunque existen reportes fuera de estos rangos.

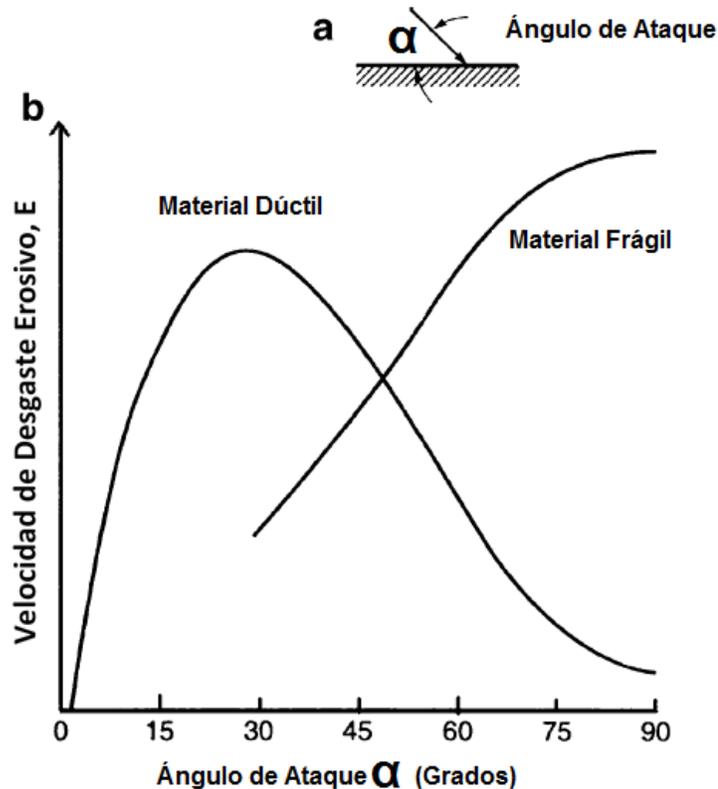


Figura 1-5: Velocidad de Desgaste Erosivo en función del ángulo de ataque para materiales dúctiles y frágiles. Adaptado de [6], [31], [32], [59].

Para materiales dúctiles la remoción de material implica un considerable flujo plástico, mientras que para materiales frágiles la fractura es la principal causa, al menos para ángulos de incidencia mayores. La teoría predice que E debería ser inversamente proporcional a la dureza de los metales, mientras que para los cerámicos debería ser

mucho menor esa dependencia sobre la dureza y si de mayor importancia sobre la tenacidad a la fractura. Con respecto al tamaño de la partícula la teoría ha predicho que no hay efecto significativo para los metales, aunque se observa a menudo que E aumenta considerablemente con el tamaño de la partícula por lo menos hasta aproximadamente 100 μm . Para los cerámicos se ha determinado un exponente para el tamaño de la partícula [6], [32].

1.3.2 Desgaste por Corrosión

El desgaste por corrosión es la degradación del material en la que se involucra mecanismos de desgaste y corrosión. La corrosión puede ocurrir en ausencia de desgaste mecánico, sin embargo lo contrario raras veces ocurre.

- **Polarización potenciodinámica.**

El sistema de un proceso de corrosión electroquímica se compone de dos zonas fundamentales: una zona anódica y otra zona catódica. En la zona anódica el material (metal) se oxida y libera electrones a la solución (electrolito), en forma de iones con carga positiva. En la región catódica los elementos que están en la solución se reducen al alcanzar los electrones cedidos por el material, de esta manera se genera una corriente eléctrica.

Para el caso específico del acero pueden suceder dos tipos de reacciones de óxido/reducción dependiendo del electrolito en el que este inmersa la muestra. Así:



La ecuación 1.3 normalmente es usada en medios ácidos, la ecuación 1.4 es aplicable para medios aireados.

La ecuación de Buttlar-Volmer (1.5) relaciona la corriente con el sobrepotencial aplicado:

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha) n' F}{RT} \eta} \right] \quad (1.5)$$

donde α es una constante que se determina experimentalmente, n y n' representan el número de electrones en el proceso anódico y catódico respectivamente, F es la constante de Faraday (96500C/mol), R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y η es el sobre-potencial aplicado para lograr la polarización.

La figura 1.6 muestra el diagrama hipotético de la polarización anódica y catódica en donde se puede encontrar los valores de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), los parámetros encontrados en las curvas de polarización permiten hacer uso de la ecuación de Stern-Geary (1.6)

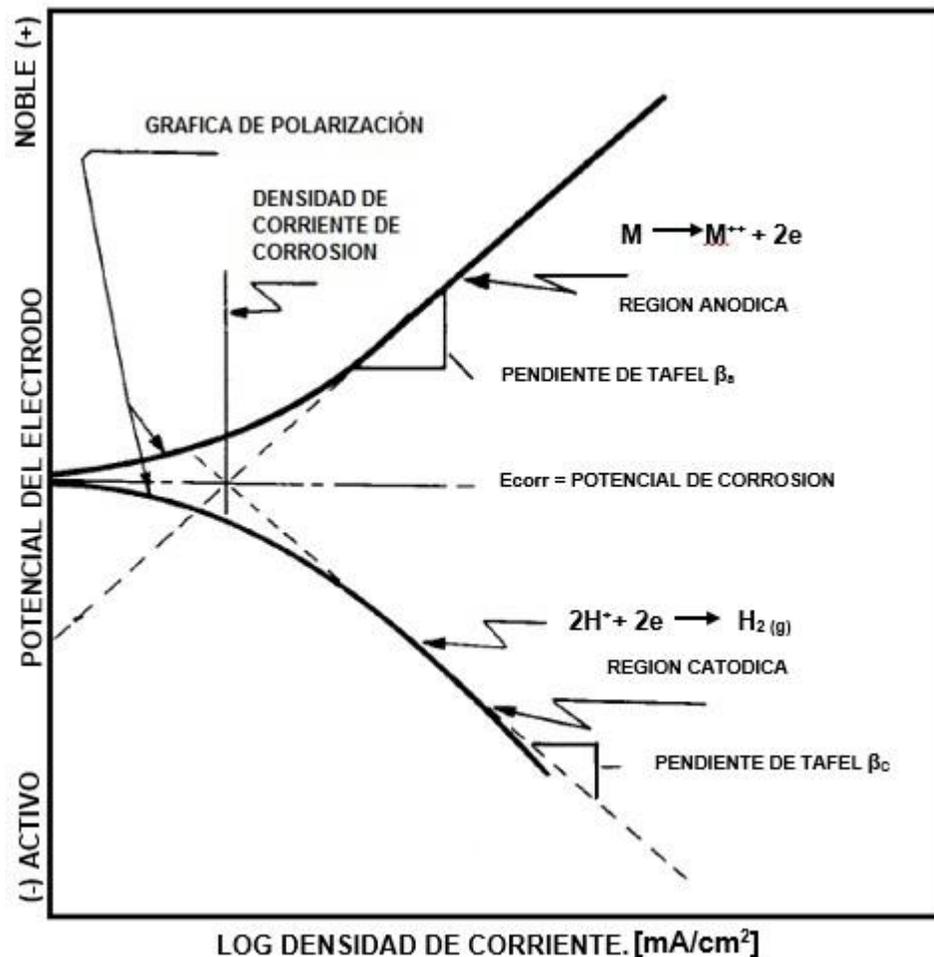


Figura 1-6: Diagrama hipotético de la polarización anódica y catódica.

A partir de la ecuación de Stern-Geary (1.6) es posible determinar la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpy), por medio de las pendientes de Tafel β_a y β_c y la resistencia a la polarización R_p aplicando un sobre-

potencial, respecto al potencial de equilibrio, lo suficientemente pequeño (+-20mV) para no alterar el sistema pero suficiente para conocer el comportamiento frente a las reacciones de oxidación y reducción [60]–[63].

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{2.303 (\beta_c + \beta_a) R_p} \quad (1.6)$$

1.3.3 Desgaste por Erosión-Corrosión (E/C)

Erosión-corrosión se refiere a la interacción simultánea y sinérgica entre partículas erosivas y la corrosión, este fenómeno es conocido por causar fallas prematuras en los equipos usados en aplicaciones de ingeniería. En otras palabras los efectos combinados de erosión y corrosión pueden resultar en pérdidas de material mucho más altas que la suma de los efectos de cada proceso por separado, lo cual indica un sinergismo entre estos dos procesos. Aunque la corrosión pueda ocurrir en ausencia de desgaste mecánico, lo contrario es poco probable. La corrosión acompaña el proceso de desgaste en cierta medida en todos los entornos excepto en el vacío y en atmósferas inertes [2], [6], [30].

La norma ASTM G119 provee una guía para el cálculo del sinergismo entre procesos de corrosión y erosión en materiales metálicos. La ecuación 1.7 relaciona el componente del efecto sinérgico (S) con la pérdida total del material (T), así:

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (1.7)$$

donde T es la pérdida total de material, W_0 representa la velocidad de desgaste en ausencia de corrosión, C_0 es velocidad de corrosión electroquímica en ausencia de desgaste mecánico y S es el componente sinérgico de la interacción entre la corrosión y el desgaste, que puede ser subdividido entre ΔC_w , cambio de la velocidad de corrosión electroquímica debido al desgaste y ΔW_c , el cambio en el desgaste mecánico debido a la corrosión, ver ecuación 1.8 [2], [30], [31], [64].

$$T = W_0 + C_0 + \Delta C_w + \Delta W_c \quad (1.8)$$

El estado de esfuerzos compresivo generado por la deformación plástica está relacionado a un ΔC_w negativo. Este estado de compresión influye en el comportamiento electroquímico de la superficie provocando una menor tasa de disolución [31], [49].

El sinergismo negativo o antagonismo se produce cuando los productos de corrosión durante el proceso proporcionan una mejor protección que la superficie inicial, por ejemplo, la formación de capas de óxido durante el desgaste deslizante. El “efecto aditivo” se refiere al cambio en la velocidad de corrosión debido al desgaste ΔC_w y se puede añadir a la tasa de desgaste en ausencia de corrosión W_0 , para generar el cambio de peso global [2], [30], [31], [64].

1.4 Técnicas de caracterización superficial

1.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos X (XRD) proporciona información sobre la estructura cristalina en un material de carácter cristalino como las fases presentes, además permite determinar los esfuerzos de tensión o compresión que existan, el tamaño del cristalito, el parámetro de red y la distancia interplanar, a través del análisis de los espectros de difracción.

Básicamente sobre la muestra se hace incidir un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda definida. Estos rayos son difractados a diferentes ángulos y son detectados por medio de un sensor que registra su intensidad, como se puede ver en la figura 1.7. Esto solo es posible para aquellos rayos que cumplan con la ley de Bragg expresada en la siguiente ecuación.

$$n\lambda = 2(d_{hkl})\text{sen } \theta \quad (1.9)$$

donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, θ es al ángulo de incidencia y λ la longitud de onda del haz incidente.

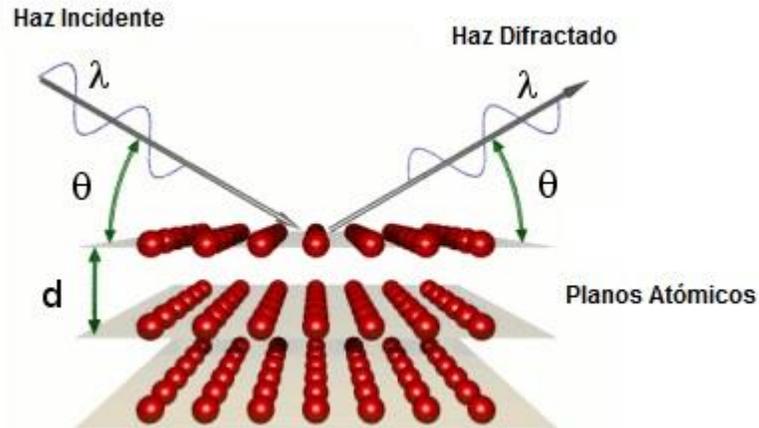


Figura 1-7: Relación Difracción de Rayos X y la ley de Bragg.

Así mismo, la distancia entre planos del sistema cúbico está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (1.10)$$

Ahora bien, es posible determinar el parámetro de red, relacionando las ecuaciones (1.9) y (1.10) para obtener la ecuación (1.11).

$$a = \frac{n\lambda \cdot \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (1.11)$$

Aplicando la función de Nelson Riley (NRF) a los patrones de difracción frente a los parámetros de red encontrados en la ecuación (1.11) se logra la determinación precisa de las dimensiones del retículo cristalino, a través de la intersección del eje con el ajuste lineal de la función de Nelson Riley, la cual se muestra en la ecuación 1.12.

$$FNR = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\operatorname{sen} \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1.12)$$

El corrimiento de los picos de difracción de un material cristalino revela la existencia de macro tensiones en la red cristalina por expansión o compresión térmica de la misma, de manera un corrimiento a la derecha de la posición natural indica estrés expansivo o por el contrario un corrimiento hacia la izquierda devela un estrés compresivo. Las micro tensiones en el material asociadas a defectos y discontinuidades como borde de grano, dislocaciones o fallas por apilamiento se muestran en la variación del ensanchamiento de los picos de difracción [65].

A partir del método de Williamson-Hall con la ecuación de Debye Scherrer permite, a través del ensanchamiento de los picos y su posición, relacionar el tamaño de cristalito y las microdeformaciones, como muestra la ecuación (1.13) [66], [67]

$$\beta_t^2 = (\beta_c)^2 + (\beta_m)^2 + C^2 \quad (1.13)$$

donde β_t^2 es el ensanchamiento total, β_c representa el ensanchamiento debido al tamaño del cristalito, β_m es la contribución de las microdeformaciones y C es el ensanchamiento debido al error instrumental equivalente a 0,035. Esta ecuación se puede reescribir como:

$$\beta_t^2 = \left(\frac{0.9\lambda}{D(\cos\theta)} \right)^2 + (4\varepsilon * \tan\theta)^2 + C^2 \quad (1.14)$$

donde D representa el tamaño de cristalito y ε las microdeformaciones del material, λ la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de Bragg [14], [26], [65], [67], [68].

El ajuste Pseudo-Voigt realizado a los espectros se muestra en la figura 1.8. El cual a través del método de Williamson-Hall permite hallar los valores para D y ε [67], [69].

La ecuación 1.14 fue modificada con el fin hacer uso de ella en el software Origin Pro 9.0 como se muestra en la ecuación (1.15)

$$y = \left(\frac{A}{\cos(x)} \right)^2 + (B * \tan(x))^2 + C \quad (1.15)$$

donde,

$$A = \frac{0.9\lambda}{D} \quad (1.15a)$$

$$B = 4\varepsilon \quad (1.15b)$$

$$y = \beta_t^2 \quad (1.15c)$$

De esta manera el ajuste en el software nos arroja el valor de A y B y a partir de la ecuación (1.15a) y ecuación (1.15b), con los cuales podemos determinar el valor de D y ε .

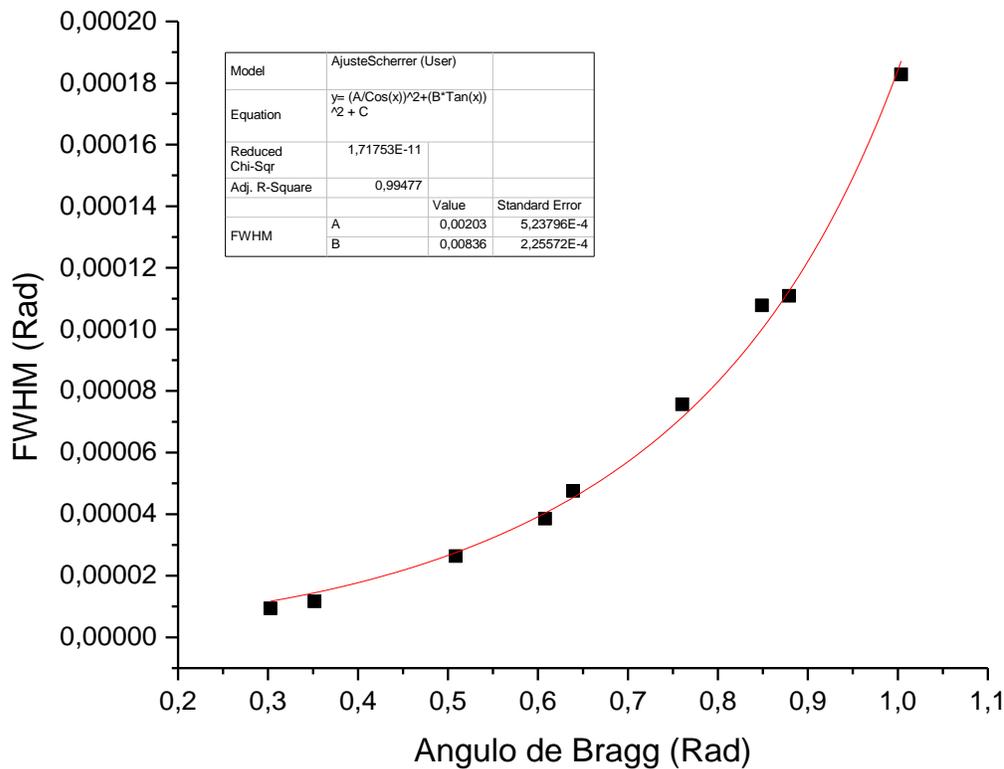


Figura 1-8: Ajuste Pseudo-Voigt para la determinación de la microdeformación estructural y el tamaño de cristalito del CNb sobre acero AISI D2.

1.4.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La técnica depende de la emisión característica de radiación X secundaria (o fluorescente) del material que ha sido excitado al ser bombardeado por un haz de rayos x de alta energía identificando y caracterizando líneas fluorescentes únicas de cada elemento de la tabla periódica. Esta técnica de emisión se aplica para determinar la composición elemental de los materiales de una manera rápida y no destructiva. En una película delgada puede detectar cantidades totales de unas pocas décimas de un microgramo, sin embargo no logra detectar elementos livianos como H, C, Li, Be, B, N, O ni los transuránicos [70], [71].

1.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Aprovechando la emisión de electrones secundarios y electrones retrodispersados esta técnica construye imágenes de la muestra analizada cuando sobre esta se hace incidir un haz de electrones de alta energía, la señal emitida es captada por un detector según lo que se desea determinar. La figura 1.9 muestra la interacción del haz de alta energía con la materia.

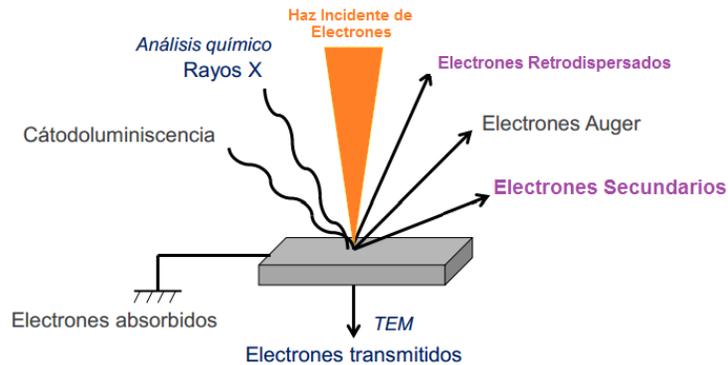


Figura 1-9: Interacción del Haz de electrones con la materia.

Esta técnica realiza un estudio topográfico superficial de la muestra. En general el equipo está compuesto por un cañón de electrones que emite un haz con alta energía entre 20 y 30 KeV con un diámetro efectivo entre $0,1\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$, lentes electromagnéticas para lograr el aumento de la imagen reduciendo el haz, un lente objetivo para enfocar el haz sobre la superficie y un sistema de barrido que permite la construcción de la imagen en 3D, además poseen detectores de electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones Auger y rayos X, todo lo anterior concentrado en una cámara de alto vacío, como se puede ver en la figura 1-10.

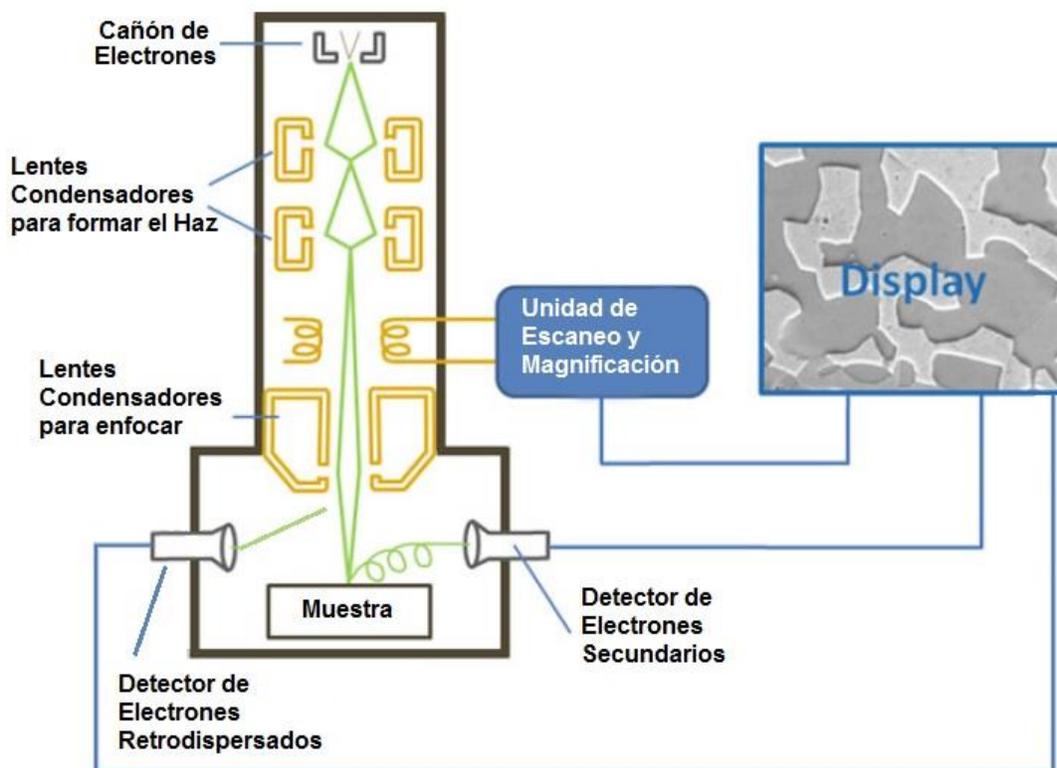


Figura 1-10: Esquema del funcionamiento principal de SEM, adaptado de [72].

1.4.4 Microscopia de escaneo Láser Confocal (CLSM)

El principio fundamental de la microscopia laser confocal es formar imágenes usando la luz de un plano focal discreto. La fuente de luz puntual escanea toda la superficie de la muestra para formar la imagen completa. La luz reflejada de cada posición sobre la superficie es dirigida a un fotomultiplicador a través de un pequeño agujero (o “pinhole”). El detector del “pinhole” está configurado de tal manera que solo la luz del plano focal discreto es detectada y toda luz fuera del plano focal es descartada, como se muestra en la figura 1.11. La profundidad óptica producida de esta manera está en función del diámetro de “pinhole” y la longitud de onda de la luz incidente. El objetivo puede ser desplazado de manera vertical (eje z) para de esta manera producir imágenes por secciones a partir de planos focales espaciados regularmente. Esta serie de imágenes representan un volumen del material que determina una distribución en 3D de intensidades. Los ejes X y Y se

pueden manipular para crear una colección completa de imágenes creando visualizaciones 3D de la muestra o crear mapas topográficos completos [73]–[76].

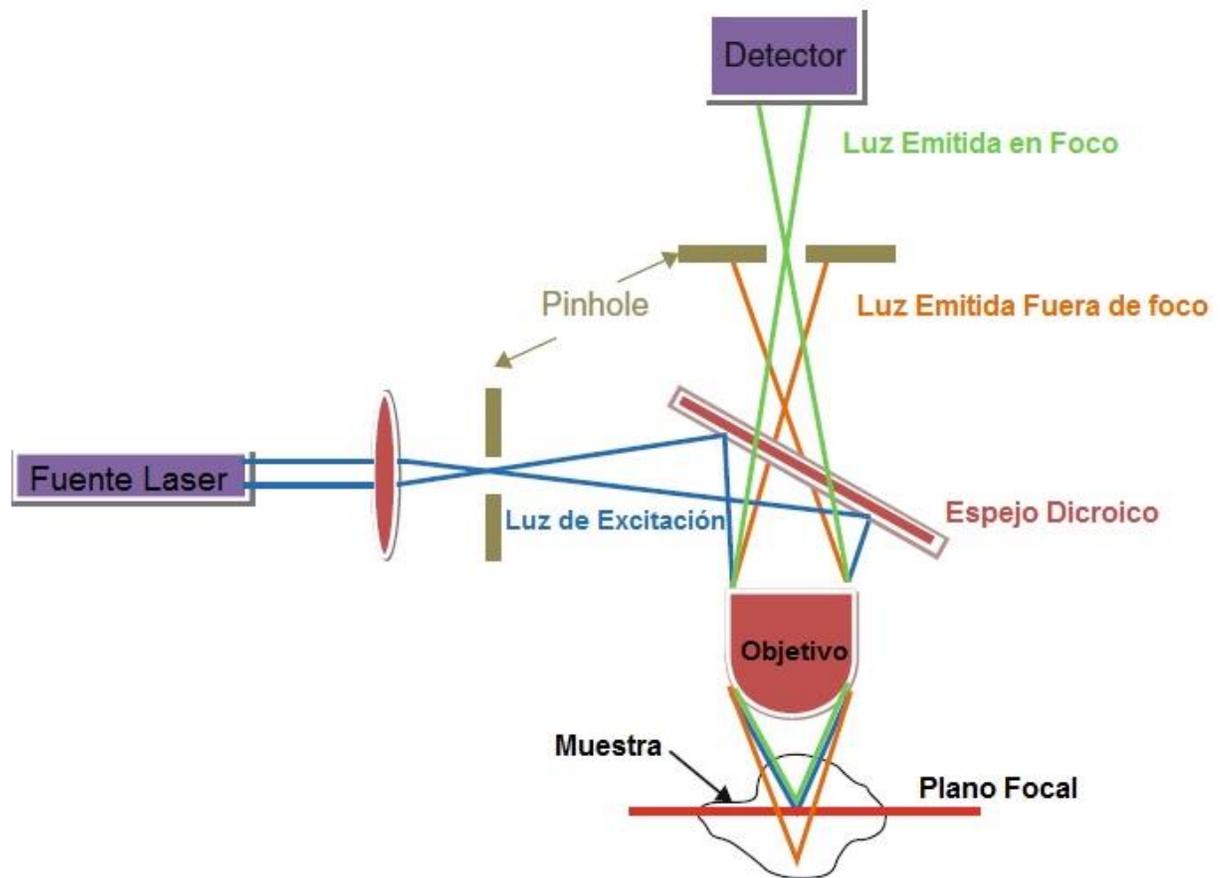


Figura 1-11: Diagrama esquemático de microscopio de escaneo Láser Confocal, adaptado de [73].

2. Desarrollo Experimental

La parte experimental se desarrolló siguiendo un cronograma definido para alcanzar los objetivos propuestos y de las cuales se hablará a continuación.

2.1 Materiales

Para la producción de los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ a través de la técnica TRD, se utilizaron como sustrato aceros para herramientas AISI D2 y AISI H13, empleados para trabajo en frío y trabajo en caliente, respectivamente. Las muestras se cortaron en forma cilíndrica con 15,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor a las que se les realizó un orificio en un extremo de 2 mm de diámetro para ser suspendidas por medio de un cable de acero inoxidable. (Ver figura 2.1). La superficie de las muestras fue preparada usando papel lija de 220, 320, 400 y 600, de manera sucesiva, finalmente se procedió a limpiar las muestras con acetona y alcohol isopropílico por medio de ultrasonido durante 5 minutos en cada solución.

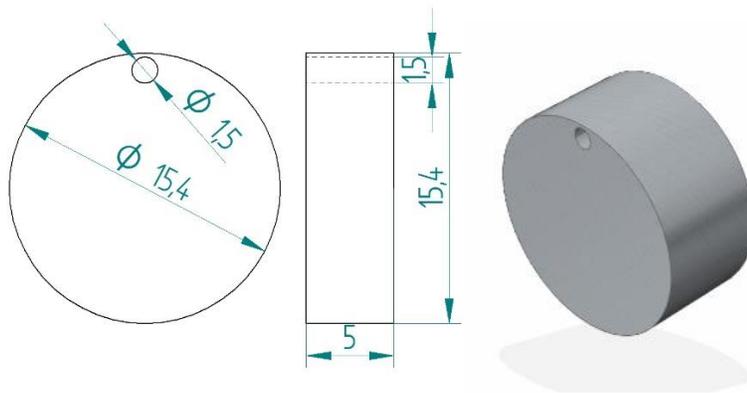


Figura 2-1: Esquema Geometría de las muestras.

2.1.1 Acero AISI D2

Es un acero al 12% en cromo aleado con vanadio y molibdeno de alta resistencia al desgaste y alta templabilidad usando el aire como medio de enfriamiento, que le da una menor deformación durante el tratamiento térmico y alta tenacidad. Utilizado en cortes de alto rendimiento donde se requiere gran resistencia al desgaste abrasivo como matrices, punzones de corte y cizallas hasta 6 mm de espesor, así mismo en cuchillas para plástico, cuchillas circulares, en rodillos de laminación, peines de roscas y cilindros de laminar en frío, también en dispositivos para moldes de inyección de plásticos que requieren gran resistencia al desgaste.

La composición química típica del acero AISI D2 y la temperatura de austenización se muestra en la tabla 2.1.

Acero	Composición Química (WT. %)						Temperatura De Austenización (K)
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	
D2	1,55	0,30	0,35	12,00	0,75	0,90	1293-1323

Tabla 2-1 Composición química del acero AISI D2 y su temperatura de austenización.

Se realizaron análisis de composición química mediante espectroscopía de emisión atómica UV-VIS, en un espectrómetro de chispa, realizándose las quemas en la sección transversal del sustrato, el resultado es el promedio de tres quemas y se muestra en la tabla 2-2.

Promedio % wt.	Fe	84,080	Al	0,008	C	1,344	Mn	0,552	P	0,008
	S	<0,001	Si	0,368	Cu	0,086	Ni	0,288	Cr	11,675
	Mo	0,682	V	0,825	W	0,037	Co	0,032	Sn	>0,012

Tabla 2-2 Análisis químico para el acero AISI D2.

La muestra analizada corresponde a un acero al cromo aleado con vanadio y molibdeno del tipo D2 “modificado” que para efectos de nuestra investigación será nombrado como acero AISI D2.

El recocido para este acero se realiza entre los 1103 y 1133 K, luego se enfría lentamente de manera controlada hasta aproximadamente los 923K, finalmente se enfría libremente al aire para obtener una dureza máxima de 250 HB.

2.1.2 Acero AISI H13

Acero aleado al Cromo Molibdeno con 1% de Vanadio con buena resistencia y tenacidad en caliente, adicionalmente a altas temperaturas conserva las propiedades mecánicas, ideal en la fabricación de herramientas de trabajo en caliente que son sometidas a altos esfuerzos de tipo térmico que provocan la aparición de grietas en la superficie del material. Posee una estructura de recocido extremadamente homogénea, alta conductividad térmica, resistencia al ablandamiento por temperatura y resistencia mecánica en caliente. Estas propiedades son útiles a la hora de trabajar en operaciones de forja, inyección de metales livianos(Al,Cu), en la fabricación de matrices para forja con martillo y prensa, suplementos de estampa, troqueles de forjado de trabajo pesado, herramientas sometidas a esfuerzos elevados para extrusión de aleaciones de cobre (matrices de prensado, herramientas de puente, mandriles de prensar) contenedores para metales pesados, cabezales de extrusión y fabricación de cuchillas para corte en caliente del sector siderúrgico. Además, utilizado en matrices de estampación, embutido, moldes e insertos, boquillas, y machos.

La composición química típica del acero AISI H13 y la temperatura de austenización se muestra en la tabla 2.3.

Acero	Composición Química (wt. %)						Temperatura de Austenización (K)
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	
H13	0,4	1,0	0,4	5,3	1,4	1,0	1293-1323

Tabla 2-3 Composición química del acero AISI H13 y su temperatura de austenización.

Se realizaron análisis de composición química mediante espectroscopía de emisión atómica UV-VIS, en un espectrómetro de chispa, realizándose las quemas en la sección transversal del sustrato, el resultado es el promedio de tres quemas y se muestra en la tabla 2-4.

Promedio % wt.	Fe	89,911	Al	0,008	C	0,309	Mn	0,353	P	0,013
	S	<0,001	Si	1,090	Cu	0,084	Ni	0,305	Cr	5,591
	Mo	1,241	V	0,992	W	0,046	Co	0,048	Sn	0,009

Tabla 2-4 Análisis químico para el acero AISI H13.

La muestra analizada corresponde a un acero al cromo molibdeno con 1 % de vanadio del tipo H13 “modificado”, presenta un valor de 0,3% de carbono, menor al valor típico para este tipo de aceros que es de 0,4%. Por lo tanto y de ahora en adelante será el acero usado para la investigación y nombrado como acero AISI H13.

El recocido de este acero para el alivio de tensiones se realiza entre los 873 y 923K durante 2 horas y posterior enfriamiento al aire, inmediatamente se haya enfriado la pieza después del proceso de temple se recomienda realizar el revenido a altas temperaturas para evitar la precipitación de carburos en los límites de grano y posterior fragilización.

2.2 Depósito por tratamiento TRD

Para realizar el proceso de TRD se utilizó un horno eléctrico tipo mufla marca Abarephor con resistencias eléctricas de alambre kantel A-1 aisladas con placas refractarias y fibra cerámica microporosa, alcanzando una temperatura máxima de 1473K (1200°C). Para el precalentamiento de las muestras se utilizó un horno eléctrico tipo mufla marca Thermolyne Type 1300 equipado con un control digital de temperatura y aislamiento de fibra cerámica que permite alcanzar una temperatura máxima de 1373K (1100°C). Los hornos utilizados se muestran en **la figura 2-2**.

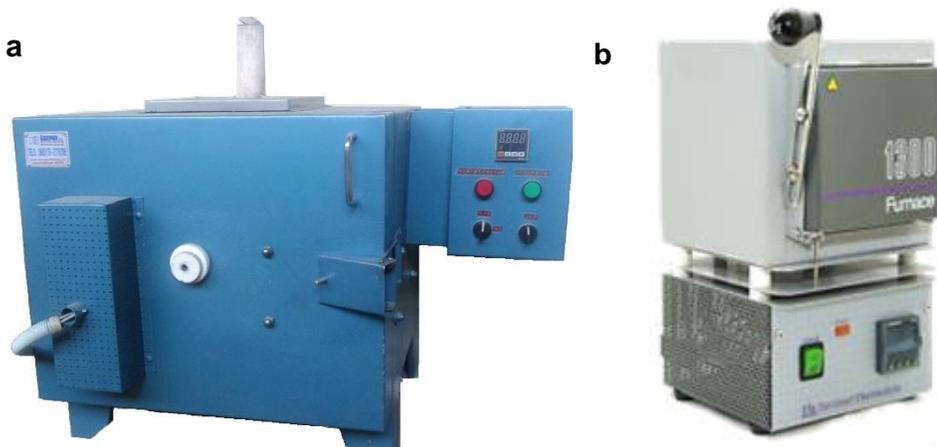


Figura 2-2: a) Horno tipo mufla usado para el proceso TRD b) horno tipo mufla usado para el precalentamiento de las muestras.

Los tratamientos de TRD se llevaron a cabo por medio de un baño de sales fundidas de bórax pentahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), elementos formadores de carburos (EFC's) como polvos de ferro-Niobio y ferro-Vanadio, y un agente reductor en este caso aluminio en polvo grado 2. Una vez preparadas las muestras se montan en un portamuestras de acero inoxidable 304 con un sistema de sujeción que las dispone de manera vertical como lo indica la **figura 2-3**.

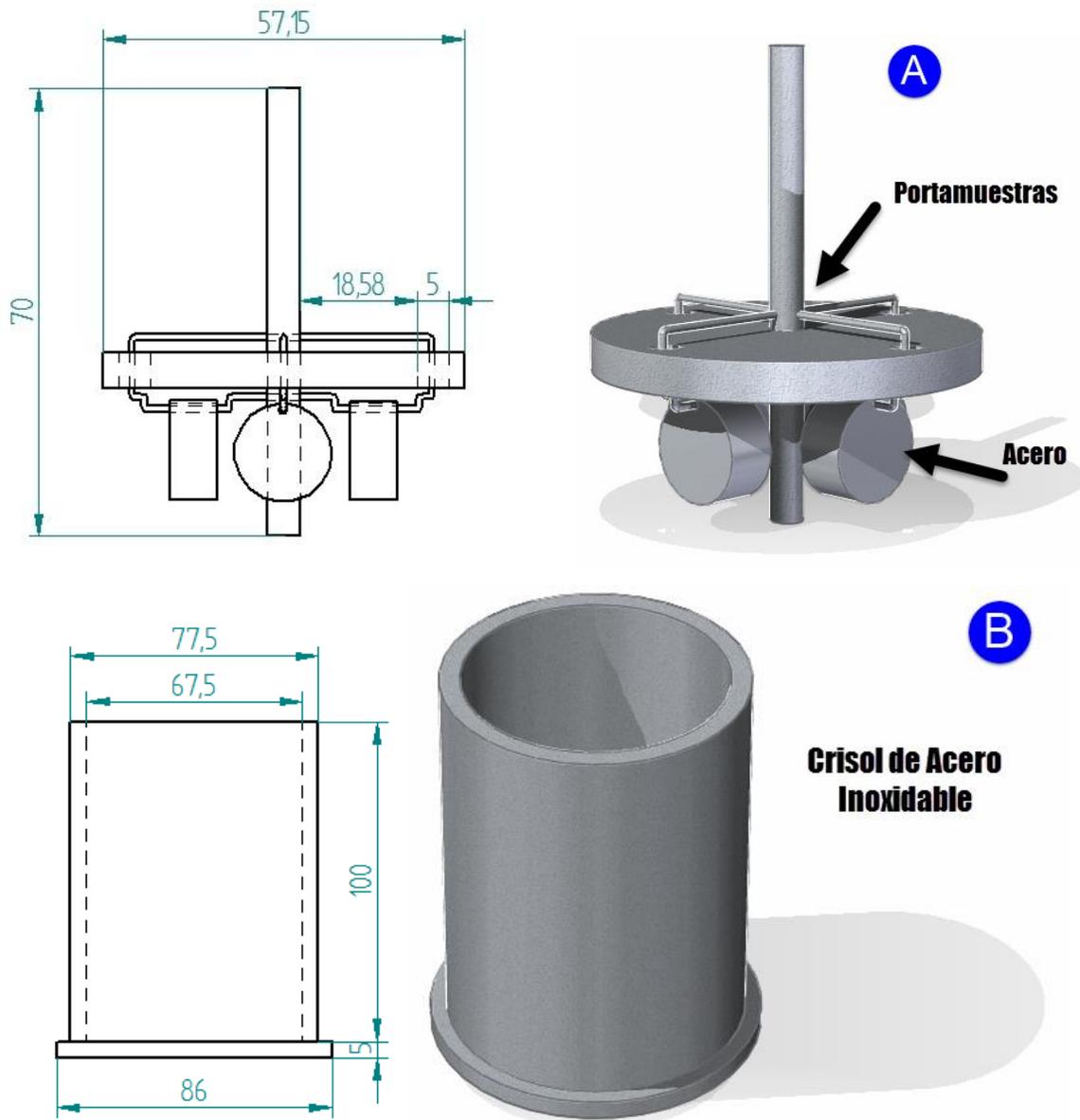


Figura 2-3: Esquema del a) portamuestras y b) crisol, todos de acero inoxidable.

Las muestras fueron precalentadas a una temperatura de 923K (650°C) durante 30 minutos con el fin de reducir el choque térmico en el tratamiento y para iniciar la difusión de los átomos de carbono a la superficie, paralelo a este proceso se calienta el horno hasta una temperatura de 1293K, parámetro óptimo para el tratamiento según Castillejo (2014), paso seguido se ingresa el crisol de acero inoxidable 304, cuando el crisol ha llegado a la temperatura del horno y están en equilibrio térmico se procede a verter el bórax junto con el aluminio para su respectiva fundición.

Una vez fundido el bórax y el aluminio se sumergen el portamuestras con las muestras a tratar, previamente calentadas a una temperatura de 923 K, en el interior del crisol con el baño de sales para finalmente adicionar, inmediatamente inmersas las muestras, la ferroaleación correspondiente buscando mezclar el contenido para tener una composición lo más homogénea posible y llevar a cabo el tratamiento TRD durante 4 horas.

La composición del baño de sales y los parámetros del proceso utilizado en cada uno de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros AISI D2 y AISI H13 se muestran en la tabla 2-5

Recubrimiento	Composición Química (wt. %)				Temperatura (K)	Tiempo (h)
	Fe-V	Fe-Nb	Al	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O		
VC	16	-	3	81	1293	4
NbC	-	16	3	81	1293	4
VNbC ₂	8	8	3	81	1293	4

Tabla 2-5 Composición química del baño de sales utilizado y los parámetros del proceso TRD.

Debido a que el bórax pentahidratado pierde su hidratación al superar los 406K, la masa total requerida para el baño fue de 117.22 g para un cálculo sobre el 100%, la masa total de la ferroaleación fue de 16g y la del aluminio en polvo grado 2 de 3g, teniendo en cuenta estos valores y con la salvedad que las muestras debían estar completamente inmersas en el baño se necesitó una masa total de bórax de 234.4 g, ferroaleación de 32g y aluminio de 6 g, que garantizaba este requisito.

Al finalizar las 4 horas de tratamiento las muestras son retiradas del crisol junto con el portamuestras e inmediatamente son sumergidas en salmuera sometidas a un proceso de temple para aumentar la dureza del sustrato ya recubierto, finalmente se limpian los residuos de bórax de las muestras a través de la inmersión de estas en agua a 373 K.

Un esquema de los pasos a seguir en el tratamiento TRD se muestra en la **figura 2-4**.

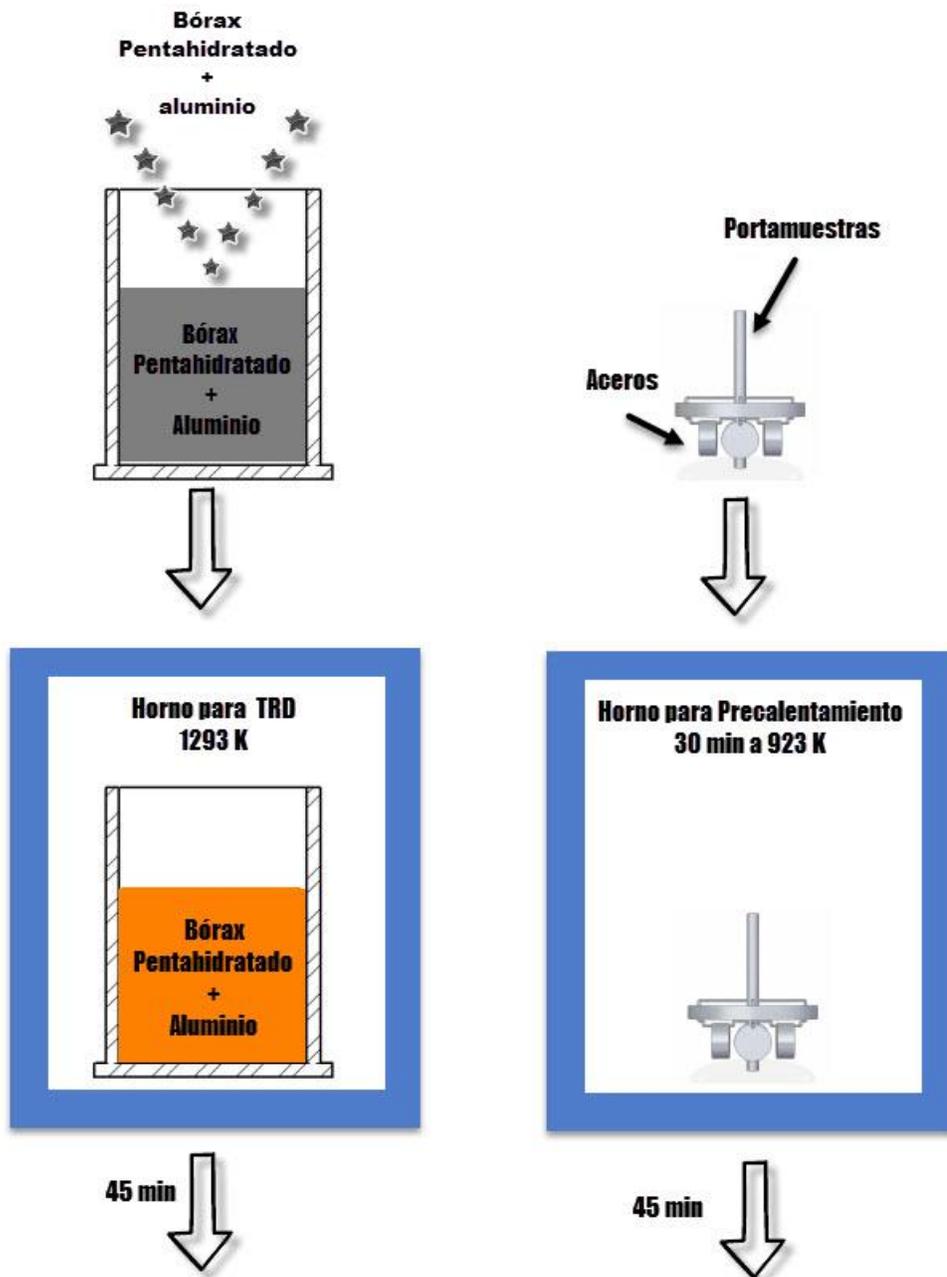
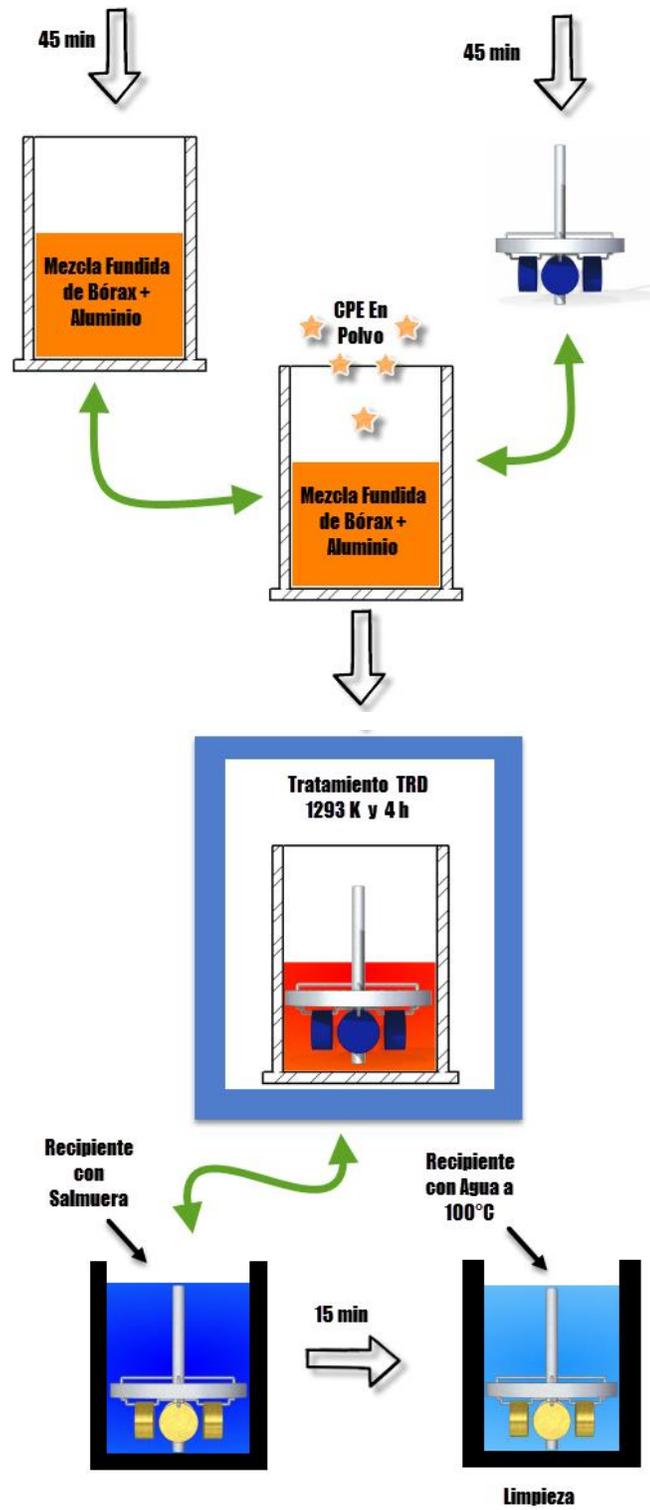


Figura 2-4: Esquema de la metodología a seguir para llevar a cabo el tratamiento por TRD.

Figura 2-4: (Continuación).



2.3 Caracterización de los recubrimientos.

2.3.1 Difracción de Rayos X. (DRX)

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se visualizaron las fases presentes, el tamaño de cristalito, y las microdeformaciones usando un difractómetro marca X-PertPro Panalytical en configuración Bragg-Brentano, radiación monocromática Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 45kV y 40 mA, en un rango de 30° a 120° con un paso de 0,02°. Los datos obtenidos fueron analizados por medio del software del equipo X'Pert HighScore Plus y el software OriginPro 9.0 [70], [77], [78].

2.3.2 Microscopia Óptica

Para determinar el espesor de capa de carburo se utilizó un microscopio óptico marca Leco 500, realizando una medición de sección transversal con un aumento de 1000X y 2000X. Igualmente se utilizó para observar las huellas posteriores al ensayo de erosión corrosión [79].

2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de la superficie por medio de microscopia electrónica fueron realizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 a una presión de alto vacío (3×10^{-7} Torr) y un voltaje de 30 kV, las mediciones se realizaron a 5000X, 10000X y 20000X.

Igualmente se usó, un equipo marca SEM VEGA3 SB – EASYPROBE, que cuenta con una microsonda EDX totalmente integrada, con la que se pudo realizar un análisis elemental cuantitativo por área y de manera puntual [80]–[82].

2.3.4 Fluorescencia de Rayos X

La composición química se realizó por medio de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca MagixPro PW – 2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, potencia máxima de 4 kW, con un equipo de SEM FEI QUANTA 200, con micro-sonda EDX que para medir la concentración de los elementos. [70], [71]

2.3.5 Microscopia de escaneo Láser Confocal (CLSM)

Se empleó un microscopio láser CONFOCAL marca Zeiss LSM 700 con una resolución máxima de 250 nm y longitud de onda 405 nm para observar los parámetros de rugosidad de la superficie de los recubrimientos y la huella ocasionada por el ensayo de erosión-corrosión en las capas [73]–[76].

2.3.6 Ensayos de Erosión Corrosión

Se empleó una celda de tres electrodos diseñada exclusivamente para el ensayo y acoplada a un potenciostato marca Gill-AC para la realización de las medidas electroquímicas. El electrodo de referencia (RE) de Calomel (SCE) junto al electrodo auxiliar de Grafito de alta pureza (AE) se ubicó en un recipiente de vidrio conectado al electrolito por medio de un puente salino (Capilar de Luggin) bloqueado en un extremo por papel filtro que funciona como membrana.

Las curvas potenciodinámicas se iniciaron inmediatamente después de que el potencial de circuito abierto (E_{oc}) estuviera estabilizado. El área de exposición de la muestra fue de 78.54 mm². El potencial inicial fue de -300mV y el potencial final de 300 mV vs SCE con una tasa de barrido de 23mV/min.

El análisis de las curvas potenciodinámicas para la determinación de los parámetros electroquímicos se realizó mediante el software ACM Analysis V4 propio del equipo.

Los ensayos de corrosión pura se realizaron en una solución al 3.5% de NaCl, para los ensayos de erosión pura se utilizó una solución de agua destilada y des ionizada con una concentración de partículas de arena SiO₂ de tamaño AFS 50/70 (0.300-0.212 μm) del 10% y para los ensayos de erosión-corrosión se utilizó una solución al 3.5% de NaCl con adición de las mismas partículas de sílice al 10% de concentración. En los ensayos de erosión pura se suministró un potencial de protección catódica de -1V para evitar la pérdida de masa asociada a la corrosión.

Con el fin de suministrar una solución homogénea a la muestra se utilizó un agitador mecánico de paletas para facilitar la suspensión de las partículas. Para cada ensayo se suministró arena nueva a fin de controlar el desgaste que sufren las partículas al ser sometidas al proceso de erosión [7], [83].

Los parámetros de ensayo fueron seleccionados después de realizar una prueba piloto para determinar el rango de operación de la bomba de la máquina utilizada. La velocidad de impacto fue de 9,5m/s y 11,5 m/s determinada por la variación de las rpm de la bomba, el ángulo de impacto fue de 90° y 30° respecto al flujo.

El portamuestras fue fabricado en acrílico con diseño de celda tipo Avesta para evitar la corrosión por resquicio. La muestra fue ubicada a 5 mm de la boquilla, la boquilla fue fabricada en ABS para que no interfiriera con las pruebas electroquímicas. Todas las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente 298-301K.

Las pérdidas de masa por erosión pura y erosión-corrosión fueron calculadas por gravimetría.

Los ensayos de desgaste por erosión y erosión-corrosión tuvieron una duración de 2h para obtener un valor de pérdida de masa en el rango de medición del equipo ($\pm 0,0001g$)

2.3.7 Diseño de la Celda para ensayos de Erosión-Corrosión

Tomando en cuenta trabajos previos [64], se realizó el diseño de la celda de ensayos de E/C por impacto de chorro con una capacidad de 2 litros de solución alimentada por una bomba peristáltica modelo 521F/REL 291 rpm 230/400V 50Hz 3ph 0,18kW IP55, marca Watson-Marlow. La boquilla tipo JET se fabricó en plástico acrilonitrilo butadieno estireno ("ABS" por sus siglas en inglés) para no interferir con las medidas electroquímicas y por su

alta resistencia al impacto, con un diámetro de salida de 2 mm proporcionando un chorro de 9,5 m/s y 11,5m/s a 165 rpm y 291 rpm respectivamente. Ver figura 2-5.

Para realizar los ensayos electroquímicos la celda estuvo acoplada a un potencióstato marca Gill AC. En los ensayos de solución con adición de partículas se empleó un agitador mecánico de paletas para facilitar la suspensión de partículas a fin de suministrar una solución homogénea a la bomba.

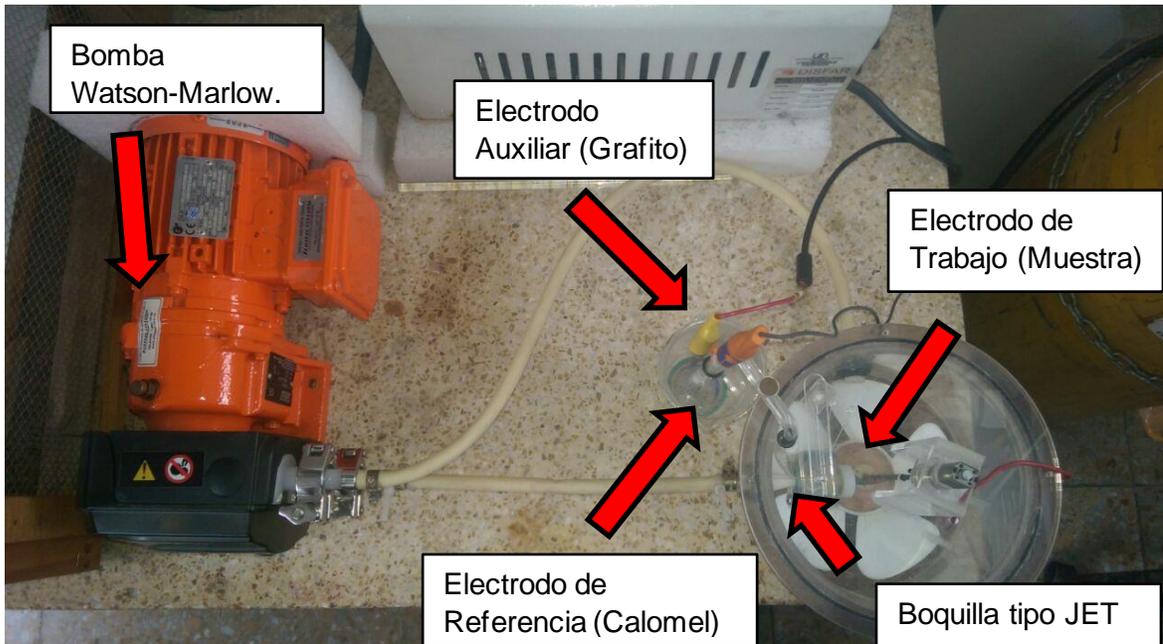


Figura 2-5: Máquina para ensayos de erosión-corrosión.

La **figura 2-6** muestra un esquema de la celda para ensayos de erosión-corrosión por chorro.

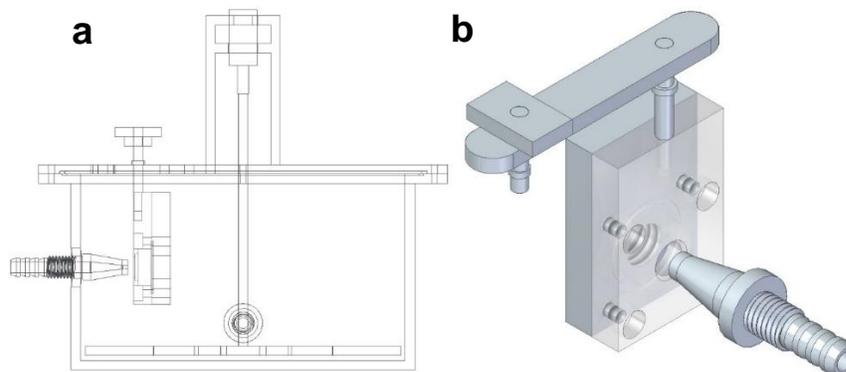


Figura 2-6: a) Esquema de la celda para ensayos de erosión-corrosión, b) Portamuestras y boquilla.

2.4 Diseño de experimentos.

Se realizó un diseño de experimentos que consistió en evaluar la pérdida de masa en mm/año para dos tipos de acero en los que se considera: tipo de recubrimiento, los ensayos electroquímicos de Corrosión Pura (CP) y Corrosión Con Erosión (CCE) y los ensayos de Gravimetría de Erosión pura (EP) y Erosión con Corrosión (ECC) con dos factores principales que son: Velocidad de Flujo y Angulo de Impacto.

Variable Respuesta

Pérdida de material en mm/año.

Asignación de Factores y Bloques

Para este experimento se contó con los siguientes factores:

Factor	1. Velocidad de Flujo	2. Angulo de Impacto
Niveles	9,5 m/s	90 grados
	11,5 m/s	30 grados

Tabla 2-6 Asignación de factores y sus respectivos niveles.

En cuanto a los bloques estos se definieron teniendo en cuenta que no hubiera presencia de iteración como se muestra en las gráficas de caja (ver figura 2-7 y 2-8).

Bloques	1. Tipo de acero	2. Tipo de recubrimiento	3. Tipo de ensayo
Niveles	D2	NbC VC	CP(EP)
	H13	VNbC ₂ D2(H13)	CCE(ECC)

Tabla 2-7 Asignación de bloques y sus respectivos niveles.

Modelo Estadístico e Hipótesis

El modelo estadístico planteado para realizar la evaluación de los factores y bloques ya mencionados viene dada por la siguiente expresión:

$$y_{ijklm} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \tau_k + \gamma_l + \delta_m + \varepsilon_{ijklm}$$

- y_{ijklm} El porcentaje de pérdida de material en el cual tuvo la i esima velocidad de flujo, bajo la j esimo ángulo de impacto, pertenece al k esimo tipo de acero, del l esimo tipo de recubrimiento y con el m esimo tipo de ensayo.
- α_i Corresponde a la i esima velocidad de flujo con $i = 1,2$
- β_j Corresponde al j esimo ángulo de impacto con $j = 1,2$
- $(\alpha\beta)_{ij}$ Corresponde a la iteración del i esima velocidad de flujo y el j esimo ángulo de impacto.
- τ_k Corresponde al k esimo tipo de acero $k = 1,2$
- γ_l Corresponde al l esimo tipo de recubrimiento con $l = 1,2,3,4$
- δ_m Corresponde al m esimo tipo de ensayo con $m = 1,2$

Las hipótesis sobre los efectos principales o factores son:

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = 0 \quad H_a: \alpha_1 \neq \alpha_2 \text{ (Hipótesis sobre la velocidad)}$$

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0 \quad H_a: \beta_1 \neq \beta_2 \text{ (Hipótesis sobre el ángulo)}$$

$$H_0: (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad H_a: (\alpha\beta)_{ij} \neq 0 \forall ij \text{ (Hipótesis sobre iteración de velocidad y ángulo)}$$

Las hipótesis sobre los bloques:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = 0 \quad H_a: \tau_1 \neq \tau_2 \text{ (Hipótesis sobre tipo de acero)}$$

$$H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 \quad H_a: \gamma_l \neq \gamma_{l'} \text{ (Hipótesis sobre tipo de recubrimiento)}$$

$$H_0: \delta_1 = \delta_2 = 0 \quad H_a: \delta_1 \neq \delta_2 \text{ (Hipótesis sobre tipo de ensayo)}$$

Análisis para ensayos CP y CCE.

La tabla 2-8 muestra algunos parámetros estadísticos descriptivos que sirven para explorar el comportamiento del desgaste por factores/bloques.

De la **tabla 2-8** y la **figura 2-7** se puede destacar que según los coeficientes de variación que presentan las mediciones de la pérdida de material, estas tienen una alta variabilidad, pues los coeficientes de variación se encuentran en el orden de 24 a 77%. Si se discrimina por velocidad se tiene que el desgaste a una velocidad de 11,5 m/s es mayor que con una velocidad 9,5 m/s los cuales en promedios son de 0,0912 y 0,0688 mm/año

respectivamente. En cuanto al ángulo de impacto según el gráfico no se percibe diferencias entre ellos aunque las pérdidas sean en promedio 0,0745 para 30° y 0,0855 para los de 90° de impacto. Se evidencia en el grafico que con el acero H13 se presenta mayor desgaste en comparación al acero D2. Por otro lado el sustrato genera mayor pérdida de material en comparación a los recubrimientos. Las anteriores diferencias se deben de corroborar de una forma más objetiva por medio de pruebas formales como ANOVA y si es el caso POST-ANOVA[84], [85].

	Niveles	Promedio	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo
Velocidad	V 11,5	0,0912	55%	0,0041	0,2026
	V 9,5	0,0688	60%	0,0087	0,1698
Angulo	30	0,0745	55%	0,0058	0,1750
	90	0,0855	62%	0,0041	0,2026
Tipo de Acero	D2	0,0644	71%	0,0041	0,1693
	H13	0,0956	46%	0,0379	0,2026
Tipo de Recubrimiento	NbC	0,0587	61%	0,0041	0,1156
	Sustrato	0,1400	25%	0,0877	0,2026
Tipo de Recubrimiento	VC	0,0605	60%	0,0067	0,1089
	VNbC2	0,0607	35%	0,0310	0,1037
Tipo de Ensayo	CCE	0,0898	42%	0,0389	0,1848
	CP	0,0702	77%	0,0041	0,2026

Tabla 2-8 Parámetros estadísticos descriptivos para explorar el comportamiento del desgaste por factores/bloques en los ensayos de CP y CCE.

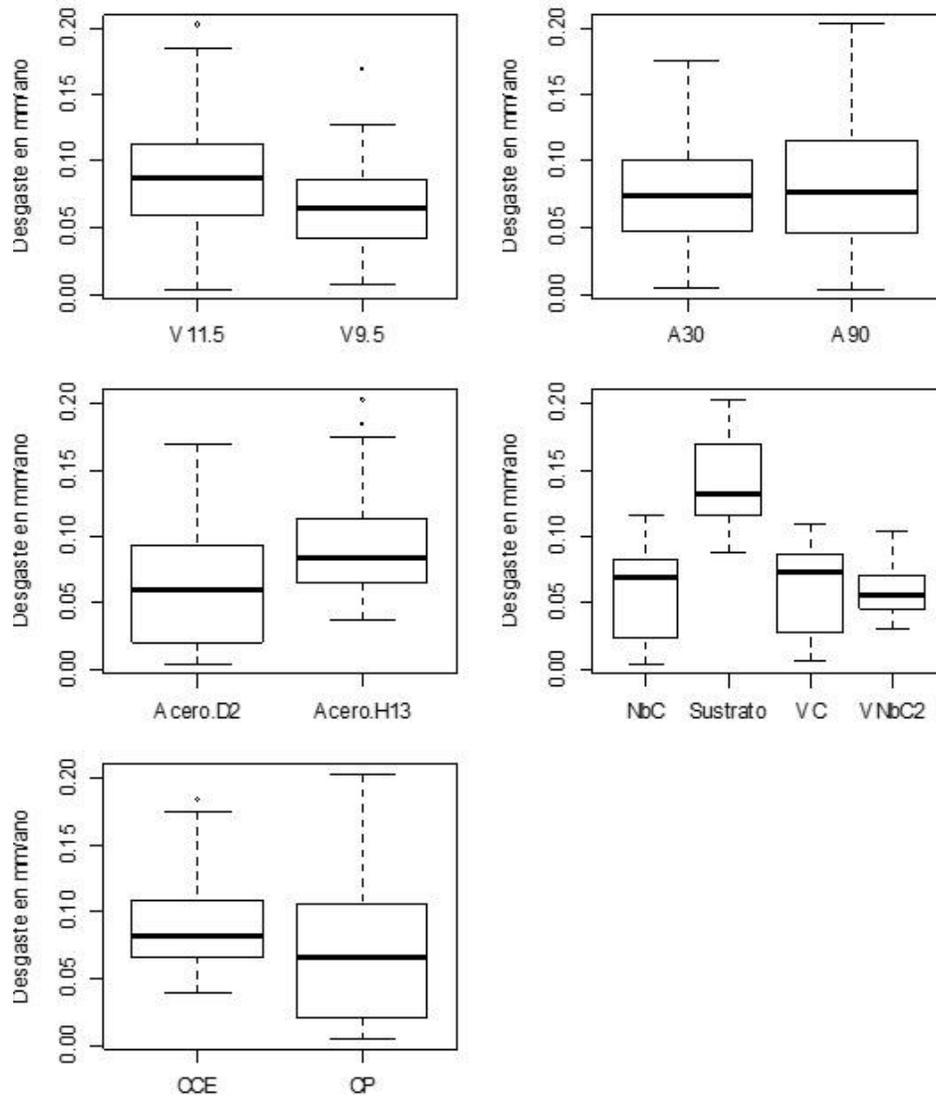


Figura 2-7: Diagrama de caja de las estadísticas descriptivas que muestran el comportamiento de la pérdida de material por factores/bloques para los ensayos de CP y CCE.

A partir de **tabla 2-9** de Análisis de Varianza se pueden contrastar las hipótesis de las diferencias entre factores/Bloques. Cuando se tiene *el valor* $p < 0.05$ se rechaza la hipótesis nula con un nivel de confianza del 95% en el que se considera la igualdad de las medias entre los niveles del factor. Siguiendo esto se puede concluir con un nivel de significancia 5% que existe diferencias significativas en la pérdida de masa entre las velocidades de flujo, entre los tipos de acero, los tipos de recubrimiento y los tipos de ensayo. Por otro lado el ángulo de impacto no presenta diferencia significativa, ni la

iteración de la velocidad y el ángulo, es decir, que no hay ninguna combinación de ángulo y velocidad que presente en promedio un desgaste diferente a las demás combinaciones[84], [85].

	Df	SSC	SSCM	Valor F	Valor p	
Velocidad	1	0,00805	0,008048	14,02	0,000434	***
Angulo	1	0,00196	0,001958	3,411	0,070126	.
Velocidad: ángulo	1	0,00004	0,000039	0,067	0,796487	
Acero	1	0,01566	0,01566	27,283	2,78E-06	***
Recubrimiento	3	0,07695	0,02565	44,687	9,12E-15	***
Ensayo	1	0,00612	0,006116	10,655	0,001891	**
Residuals	55	0,03157	0,000574			

Tabla 2-9 ANOVA para los ensayos de corrosión pura (CP) y corrosión con erosión (CCE).

Al encontrar que en el ANOVA se presenta estas diferencias entre los niveles de los factores/bloque se hace uso una prueba POST-ANOVA como la de Tukey para determinar, por ejemplo qué tipo de velocidad presenta en promedio un desgaste significativamente mayor. Para esto se realizó las pruebas POST-ANOVA (Tukey) con el fin de encontrar la diferencia de dos tratamientos.

Factor/Bloque	Diferencias Promedio	Intervalo de Confianza		Valor P	
		Inferior	Superior		
Velocidad de Flujo	11.5 - 9.5	0,022	0,010	0,034	0,000
Tipo de Acero	H13 - D2	0,031	0,019	0,043	0,000
	VC-NbC	0,002	-0,021	0,024	0,996
	VNbC2-NbC	0,002	-0,020	0,024	0,995
	Sustrato-NbC	0,081	0,059	0,104	0,000
Tipo de Recubrimiento	VNbC2-VC	0,000	-0,022	0,023	1,000
	Sustrato-VC	0,080	0,057	0,102	0,000
	Sustrato-VNbC2	0,079	0,057	0,102	0,000
Tipo de Ensayo	CCE-CP	0,020	0,008	0,032	0,002

Tabla 2-10 Post-ANOVA (Tukey) para determinar la diferencia entre tratamientos.

En promedio con la velocidad de flujo de 11,5 m/s se tiene 0,022 mm/año más de pérdida de material en comparación a si se le aplica la velocidad de 9,5 m/s. Con un nivel de confianza del 95% la diferencia de la pérdida de material en estos dos niveles se encuentra entre 0,01 a 0,034 mm/año. El valor p asociado a esta prueba es aproximadamente cero (0) por lo cual se concluye que con la velocidad de 11,5m/s se pierde significativamente más material en comparación a si se usa la velocidad de flujo de 9,5m/s.

En cuanto al tipo de acero y debido a que el valor p es aproximadamente 0, indica que el acero H13 presenta una pérdida de masa significativamente mayor en comparación al acero D2.

Para el tipo de recubrimiento no se encontró diferencias significativas entre los pares de tratamientos: VC-NbC, VNbC₂-NbC y VNbC₂-VC. Sin embargo, si se encontró diferencias estadísticamente significativas entre las combinaciones de Sustrato-NbC, Sustrato-VC y Sustrato- VNbC₂ y debido a que estas diferencias son positivas se concluye que todos los tipos de recubrimiento tienen en promedio la misma pérdida de material excepto los sustratos debido a que éste presenta en promedio una mayor cantidad de desgaste.

En promedio los ensayos electroquímicos de corrosión-erosión presentan 0,02 mm/año más pérdidas que las que se presentan con los ensayos de corrosión pura, además esta diferencia es estadísticamente significativa.

Análisis para ensayos EP y ECC.

De la **tabla 2-11** y la **figura 2-8** se puede destacar que según los coeficientes de variación que presentan las mediciones de la pérdida de material estas tienen una alta variabilidad, pues los coeficientes de variación se encuentran en el orden de 54 a 183%. Si se discrimina por velocidad se tiene que el desgaste a una velocidad de 11,5 m/s es mayor que con una velocidad de 9,5 m/s, los cuales en promedio son de 390,429 y 198,704 mm/año respectivamente. En cuanto al ángulo de impacto según el gráfico no se percibe diferencias entre ellos aunque las pérdidas sean en promedio 330,677 para 30° y 258,456 para 90° de impacto. Se evidencia en el grafico que el acero H13 presenta mayor desgaste en

comparación al acero D2. Por otro lado el sustrato genera mayor pérdida de material en comparación a los recubrimientos. Las anteriores diferencias se corroboran por medio de pruebas formales como ANOVA y si es el caso POST-ANOVA[84], [85].

	Niveles	Promedio	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo
Velocidad	V 11,5	390,429	71%	0,000	1044,22
	V 9,5	198,704	69%	0,000	450,27
Angulo	30	330,677	80%	0,000	1044,22
	90	258,456	79%	0,000	773,21
Tipo de Acero	D2	249,942	111%	0,000	1044,22
	H13	339,191	54%	3,557	754,00
Tipo de Recubrimiento	NbC	125,467	129%	0,004	507,18
	Sustrato	275,686	121%	0,088	1044,22
Tipo de Ensayo	VC	104,284	139%	0,007	613,16
	VNbC2	83,856	183%	0,000	557,68
Tipo de Ensayo	ECC	325,587	72%	0,711	1044,22
	EP	263,546	92%	0,000	1020,75

Tabla 2-11 Parámetros estadísticas descriptivos para explorar el comportamiento del desgaste por factores/bloques en los ensayos de EP y ECC.

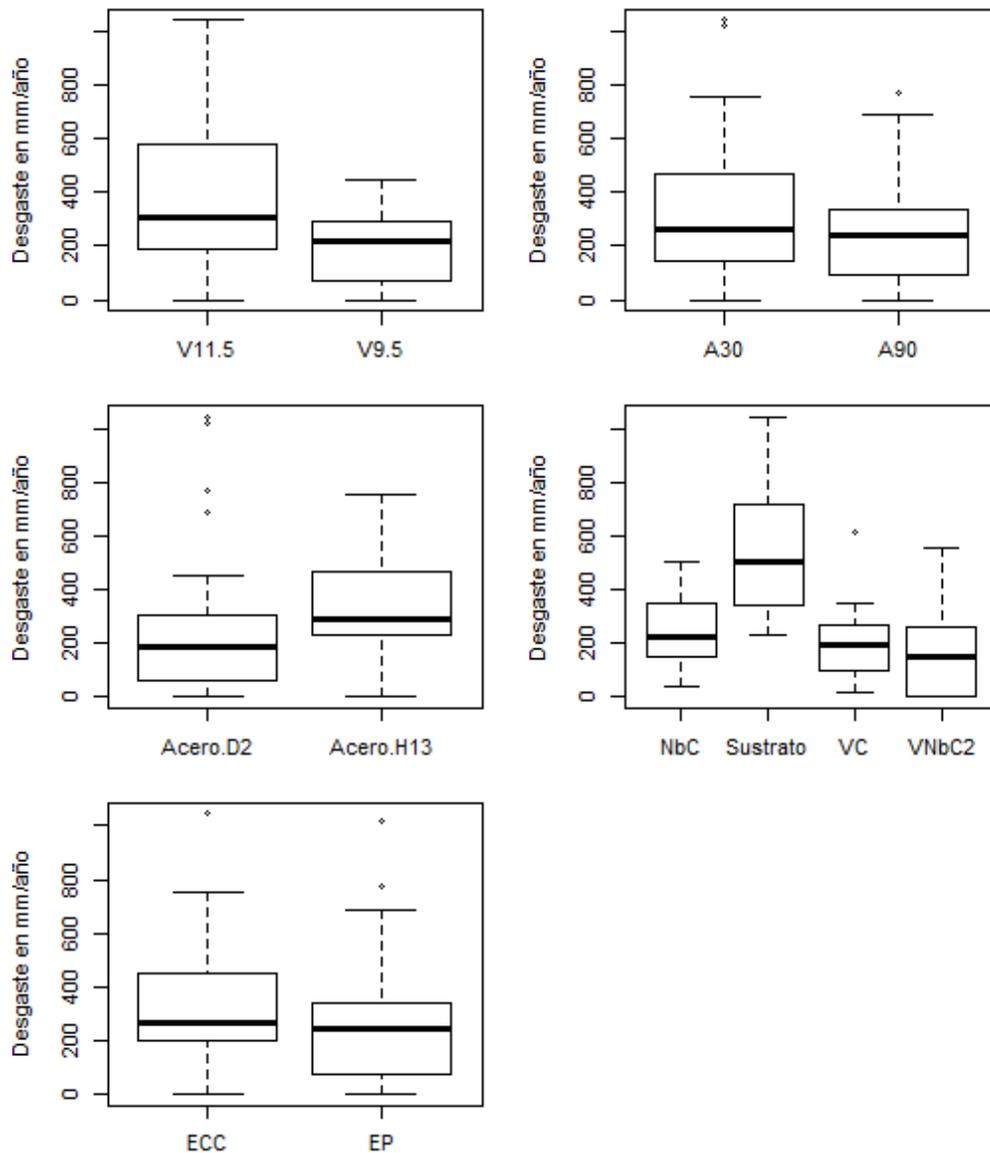


Figura 2-8: Diagrama de caja de las estadísticas descriptivas que muestran el comportamiento de la pérdida de material por factores/bloques para los ensayos de EP y ECC.

De la **Tabla 2-12** con un nivel de significancia del 0,05 se llega a la conclusión que existen diferencias significativas entre los dos tipos de velocidad de flujo. Por otro lado, aunque el ángulo de impacto no presente un valor p inferior a 0,05 se puede resaltar que hay una diferencia entre los ángulos. Se encontró también que existe diferencia estadísticamente significativa entre tipos de acero y entre los tipos de recubrimientos. En cuanto al tipo de ensayo no existe diferencias en la pérdida promedio material entre los ensayos ECC y EP.

	Df	SSC	SSCM	Valor F	Valor p	
Velocidad	1	588132	588132	26,216	0,00	***
Ángulo	1	83456	83456	3,72	0,06	.
Velocidad: ángulo	1	14860	14860	0,662	0,42	
Acero	1	127446	127446	5,681	0,02	*
Recubrimiento	3	1460804	486935	21,705	0,00	***
Ensayo	1	61585	61585	2,745	0,10	
Residuals	55	1233867	22434			

Tabla 2-12 ANOVA para los ensayos de erosión pura (EP) y erosión-corrosión (ECC).

Al encontrar que en el ANOVA (ver **tabla 2-12**) se presenta estas diferencias entre los niveles de los factores/bloque se hace uso de una prueba POST-ANOVA como la de Tukey para determinar, por ejemplo, qué tipo de velocidad presenta en promedio un desgaste significativamente mayor. Para esto se realizó las pruebas POST-ANOVA (Tukey) con el fin de encontrar la diferencia de dos tratamientos y se presenta en la **tabla 2-13** [84], [85].

Factor/Bloque		Diferencias Promedio	Intervalo de Confianza		Valor P
			Inferior	Superior	
Velocidad de Flujo	11,5 - 9,5	191,72	116,68	266,77	0,00
Tipo de Acero	H13 - D2	89,25	14,21	164,29	0,02
	VC - VNbC ₂	40,86	-99,44	181,15	0,87
	NbC - VNbC ₂	83,23	-57,07	223,52	0,40
Tipo de Recubrimiento	Sustrato-VNbC ₂	383,58	243,29	523,88	0,00
	NbC-VC	42,37	-97,93	182,67	0,85
	Sustrato-VC	342,73	202,43	483,02	0,00
	Sustrato-NbC	300,36	160,06	440,65	0,00

Tabla 2-13 Post-ANOVA (Tukey) para determinar la diferencia entre tratamientos.

En promedio con la velocidad de flujo de 11,5 m/s se tiene 191,7 mm/año más de pérdida de material en comparación a si se le aplica la velocidad de 9,5 m/s. Con un nivel de confianza del 95% la diferencia de la pérdida para entre estos dos niveles se encuentra entre 116,68 a 266,77 mm/año y el valor p asociado a esta prueba es aproximadamente 0,

por lo cual se concluye que con la velocidad de 11,5 m/s se pierde significativamente más material en comparación a si se usa la velocidad de flujo de 9,5 m/s.

En cuanto al tipo de acero y debido a que el valor p es aproximadamente 0 se concluye que el acero H13 presenta una pérdida de masa significativamente mayor en comparación al acero D2. La diferencia entre el acero H13 y D2 es de 89,25 y con un 95% de confianza esta diferencia se encontrará entre 14,21 a 164,29.

Para el tipo de recubrimiento no se encontró diferencias significativas entre los pares de tratamientos: VC-NbC, VNbC₂-NbC y VNbC₂-VC. Pero si se encontró diferencias estadísticamente significativas entre Sustrato-NbC, Sustrato-VC y Sustrato-VNbC₂ y debido a que estas diferencias son positivas se concluye que todos los tipos de recubrimiento tienen en promedio la misma pérdida de material excepto los sustratos, pues estos presentan en promedio una mayor cantidad de desgaste.

Validación de los supuestos del modelo.

El análisis de varianza o ANOVA requiere el cumplimiento de tres supuestos para que las inferencias realizadas a partir de este análisis sean confiables

- $Var[\varepsilon_{ijklm}] = \sigma^2$ Supuesto de homogeneidad de varianza.
- $Cov[\varepsilon_{ijklm}, \varepsilon_{ijkln}] = 0$ Supuestos de No correlacion en los errores
- $\varepsilon_{ijklm} \sim Normal$ Supuesto de Normalidad en los errores

En las **figuras 2-9 y 2-10** se muestra de forma gráfica la validación de los supuestos del ANOVA. En los gráficos de la izquierda de las figuras 2-9 y 2-10 se observan los valores residuales versus los valores ajustados, en los cuales se aprecia que no existe ninguna tendencia en la variabilidad de los residuales en función de los valores que se ajustan. Estos gráficos también permitieron garantizar que no haya datos atípicos, por otro lado al realizar la prueba de Bartlett el cual contrasta la igualdad de varianza entre tratamiento se obtiene unos valores p de 0,6372 y 0,1569. Por lo cual no se rechaza la hipótesis de igualdad de varianza y por ende se valida el supuesto de homogeneidad de varianza. Por otro lado el grafico de la derecha en las figuras 2-9 y 2-10 muestra los cuantiles muestrales

de los residuales versus los cuantiles teóricos de una distribución normal. Si los puntos se alinean indica que los residuales tienen un comportamiento distribucional aproximado a la distribución normal y por lo tanto se valida este supuesto, en cuanto a este experimento los dos gráficos muestran que los punto se alinean de acuerdo a la recta roja, ahora bien para tener una prueba más objetiva para validar este supuesto se usa la prueba de Shapiro Wilk, la cual arroja valores p de 0,58 y 0,15. Por lo cual se concluye que el supuesto de normalidad no es violado en los dos ANOVA´s planteados[84], [85].

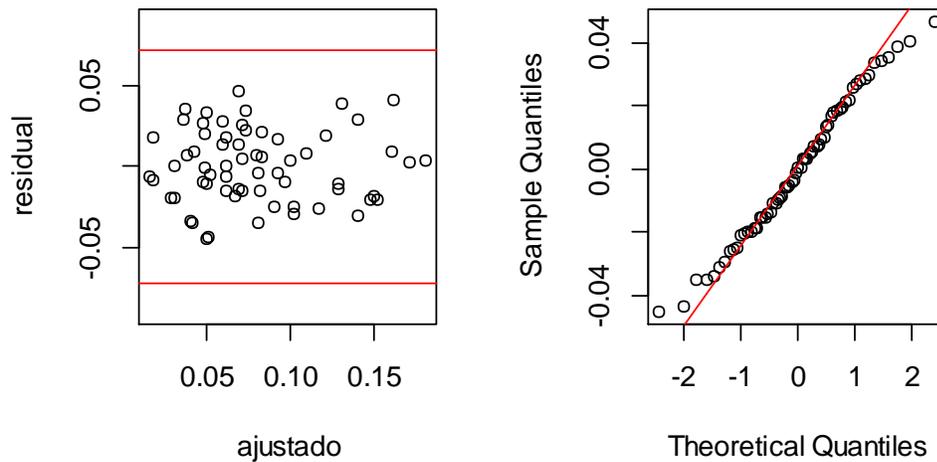


Figura 2-9: Validación Supuestos ANOVA para los ensayos de corrosión pura (CP) y corrosión con erosión (CCE).

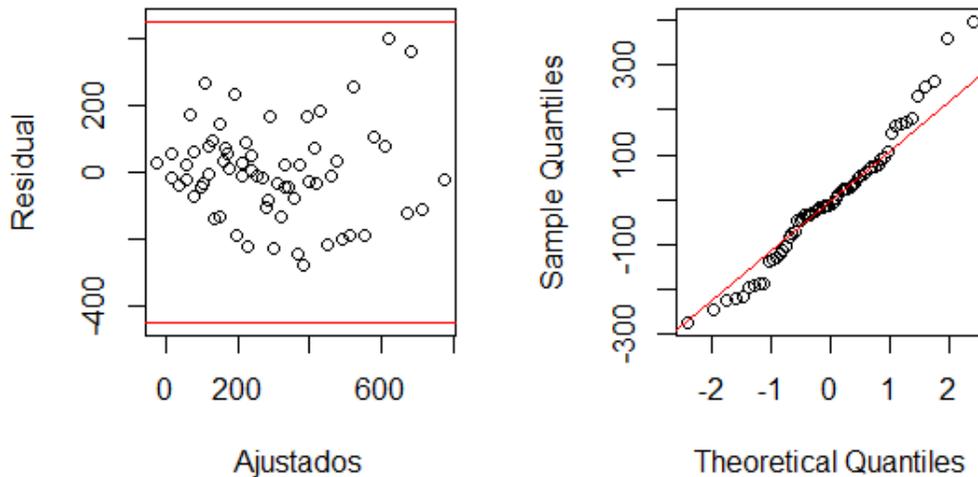


Figura 2-10: Validación Supuestos ANOVA para los ensayos de erosión pura (EP) y erosión-corrosión (ECC).

3. Análisis y Resultados

Los recubrimientos fueron producidos a partir del trabajo de investigación reportado por Castillejo et al [14], [24]. Por lo tanto, las propiedades mecánicas de estos como la dureza, y adherencia se comparten directamente con este estudio.

Los parámetros de tratamiento para la producción de los recubrimientos por TRD se determinaron basados en los resultados reportados por varios autores [14], [52], [86]. definiendo el tiempo de tratamiento en 4h y la temperatura en 1293K, los cuales mostraban el mejor resultado en cuanto al espesor de capa obtenido y su regularidad en toda la superficie, ideales para los objetivos de esta investigación.

3.1 Análisis morfológico

El espesor de capa promedio fue determinado a través de un microscopio óptico marca Leco 500 a 1000X tomando 6 mediciones en un área de 120 x100 μm con un resultado promedio de $10,6 \mu\text{m} \pm 0,8 \mu\text{m}$ y $8,6 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$ para el recubrimiento de VNbC₂ sobre acero AISI D2 y AISI H13 respectivamente, mostrando continuidad de capa en toda la longitud (50 μm) de la superficie analizada.

Las micrografías SEM de sección transversal realizadas a 5000X de aumento corroboraron esta observación como se muestra en la **figura 3-1**. Además se puede detectar la presencia de una pequeña cantidad de poros en todos los recubrimientos sobre cada acero.

Por otro lado, la diferencia que se presenta en el espesor de capa del carburo de niobio en los dos aceros es debida posiblemente a la cinética de crecimiento que involucra la energía de activación de los átomos de carbón del sustrato.

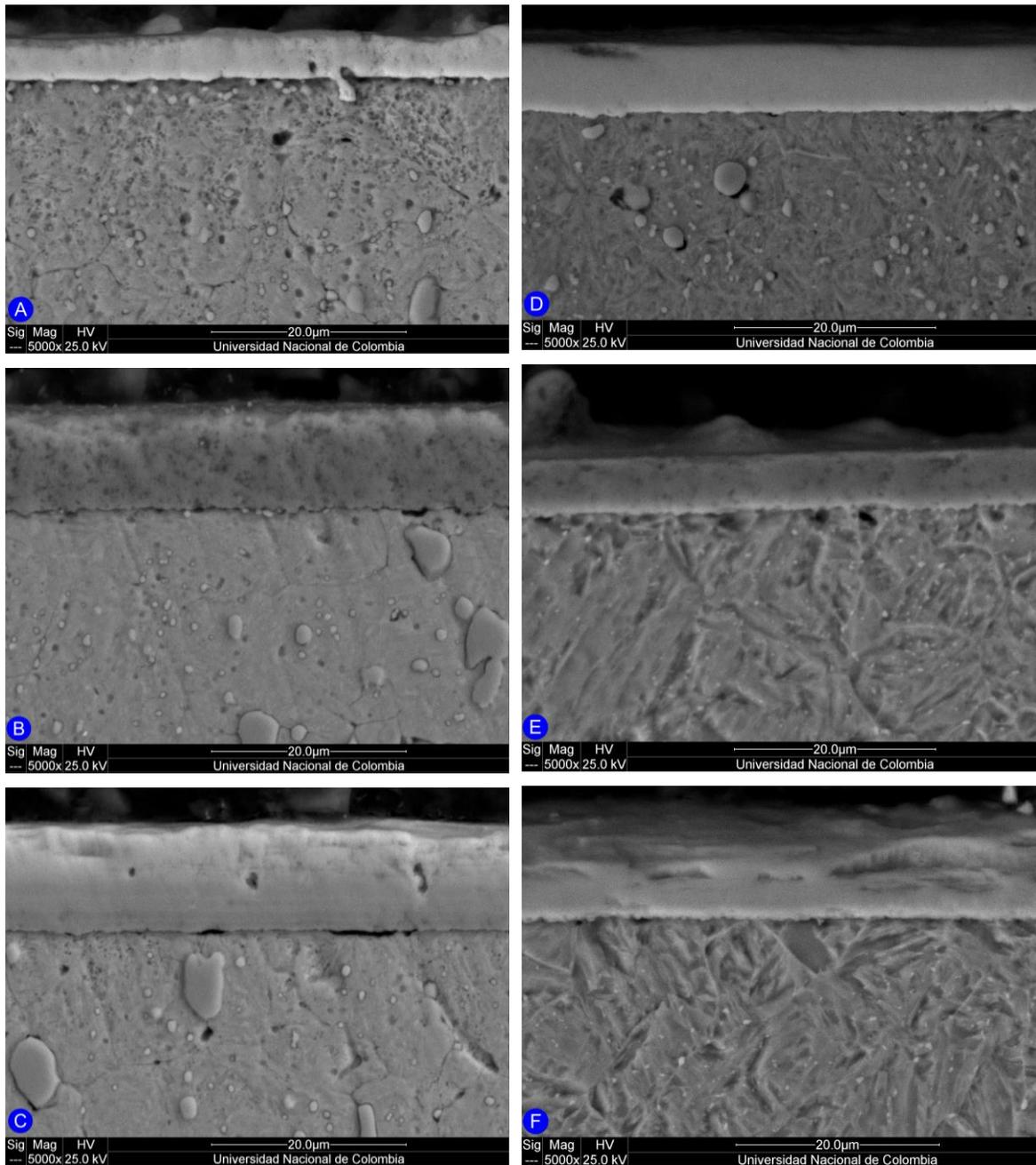


Figura 3-1: Micrografías SEM obtenidas a un aumento de 5000X de los recubrimientos de carburos de a) NbC, b) VC y c) VNbC₂ producidos sobre los aceros AISI D2 y carburos de d) NbC, e) VC y f) VNbC₂ sobre acero AISI H13.

Así mismo, el menor espesor para el NbC en el acero D2 también pudo ser ocasionado por el estado del sustrato al momento del tratamiento. Por ejemplo, generación de algún tipo de grietas durante el precalentamiento o una mezcla no homogénea de los CFE.

La diferencia en el espesor de capa para el carburo de vanadio en los dos aceros se puede explicar basándose en la cinética de crecimiento y en la energía de activación de los átomos de carbón influyendo directamente la composición química del sustrato, en este caso el acero D2 tiene un porcentaje más alto de carbono 1,3 % frente a un 0,3% del acero H13 que posiblemente favorece el crecimiento del recubrimiento.

Se tomaron micrografías SEM de la superficie del recubrimiento a 10000X de aumento, mostrando una capa homogénea y regular en toda la superficie de la muestra analizada (25 x 25 μm). Además se puede ver la presencia de poros en la superficie de la capa para el acero H13. La figura 3.2 muestra la superficie para el carburo ternario VNbC_2 sobre a) acero AISI D2 y b) acero H13.

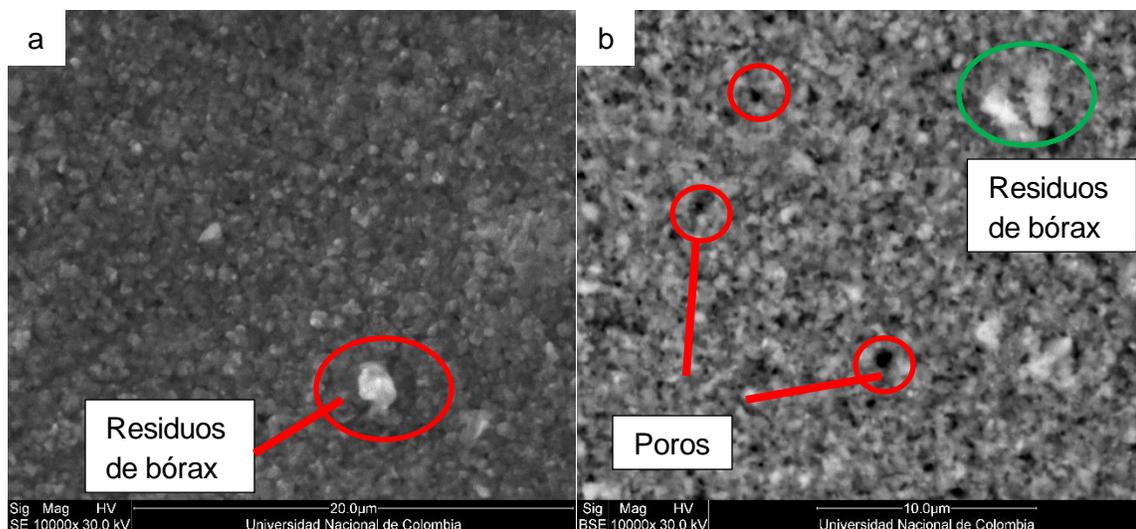


Figura 3-2: Micrografías SEM de la superficie de VNbC_2 a 10000X sobre a) acero AISI D2 b) Acero AISI H13.

La microscopía Láser Confocal realizada a la superficie de los recubrimientos mostró de acuerdo a los parámetros del perfil de rugosidad, regularidad y homogeneidad de la capa en los recubrimientos de carburos de CNb , VC y VNbC_2 sobre ambos aceros, confirmando los resultados mostrados por las micrografías SEM. La figura 3.3 muestra los resultados de CLSM para VNbC_2 sobre acero AISI D2

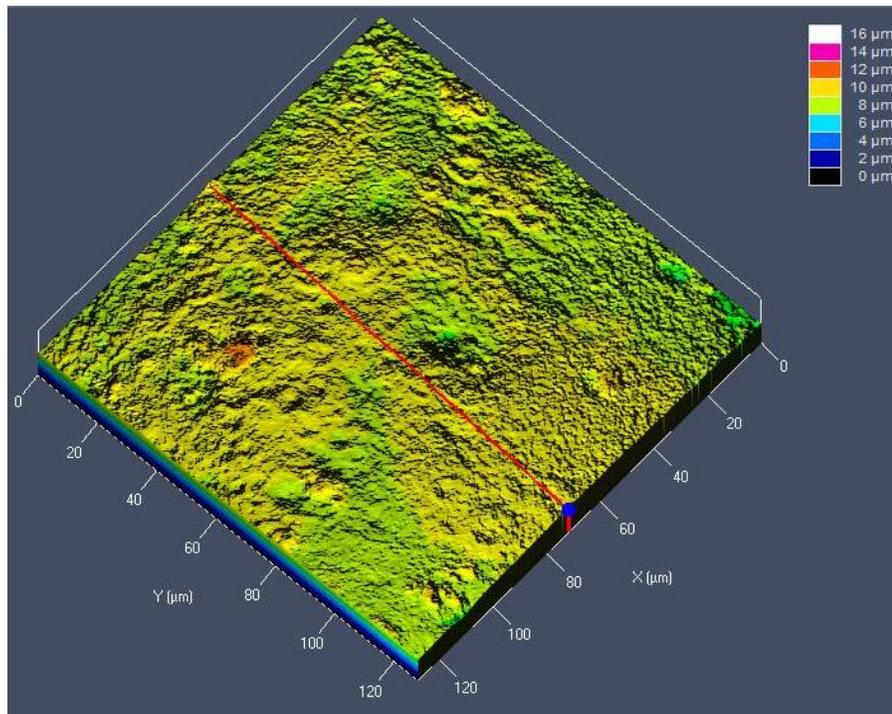


Figura 3-3: Microscopia Láser Confocal para los carburos de VNbC₂ sobre acero D2

Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio sobre acero D2 en un área de 120 x120 μm mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de 0,326 μm y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de 2,478 μm indicando que la superficie es homogénea y regular. Los valores de oblicuidad de Skewness (PS_{sk} = 0,294) y del parámetro de Curtosis (PS_{KU}= 5,561) sugieren que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene picos (valor de PS_{sk} > 0) y los picos tienen una distribución de la altura alta es decir son puntiagudos (PS_{KU} > 3)[87], [88].

De igual manera, los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio sobre acero H13 mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de 0,749 μm y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de 3,734 μm que sugiere una capa homogénea. Los valores de oblicuidad de Skewness (PS_{sk} = 0,762) y del parámetro de Curtosis (PS_{KU}=7,066) indican que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene picos (valor de PS_{sk} > 0) y estos picos tienen una distribución de la altura alta es decir los picos tienen un perfil puntiagudo (PS_{KU} > 3) [87], [88].

3.2 Análisis Microestructural

La figura 3.4 muestra los espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos de carburo de vanadio (VC), carburo de niobio (NbC) y carburo de niobio-vanadio (VNbC₂) producidos mediante la técnica TRD sobre acero para herramientas AISI D2. Para el recubrimiento de VC se observó que los principales picos con alta intensidad están ubicados en la posición $2\theta = 37^\circ$ y $2\theta = 43^\circ$, correspondientes a la orientación preferencial en los planos (111) y (200) con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). También, se evidencian otras orientaciones en los planos (220) en 63° , (311) en 76° , (222) en 79° , (400) en 95° , (331) en 107° y (420) en 111° siendo un carburo policristalino. El espectro de DRX del carburo de vanadio (VC) coincide con la carta PDF 03-065-8822 y corresponde a las señales características de la estructura FCC del carburo de vanadio.

El espectro de DRX del recubrimiento de carburo de niobio (NbC) permitió establecer que las señales son similares a las presentadas por la carta PDF 00-038-1364 y corresponde a la estructura cristalina FCC del NbC con una orientación preferencial a lo largo de los planos (111) en 35° y (200) en 40° . También, se observaron otras orientaciones en los planos (220) en 58° , (311) en 70° , (222) en 73° , (400) en 87° , (331) en 97° , (420) en 101° y (422) en 115° .

El carburo ternario está orientado a lo largo del plano (200) en el ángulo de $40,9^\circ$, el espectro de DRX mostró un ensanchamiento de este pico cercano (1° de diferencia) a la señal característica del NbC ubicada en 40° y teniendo en cuenta que el niobio y el vanadio tienen radios atómicos similares (13,6% de diferencia), la diferencia de electronegatividad es cero y presentan la misma estructura cristalina, características que favorecen la sustitución atómica, se asume que el carburo ternario posiblemente este compuesto por la fase VNbC₂ y NbC que corresponde con la información presentada por Castillejo et Al.[14], [24]. La fase VC en el compuesto ternario no se evidencio probablemente debido a que su energía de activación (199,3 kJ / mol) [39], [89]es mayor que la del NbC (91.2 kJ / mol) [35], [89]. También, se evidenciaron otras orientaciones a lo largo de los planos (111) en $36,7^\circ$, (220) en $59,1^\circ$, (311) en $71,5^\circ$ y (400) en $88,5^\circ$. Lo anterior nos lleva a concluir que existe la formación de un sistema ternario en ambos aceros.

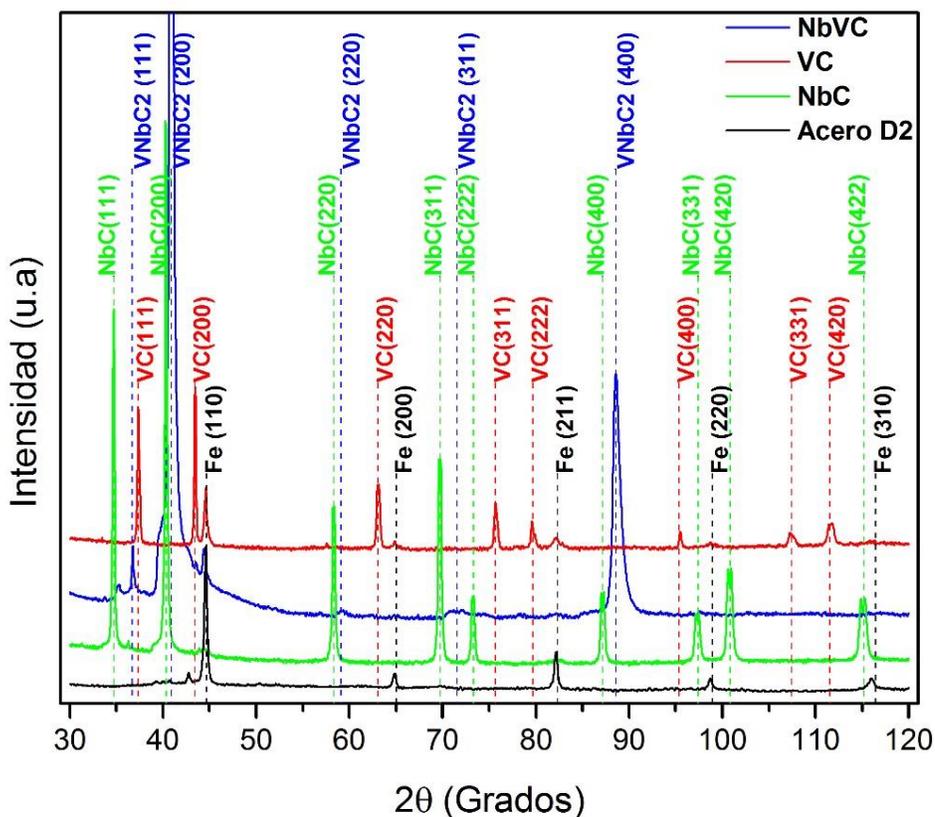


Figura 3-4: Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos producidos mediante la técnica TRD sobre acero para herramientas AISI D2.

Los diagramas de DRX permitieron calcular el valor del parámetro de red a través de cada uno de los picos significativos de los recubrimientos producidos mediante el uso de la ecuación (1.11). La tabla 3.1 muestra los valores calculados del parámetro de red usando la ecuación (1.11). Para obtener un valor preciso del parámetro de red se usó el método de Nelson-Riley (NRF), los valores de la función (NRF) se calcularon a partir de la ecuación (1.12).

La figura 3.5 muestra los valores de parámetro de red para cada uno de los picos del recubrimiento de VNbC₂ en función de los valores de Nelson-Riley. Por medio de un ajuste lineal y a través del intercepto con el eje "y" se obtuvo un valor más preciso del parámetro de red.

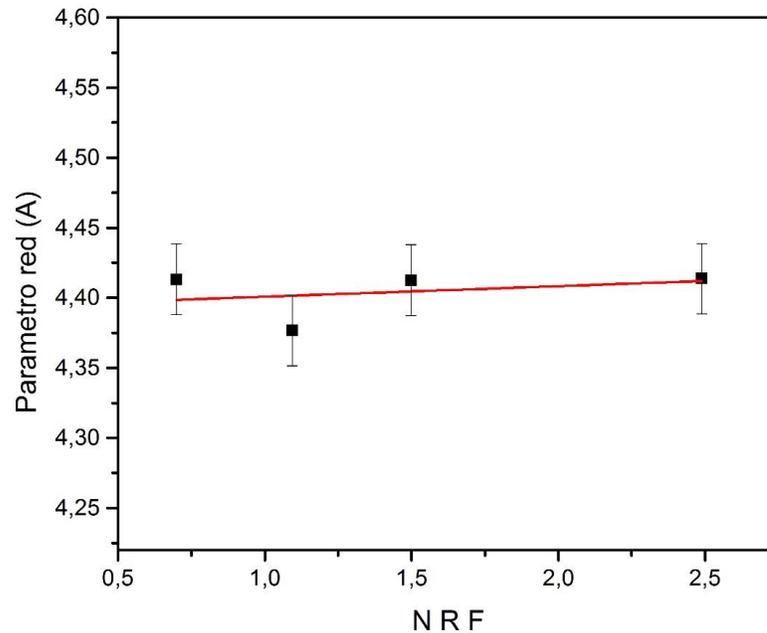


Figura 3-5: Ajuste lineal del valor de parámetro de red para un recubrimiento de VNbC₂ sobre acero D2, por medio del método de Nelson-Riley.

	VC		NbC		VNbC ₂	
	a (Å)	NRF	a (Å)	NRF	a (Å)	NRF
	4,1680	2,8	4,4737	3,0	4,23	2,8
	4,1635	2,3	4,4686	2,5	4,41	2,5
	4,1657	1,4	4,4714	1,5	4,41	1,5
	4,1661	1,0	4,4730	1,1	4,38	1,1
Promedio	4,1658	1,8	4,4717	2,1	4,36	2,0
σ	0,0018	0,8	0,0022	0,9	0,08	0,8

Tabla 3-1 Parámetro de red (a) para cada uno de los recubrimientos depositados sobre acero AISI D2, adicionalmente se muestra los valores de la función de Nelson-Riley.

El valor del parámetro de red a través del ajuste lineal para el recubrimiento de carburo ternario VNbC₂ sobre el acero D2 fue de $4.39 \pm 0,02$ Å y para el acero H13 fue de $4,5 \pm 0,1$ Å siendo menor para el acero D2 con el valor reportado por Castillejo de $4,54 \pm 1,75E-12$ [14]. Los valores obtenidos del parámetro de red por el método de Nelson-Riley para cada uno de los recubrimientos sobre cada acero se resumen en la **tabla 3-2** e indican que el parámetro de red del NbC es mayor que el del carburo de vanadio y el del carburo ternario para ambos aceros.

A partir del método de Williamson-Hall y la ecuación de Debye Scherrer, (ecuación 1.14.) [66]–[68] se determinó el tamaño de cristalito y las microdeformaciones utilizando un ajuste

no lineal con la función Pseudo-Voight por medio del software Origin pro 9.0. Para realizar dicho proceso se utilizó la ecuación (1.15).

El ajuste por medio de la función Pseudo-Voigt determinó los valores para A ($0,002 \pm 5 \times 10^{-4}$) y B ($0,008 \pm 2 \times 10^{-4}$) con los cuales se obtuvo el valor para el tamaño del cristalito (**D**) y las microdeformaciones (**ϵ**) para el carburo de NbC depositado sobre acero ASI D2 como se muestra en la figura 3.6.

El mismo procedimiento se realizó en los diferentes recubrimientos y materiales, en la tabla 3.2 se resume los valores para el espesor de capa (d), tamaño de cristalito (D), microdeformaciones (ϵ) y parámetro de red a través de la función de Nelson-Riley (a) para los recubrimientos producidos de NbC, VC, VNbC₂.

El mayor espesor de capa para todos los recubrimientos se obtuvo en el acero D2 posiblemente debido a la cantidad de carbono presente (1,3 %) que favorece el proceso TRD, los menores tamaños de cristalito se presentan para el recubrimiento de VNbC₂ en ambos aceros y se ve reflejado en el aumento en la dureza 3485 ± 162 HV (34 ± 2 Gpa) para el acero D2 y 3271 ± 145 HV (32 ± 2 Gpa) para el acero H13 [14]. Los valores del parámetro de red para cada uno de los recubrimientos de carburos binarios están de acuerdo a los reportados en las cartas PDF 00-038-1364 ($a_{NbC}=4,4698$ Å) y PDF 03-065-8822 ($a_{VC}=4,1670$).

Sustrato	Recubrimientos	d (µm)	D (nm)	ϵ (a.u.)	a (Å)
D2	NbC	8,3±0,5	68,3	0,0021	4,478±0,002
	VC	10,6±0,7	180,3	0,0023	4.167±0,002
	VNbC ₂	10,0±0,8	33,7	0.0025	4.39±0,02
H13	NbC	6,4±0,5	78,8	0.0022	4,4763±0,0009
	VC	5,7±0,5	83,0	0.0023	4,168±0,002
	VNbC ₂	8,6±0,4	52,9	0.0025	4,5±0,1

Tabla 3-2 Espesor (d), Tamaño de Cristalito (D), Microdeformaciones (ϵ) y parámetro de red (a).

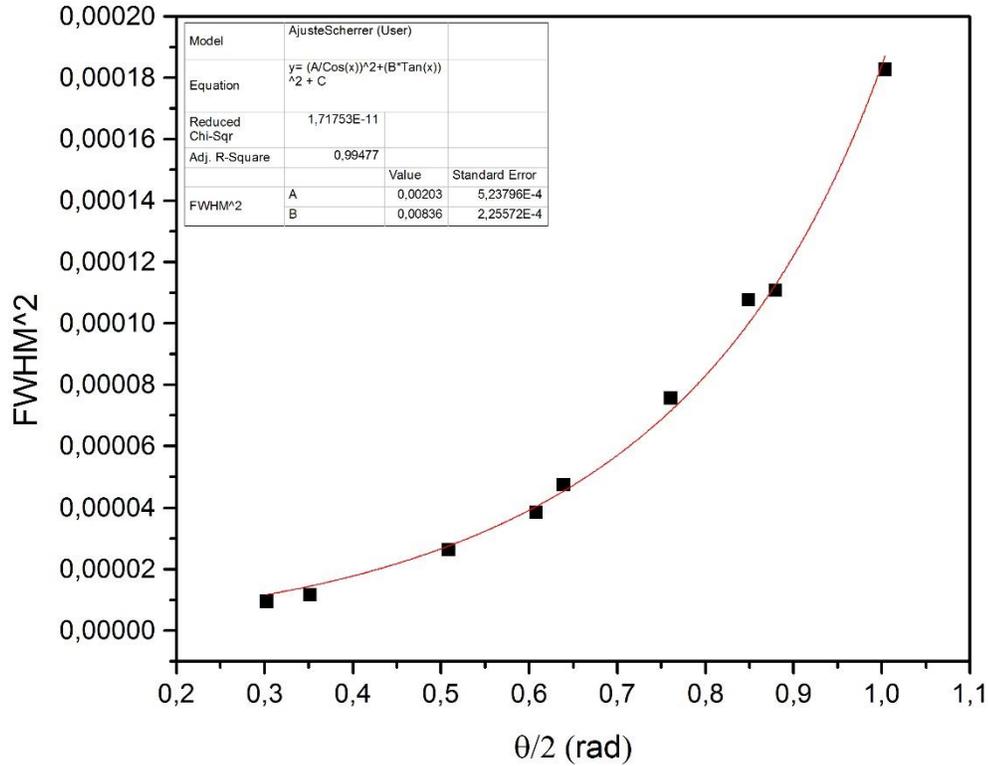


Figura 3-6: Ajuste no lineal para la determinación de la microdeformación estructural y el tamaño de cristalito del NbC sobre acero AISI D2.

3.3 Análisis químico.

La tabla 3.3 muestra el resultado semicuantitativo no destructivo para los carburos de NbC, VC y VNbC₂ sobre los aceros AISI D2 y AISI H13. Las muestras fueron depositadas directamente en el portamuestras, posteriormente se midieron en la aplicación semicuantitativa SEMIQ-10-07.

El análisis semicuantitativo se realizó con el software IQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo H, C, Li, Be, B, N, O y los elementos transuránicos. El equipo tiene una sensibilidad del 0,02%.

Sustrato Elemento (% en peso)	D2			H13		
	NbC	VC	VNbC ₂	NbC	VC	VNbC ₂
V	0,36	62,06	30,36	0,42	72,37	29,43
Fe	29,08	28,92	25,47	19,57	18,04	23,56
Cr	2,46	7,56	5,72	1,46	7,71	5,35
Mo	1,17	0,56	1,08	1,13	0,56	1,21
Al	-	0,51	0,57	0,38	0,64	0,32
Na	-	0,37	0,42	-	0,41	-
P	-	0,02	-	-	0,02	0,10
Nb	66,94	-	36,39	77,04	-	39,85
Mg	-	-	-	-	0,08	0,19
Mn	-	-	-	-	0,17	-
Error wt. %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Tabla 3-3 XRF, resultado semicuantitativo no destructivo para los carburos de NbC, VC y VNbC₂ sobre los aceros AISI D2 y AISI H13

Los resultados de fluorescencia de XRF se complementan con los resultados de EDS en cuanto a que la energía de formación del Niobio (91,2 KJ/mol) es menor que la del Vanadio (199,3 KJ/mol) por tal razón se explica el mayor porcentaje de Niobio en el sistema ternario para los dos aceros[90], [91]. La ausencia de carbono en los resultados se deben a que el equipo excluye los elementos livianos por lo tanto el porcentaje de Fe corresponde al balance. Para todos los valores el error es de 0,02 %.

3.4 Análisis Erosión-Corrosión

Para determinar el sinergismo de erosión corrosión se siguieron los pasos recomendados por la norma ASTM G119-09[2], que establece la realización de cuatro ensayos con el fin de discriminar la pérdida de masa asociada a cada mecanismo de desgaste, dos ensayos electroquímicos (corrosión pura y corrosión con erosión) y dos ensayos de desgaste (erosión pura y erosión con corrosión). La parte del ensayo de desgaste corrosivo, es decir solución corrosiva adicionada con partículas permite determinar la pérdida total de material.

Para el análisis electroquímico en todos los ensayos el tiempo de cada condición evaluada fue de 30 minutos. Cada resultado muestra la curva de polarización potenciodinámica correspondiente que permitió encontrar los parámetros necesarios por medio del método de extrapolación de Tafel.

El análisis de la parte de desgaste se realizó por medio de gravimetría con dos horas de duración de ensayo.

3.4.1 Caracterización de la arena.

En la **Figura 3-7** se presentan las micrografías de la arena antes y después de los ensayos de desgaste para una velocidad de 9,5 m/s y 11,5m/s. Se verifica que la arena tiene una forma angular que se conserva incluso después del impacto con la superficie. Además, es posible observar que hay una fractura superior de las partículas a mayor velocidad de impacto que sugiere una influencia directa de la forma de la partícula frente al comportamiento a erosión - corrosión.

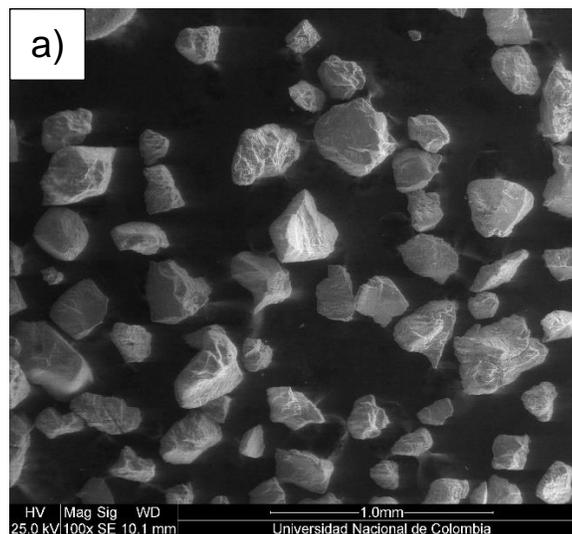


Figura 3-7: Micrografía SEM de las partículas de SiO₂ para: a) Arena sin usar b) Arena después de ejecutado el ensayo de erosión a 9,5 m/s y c) Arena después de ejecutado el ensayo de erosión a 11,5 m/s.

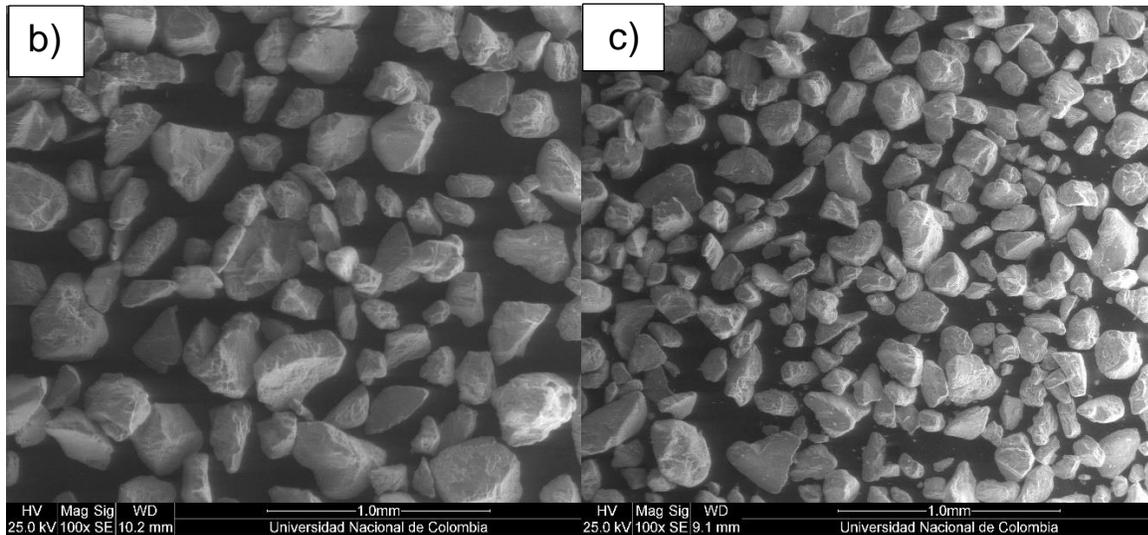


Figura 3-7: (Continuación).

3.4.2 Ensayos Electroquímicos.

Los ensayos electroquímicos de acuerdo a la norma se dividieron en dos partes: ensayos de corrosión pura (CP) y ensayos de corrosión con erosión (CCE), a continuación se presentan los resultados de cada uno.

▪ Ensayo electroquímico sin desgaste

Los ensayos de corrosión pura (CP) se realizaron en la celda de ensayos de E/C de impacto por chorro con solución electrolítica al 3,5% de NaCl en un rango de ± 300 mV de potencial y velocidad de barrido de 23 mV/min durante 30 min. Las muestras fueron nombradas según el ensayo, el recubrimiento, el ángulo y la velocidad usada, por ejemplo, D2 VNbC₂ CP A30 V9,5 corresponde a una muestra de acero AISI D2 recubierta con carburo de Niobio-Vanadio y sometida al ensayo de corrosión pura con un ángulo de impacto de 30° y una velocidad de flujo de 9,5 m/s.

El número de Reynolds para todas las condiciones de ensayo fue superior a 3100, indicando un flujo turbulento. El flujo turbulento genera una destrucción de la capa límite de difusión ocasionando un barrido de los productos de corrosión cuando la solución entre en contacto con la superficie, este efecto elimina la reacción normal de corrosión en estado estacionario y en su lugar genera una condición de perturbación cinética. El resultado es una mayor corrosión en la ubicación del flujo turbulento con presencia de áreas erosionadas [4].

En la **figura 3.8** se presenta la curva de polarización potenciodinámica para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°. Se puede observar una menor densidad de corriente de corrosión y un potencial más electropositivo para todos los recubrimientos con respecto al sustrato que indica un mejor comportamiento frente a ambientes agresivos. Los recubrimientos de NbC y VC exhibieron una densidad de corriente menor en un orden de magnitud comparada con la del acero. El carburo de niobio presentó el mejor comportamiento frente a la corrosión con una densidad de corriente de $7,36 \times 10^{-7}$ A/cm² para estas condiciones de ensayo.

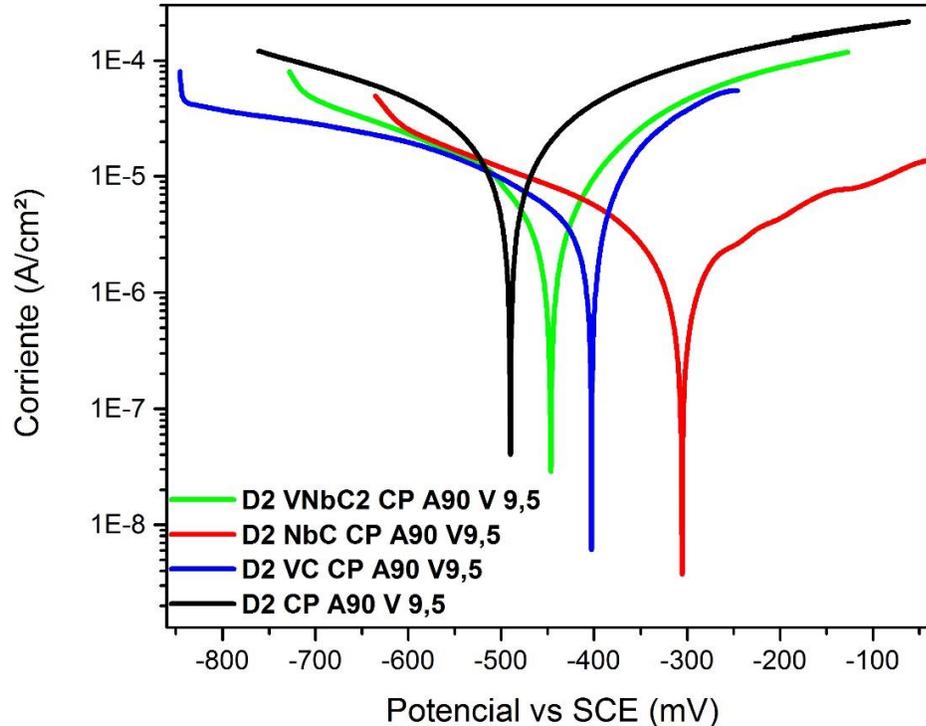


Figura 3-8: Curvas de polarización para el acero D2 y los recubrimiento de NbC, VC y VNbC₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.

La **figura 3-9** muestra las curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ sometidos a corrosión pura para una velocidad de flujo de 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 30°. Los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ presentaron una menor densidad de corriente comparada con el acero al igual que un potencial más electropositivo que el sustrato lo cual indica un comportamiento más noble y una resistencia a la corrosión más alta teniendo en cuenta que la densidad de corriente es un indicativo de la velocidad de corrosión que muestra un valor aproximado de la degradación del material en determinado tiempo. El mejor comportamiento lo exhibió el carburo de niobio con una densidad de corriente de $3,2 \times 10^{-6}$ A/cm².

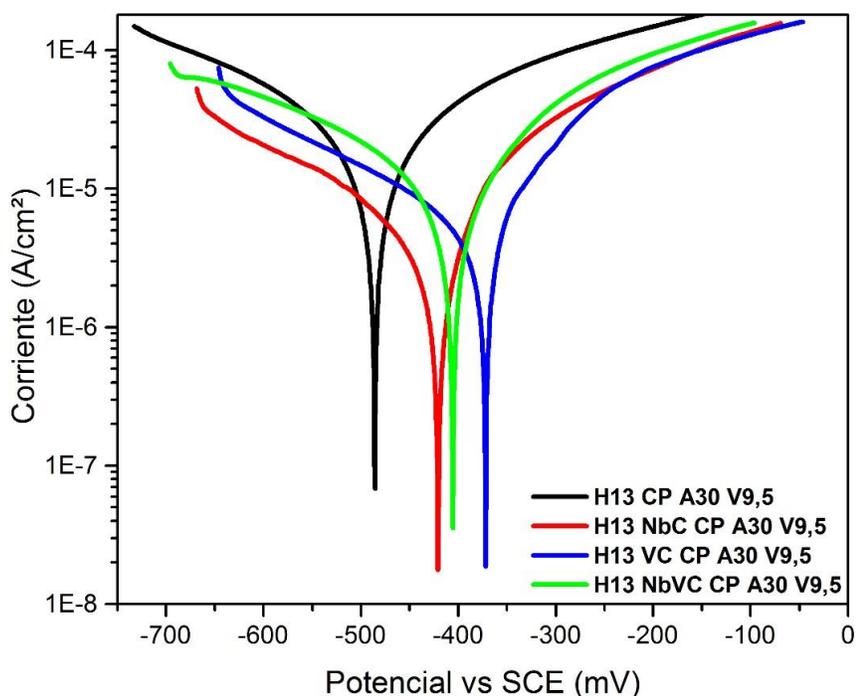


Figura 3-9: Curvas de polarización del acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ sometidos a corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 30°.

Se realizaron curvas polarización en ambos aceros y cada recubrimiento de NbC, VC y VNbC₂ para las diferentes condiciones de ensayo: velocidad de flujo 9,5 m/s y 11,5 m/s y ángulo de impacto 90° y 30°. Los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de extrapolación de Tafel se resumen en la Tabla 3-5 y 3-6 para el acero D2 y H13 respectivamente.

La **tabla 3-4** muestra los parámetros electroquímicos: densidad de corriente (i_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) obtenidos por el método de extrapolación de Tafel para el

acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y 11,5 m/s con un ángulo de impacto de 90° y 30°.

De la **tabla 3-4** se puede observar que los carburos binarios presentan una menor densidad de corriente en un orden de magnitud con respecto al acero D2 y que para una baja velocidad de flujo existe un aumento en la densidad de corriente que se ve reflejado en una menor resistencia a la corrosión fenómeno que se puede deber a la posible acumulación de electrolito en los bordes de la zona expuesta que genera corrosión localizada y aumento de la degradación del material.

El recubrimiento de carburo de niobio-vanadio presentó una menor densidad de corriente y un potencial de corrosión menos negativo con respecto al acero D2 sin recubrir, lo cual indica un mejor comportamiento frente a ambientes agresivos. El aumento en la velocidad de impacto del flujo en contacto con el recubrimiento de VNbC₂ generó un aumento en la densidad de corrosión. Este efecto se muestra de igual forma para el acero D2 en un orden de magnitud con respecto a la velocidad de flujo de 9,5 m/s.

Se puede concluir que el mejor comportamiento frente a la corrosión en la mayoría de las condiciones de ensayo lo presenta el recubrimiento de carburo de Niobio (NbC) sobre el acero D2, teniendo en cuenta los valores obtenidos para la densidad de corriente que brinda un valor aproximado de la velocidad de corrosión y que se ve reflejado en la degradación del material. Este resultado pudo deberse a la generación de una capa protectora que se forma rápidamente en la atmosfera[62].

Corrosión Pura			Ecorr	icorr
Muestra	Angulo (Grados)	Velocidad (m/s)	(mV)	(A/cm ²)
D2 sustrato	A90	V9,5	-491	9,92x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-484	1,43X10 ⁻⁰⁵
	A30	V9,5	-467	7,40X10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-468	1,18X10 ⁻⁰⁵
D2 VC	A90	V9,5	-403	8,93X10 ⁻⁰⁷
		V11,5	-331	6,31X10 ⁻⁰⁷
	A30	V9,5	-312	7,72X10 ⁻⁰⁷
		V11,5	-307	5,69X10 ⁻⁰⁷
D2 NbC	A90	V9,5	-307	7,36X10 ⁻⁰⁷
		V11,5	-349	3,46X10 ⁻⁰⁷
	A30	V9,5	-417	8,44X10 ⁻⁰⁷
		V11,5	-294	4,91X10 ⁻⁰⁷
D2 VNbC ₂	A90	V9,5	-446	2,62X10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-429	3,91X10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-420	3,07X10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-442	4,35X10 ⁻⁰⁶

Tabla 3-4 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato D2 sin recubrir y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.

La **tabla 3-5** resume los parámetros electroquímicos: densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr), obtenidos por el método de extrapolación de Tafel para el acero AISI H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y 11,5 m/s con un ángulo de impacto de 90° y 30°.

Corrosión Pura			Ecorr	Icorr
Muestra	Angulo (Grados)	Velocidad (m/s)	(mV)	(A/cm ²)
H13 sustrato	A90	V9,5	-417	1,43x10 ⁻⁰⁵
		V11,5	-418	1,71x10 ⁻⁰⁵
	A30	V9,5	-486	9,91x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-501	1,11x10 ⁻⁰⁵
H13 VC	A90	V9,5	-354	3,88x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-410	7,44x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-373	4,02x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-498	9,05x10 ⁻⁰⁶
H13 NbC	A90	V9,5	-435	6,18x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-439	6,49x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-421	3,20x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-438	6,41x10 ⁻⁰⁶
H13 VNbC ₂	A90	V9,5	-439	5,26x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-444	8,75x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-405	5,81x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-493	8,02x10 ⁻⁰⁶

Tabla 3-5 Densidad de corriente (i_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) para el sustrato AISI H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo corrosión pura a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.

De la **tabla 3-5** podemos observar que los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ presentaron una menor densidad de corriente en un orden de magnitud con respecto al acero H13 que indica una velocidad de corrosión menor y por lo tanto una menor pérdida de material. Por otro lado, una mayor velocidad de flujo generó un aumento en la densidad de corriente de corrosión para todos los recubrimientos. El ángulo no mostró una diferencia significativa en el comportamiento a la corrosión para los recubrimientos analizados.

También se puede observar que para la mayor velocidad (11,5 m/s) quién mostró mejor comportamiento a la corrosión fue el recubrimiento de carburo de niobio NbC. Es decir, en condiciones más agresivas la homogeneidad, el espesor y las propiedades inherentes del niobio propiciaron una menor densidad de corriente.

La **figura 3-10** muestra la microscopia laser confocal de la superficie del recubrimiento de carburo ternario sobre acero D2 sometido a corrosión pura con un ángulo de impacto de 90° y 30° a una velocidad de 11,5 m/s en donde se evidencia la degradación del material con mayor grado de severidad para el ángulo 30° esto se debe a la posible delaminación

de la capa para ángulos oblicuos que genera un mayor desprendimiento del material.[9], [12], [22]

Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio sobre acero D2 en un área de 250 x 250 μm sometido a corrosión pura para un ángulo de impacto de 30° mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de 0,498 μm y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de 5,042 μm . Los valores de oblicuidad de Skewness ($PS_{sk} = -0,693$) y del parámetro de Curtosis ($PS_{ku} = 4,659$) sugieren que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene “poros” en este caso este valor nos revela la presencia de surcos producto del impacto repetido de las partículas (valor de $PS_{sk} < 0$). El parámetro de curtosis nos revela la presencia de picos con una distribución de la altura alta es decir son puntiagudos, seguramente debido a la superposición de los huecos formados por el impacto de las partículas ($PS_{ku} > 3$)[87], [88].

De igual manera, los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio en un área de 250 x 250 μm sometido a corrosión pura para un ángulo de impacto de 90° mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de 0,301 μm y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de 3,707 μm . Los valores de oblicuidad de Skewness ($PS_{sk} = -0,098$) y del parámetro de Curtosis ($PS_{ku} = 4,640$) indican que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene surcos producidos por el impacto repetido de las partículas (valor de $PS_{sk} < 0$) y los picos producto de las huellas dejadas por las partículas tienen una distribución de la altura alta es decir los picos tienen un perfil puntiagudo ($PS_{ku} > 3$) [87], [88].

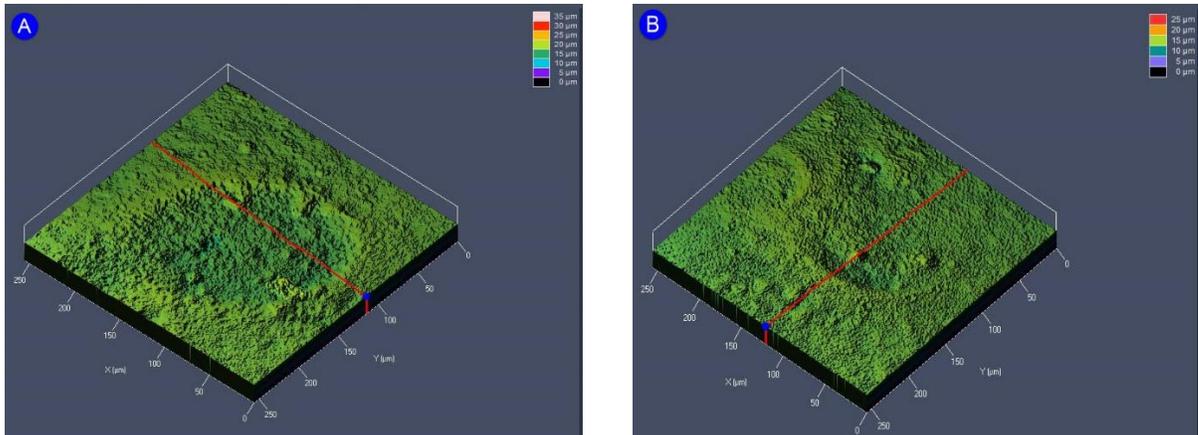


Figura 3-10: Microscopia CONFOCAL de la superficie del recubrimiento de VNbC₂ sobre acero D2 sometido a corrosión pura bajo una velocidad de impacto de flujo de 11,5 m/s con un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°

En la micrografía SEM (**Figura 3-11**) se puede ver con más detalle la superficie degradada del recubrimiento de carburo VNbC₂ sobre acero D2 sometido a corrosión pura con un ángulo de impacto de 90° y una velocidad de impacto de flujo de 11,5m/s en donde se muestra residuos de NaCl y mapas de una superficie atacada por la corrosión. De igual manera, se puede observar la marca dejada por la corrosión alrededor del “o’ring” que protegía el área no expuesta a la corrosión debido posiblemente a una corrosión localizada producto de la acumulación de electrolito en la zona. Así mismo, el análisis químico en la zona expuesta indica la presencia de Fe posiblemente por residuos de ferro-aleación.

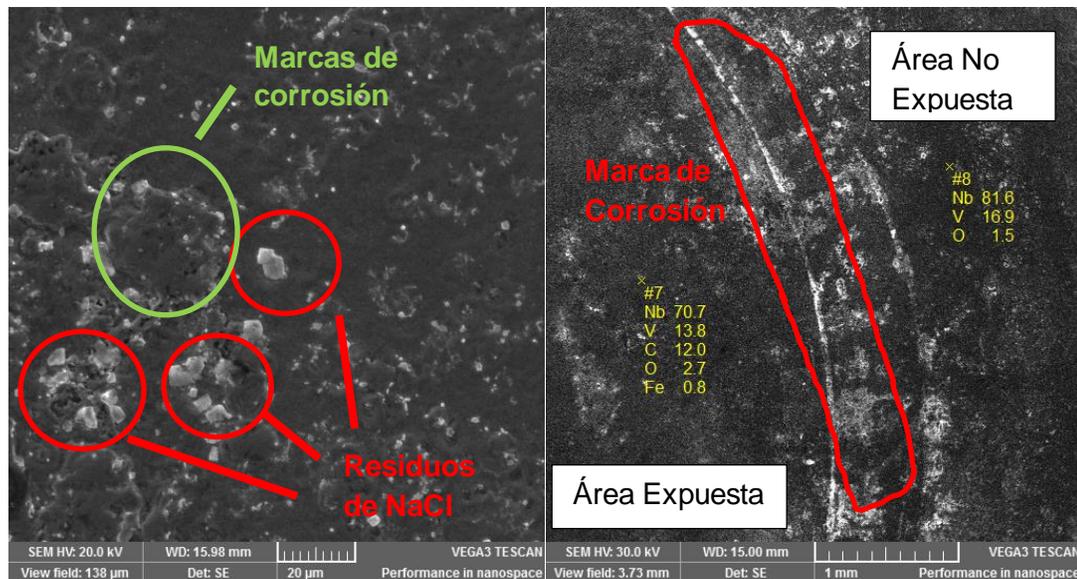


Figura 3-11: Micrografía SEM del recubrimiento de VNbC₂ sobre acero D2 después de ser sometido a corrosión pura a un ángulo de 90° y velocidad de flujo de 11,5m/s.

No se presentan micrografías SEM para el acero AISI H13 debido a que presentan un comportamiento similar a las huellas dejadas sobre el acero AISI D2.

▪ Ensayo Electroquímico con Desgaste.

Este ensayo descrito como Corrosión con Erosión (CCE) se realizó en una celda de tres electrodos acoplada a un potenciostato marca Gill AC. Los sustratos AISI D2 y AISI H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ fueron sometidos a un flujo constante de solución electrolítica de NaCl al 3,5% y un 10% en peso de partículas de sílice (SiO₂) durante 30 minutos con una tasa de barrido de 23mV/min y un rango de potencial de $\pm 300mV$.

En la **figura 3-12** se muestra las curvas de polarización para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ obtenidas a través del ensayo de corrosión con erosión (CCE) bajo una velocidad de 11,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.

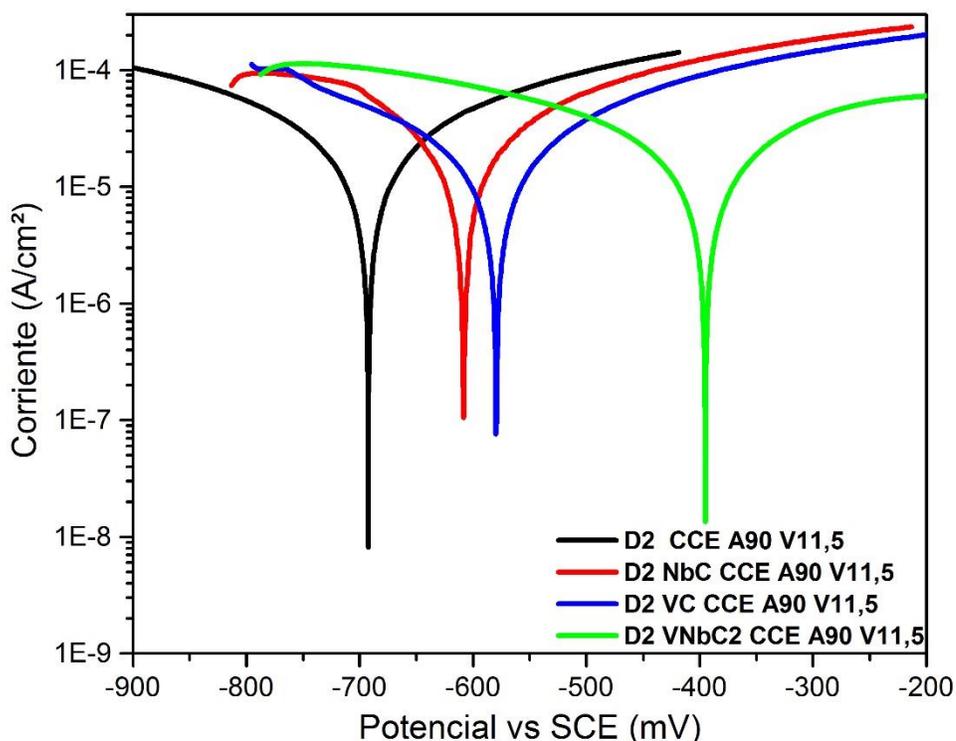


Figura 3-12: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 y los recubrimiento de NbC, VC y VNbC₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.

Se puede observar en la **figura 3-12** un potencial menos negativo y una menor densidad de corriente para todos los recubrimientos comparado con el sustrato. El recubrimiento de VNbC₂ mostro la menor densidad de corriente ($4,70 \times 10^{-6}$ A/cm²). Este resultado verifica que los recubrimientos en especial el VNbC₂ protege la superficie de una mayor degradación por corrosión.

La **figura 3-13** muestra las curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ obtenidas a través del ensayo de corrosión con erosión (CCE) bajo una velocidad de 11,5 m/s y un ángulo de impacto de 30°. Las curvas presentan una menor densidad de corriente para los recubrimientos y un potencial menos negativo que indica un comportamiento más noble frente al sustrato. Una menor densidad de corriente indica una mayor protección frente a la degradación por corrosión. La menor densidad de corriente la exhibe el recubrimiento de NbC con un valor de $6,41 \times 10^{-6}$.

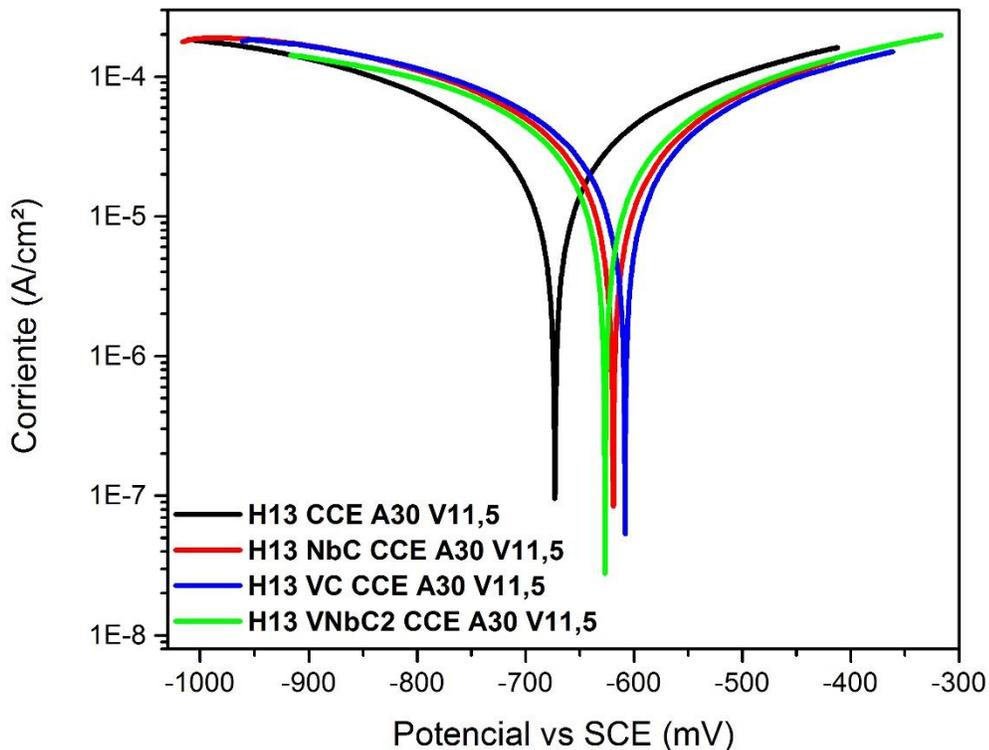


Figura 3-13: Curvas de polarización potenciodinámica para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ sometido a corrosión pura a una velocidad de flujo 9,5 m/s y un ángulo de impacto de 90°.

Se obtuvieron las curvas polarización potenciodinámica bajo el ensayo de corrosión con erosión (CCE) para ambos aceros y cada recubrimiento de NbC, VC y VNbC₂ en las diferentes condiciones de ensayo: velocidad de flujo 9,5 m/s y 11,5 m/s y ángulo de impacto 90° y 30°. Los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos por medio de extrapolación de Tafel se resumen en la **Tabla 3-6 y 3-7** para el acero D2 y H13 respectivamente.

La **tabla 3-6** muestra los parámetros electroquímicos: densidad de corriente (i_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) obtenidos por el método de extrapolación de Tafel para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosión con erosión (CCE) a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y 11,5 m/s con un ángulo de impacto de 90° y 30°.

De la **tabla 3-6** se puede analizar que la condición de máxima velocidad (11,5m/s) genera una mayor densidad de corriente para todas las muestras, con lo cual se puede inferir una influencia directa de la velocidad de flujo con la degradación del material, debido posiblemente a que la alta velocidad de flujo removi6 rápidamente la capa de pasivaci6n que se intent6 formar en la superficie generando una acci6n directa del electrolito con el recubrimiento o acero [9], [50]. De igual manera, el ángulo de 90° exhibe la mayor densidad de corriente para una velocidad de flujo de 11,5m/s con respecto al ángulo de 30°. Para todas las condiciones los recubrimientos presentaron una menor densidad de corriente comparada con la del acero lo cual indica una mayor protecci6n de la superficie del acero frente a la degradaci6n por corrosi6n.

El recubrimiento de VNbC₂ exhibi6 el mejor comportamiento en todas las condiciones frente a la corrosi6n con erosi6n comparado con los dem6s recubrimientos y el acero debido posiblemente al espesor de capa obtenido de 10,6 $\mu\text{m} \pm 0,8 \mu\text{m}$ con una interfaz lisa en toda la superficie del acero producto del porcentaje de carbono de 1,5% presente en la matriz y que constituye un factor importante en el proceso TRD.

La **tabla 3-7** muestra los parámetros electroquímicos: densidad de corriente (i_{corr}) y potencial de corrosi6n (E_{corr}) obtenidos por el método de extrapolaci6n de Tafel para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosi6n con

erosión (CCE) a una velocidad de flujo de 9,5 m/s y 11,5 m/s con un ángulo de impacto de 90° y 30°.

Corrosión Con Erosión			Ecorr	Icorr
Muestra	Angulo (Grados)	Velocidad (m/s)	(mV)	(A/cm ²)
D2 sustrato	A90	V9,5	-696	9,76x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-692	1,11x10 ⁻⁰⁵
	A30	V9,5	-670	7,64x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-679	9,26x10 ⁻⁰⁶
D2 VC	A90	V9,5	-565	7,06x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-580	8,14x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-589	6,13x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-589	6,64x10 ⁻⁰⁶
D2 NbC	A90	V9,5	-418	6,33x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-609	9,75x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-432	5,47x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-622	7,38x10 ⁻⁰⁶
D2 VNbC ₂	A90	V9,5	-415	3,28x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-395	4,70x10 ⁻⁰⁶
	A30	V9,5	-429	3,76x10 ⁻⁰⁶
		V11,5	-457	4,68x10 ⁻⁰⁶

Tabla 3-6 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosión con erosión a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90°.

De la **tabla 3-7** se puede analizar que la condición de mayor velocidad (11,5m/s) genera una mayor densidad de corriente para todas las muestras que indica una mayor velocidad de corrosión y por lo tanto una mayor pérdida de material comparado con la condición de baja velocidad (9,5m/s). La densidad de corriente de todos los recubrimientos fue menor en un orden de magnitud con respecto a la del sustrato para todas las condiciones que implica una protección efectiva de la superficie del acero frente a ambientes de corrosión con erosión.

El aumento de la densidad de corriente al aumentar la velocidad de flujo se debe posiblemente a que el impacto de las partículas de sílice (SiO₂) a una alta velocidad puede remover rápidamente la capa de pasivación que se forma en la superficie del recubrimiento lo cual se traduce en una acción directa del electrolito con la superficie [9], [50]. Este comportamiento es similar para el sustrato.

El recubrimiento de NbC exhibió la menor densidad de corriente ($4,03 \times 10^{-06}$) para un ángulo de impacto de 30° y velocidad de 9,5 m/s con respecto a la de los demás recubrimientos lo cual indica una menor velocidad de corrosión, es decir, una menor degradación por corrosión con erosión del material, esto debido posiblemente a la formación de una capa de Óxido de Niobio Nb_2O_5 que tiene alta estabilidad química y excelente resistencia a la corrosión [14], [28]. La condición de alta dureza que tienen los recubrimientos de NbC ($22,9 \pm 0,8$ Gpa), VC ($28,1 \pm 0,7$ Gpa) y VNbC₂ (32 ± 2 Gpa) [14], [15], [38], les da una protección adicional al impacto de las partículas de sílice SiO₂.

Para el ángulo normal y baja velocidad el recubrimiento de VC presentó el mejor comportamiento frente a la corrosión con erosión debido, en gran parte, a su alta dureza $28,1 \pm 0,7$ Gpa [92], [93], propiedad que le da una protección adicional frente a la erosión.

Corrosión Con Erosión			Ecorr	icorr
Muestra	Angulo (Grados)	Velocidad (m/s)	(mV)	(A/cm ²)
H13 sustrato	A90	V9,5	-635	$1,43 \times 10^{-05}$
		V11,5	-664	$1,56 \times 10^{-05}$
	A30	V9,5	-645	$1,07 \times 10^{-05}$
		V11,5	-645	$1,48 \times 10^{-05}$
H13 VC	A90	V9,5	-550	$3,89 \times 10^{-06}$
		V11,5	-619	$6,46 \times 10^{-06}$
	A30	V9,5	-559	$6,93 \times 10^{-06}$
		V11,5	-608	$9,19 \times 10^{-06}$
H13 NbC	A90	V9,5	-639	$7,31 \times 10^{-06}$
		V11,5	-633	$8,73 \times 10^{-06}$
	A30	V9,5	-647	$4,03 \times 10^{-06}$
		V11,5	-619	$5,53 \times 10^{-06}$
H13 VNbC ₂	A90	V9,5	-611	$5,58 \times 10^{-06}$
		V11,5	-617	$6,14 \times 10^{-06}$
	A30	V9,5	-596	$4,59 \times 10^{-06}$
		V11,5	-627	$7,45 \times 10^{-06}$

Tabla 3-7 Densidad de corriente (icorr) y potencial de corrosión (Ecorr) para el sustrato H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ bajo el ensayo de corrosión con erosión a una velocidad de flujo de 9,5m/s y 11,5m/s y un ángulo de impacto de 30° y 90° .

En las condiciones más agresivas de ángulo normal y alta velocidad (11,5 m/s) el mejor comportamiento lo presentó el recubrimiento de VNbC₂, al exhibir una menor densidad de corriente de corrosión ($6,14 \times 10^{-06}$) y que lleva a suponer que la acción combinada de las

propiedades de los carburos binarios en el carburo ternario le dan la ventaja frente al comportamiento a la corrosión y a la erosión.

La **figura 3-14** muestra la micrografía laser confocal para el carburo VNbC₂ depositado sobre el acero D2 sometido a corrosión con erosión bajo una velocidad de 11,5m/s y ángulo de impacto de: a) 30° y b) 90°. Se puede ver la huella dejada por el impacto repetido de las partículas de sílice (SiO₂) ocasionando una mayor degradación del material para un ángulo de impacto de 30° complementando los resultados obtenidos por medio de las curvas de polarización potenciodinámica y el método de extrapolación de Tafel.

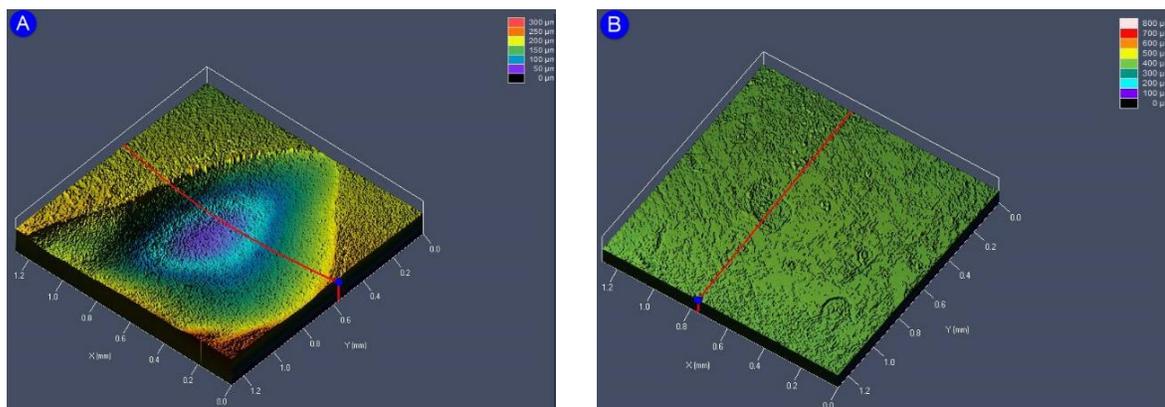


Figura 3-14: Microscopia CONFOCAL de la superficie del carburo ternario VNbC₂ sometido a corrosión con erosión bajo una velocidad de impacto de flujo de 11.5 m/s con un ángulo de impacto de a) 30° y b) 90°

Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio sobre acero D2 en un área de 1,2 x 1,2 mm sometido a corrosión con erosión para un ángulo de impacto de 30° mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de 40,244 μm y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de 108,041 μm . Los valores de oblicuidad de Skewness (PS_{sk} = -0,507) y del parámetro de Curtosis (PS_{KU} = 2,270) indican que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene “poros” en este caso este valor nos revela la presencia de un cráter producto del impacto repetido de las partículas (valor de PS_{sk} < 0). El parámetro de curtosis nos indica que la distribución de la altura de la rugosidad es aplastada, (PS_{KU} < 3) [87], [88]. El volumen aproximado de la huella es de 0,6682 mm³.

Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de carburo de niobio-vanadio en un área de 1,2 x 1,2 mm sometido a corrosión con erosión para un

ángulo de impacto de 90° mostraron una rugosidad media de la superficie (PSa) de $4,090 \mu\text{m}$ y una profundidad de valle media de superficie (PSv) de $21,837 \mu\text{m}$. Los valores de oblicuidad de Skewness ($PS_{sk} = 0,095$) y del parámetro de Curtosis ($PS_{ku}=5,346$) indican que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene picos (valor de $PS_{sk} > 0$) y estos picos tienen una distribución de la altura alta es decir los picos tiene un perfil puntiagudo ($PS_{ku} > 3$) [87], [88].

La **figura 3-15** muestra la micrografía del recubrimiento VNbC_2 después de ser sometido a corrosión con erosión para un ángulo de impacto de 90° y velocidad de impacto de 11.5m/s . se puede observar las marcas dejadas por la erosión tras el impacto de las partículas de SiO_2 al igual que la degradación del material ocasionada por la corrosión.

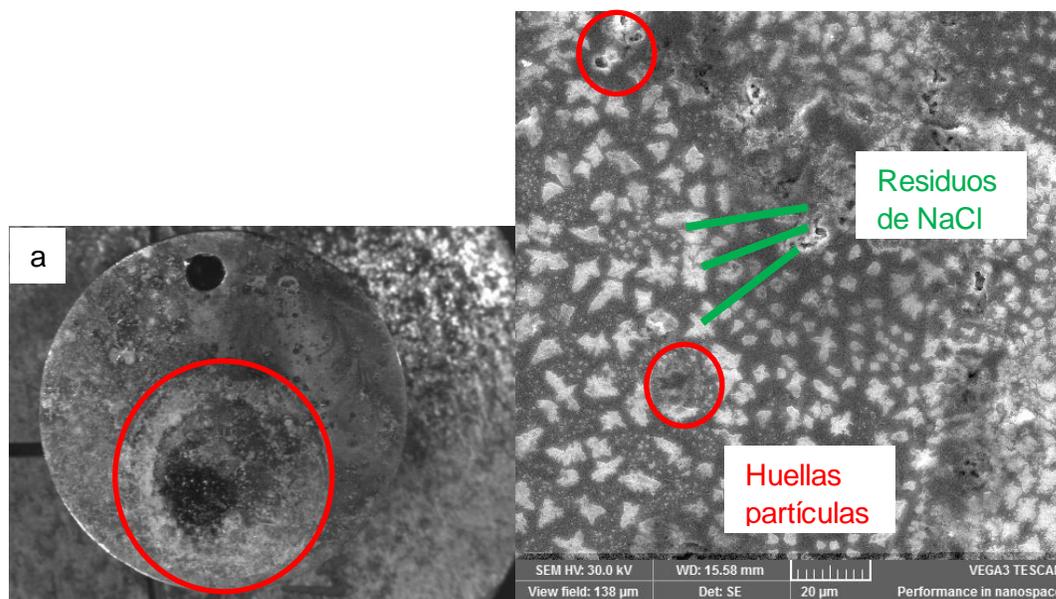


Figura 3-15: Micrografía SEM del carburo de VNbC_2 después de ser sometido al ensayo de Corrosión con Erosión para un ángulo de impacto de 90° una velocidad de impacto de flujo de $11,5 \text{ m/s}$.

3.4.3 Ensayos de Desgaste

Se realizaron los ensayos de desgaste siguiendo lo recomendado por la norma ASTM G119 [2] para determinar las pérdidas de masa asociadas a los mismos. Este proceso consta de dos ensayos: uno de erosión pura (W_0) que fue realizado con una solución de agua destilada y desionizada para disminuir la corrosión asociada con la misma, además de un voltaje de $-1V$ por debajo del potencial de reposo como protección catódica, agregada con partículas de SiO_2 a una concentración del 10% en peso. El otro ensayo de erosión-corrosión (T) que se realizó con solución salina al 3,5% de NaCl y 10% en peso de SiO_2 . Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

▪ Erosión Pura (W_0).

En la **figura 3-16** se muestra la tasa de pérdida de material en mm/año asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W_0) para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂.

La pérdida de masa asociada a la erosión pura para el sustrato y los recubrimientos de NbC y VC se incrementa a medida que se incrementa la velocidad. Se puede suponer que existe una influencia directa de la velocidad de flujo en la pérdida de material por erosión.

Es posible que debido a un grado de ductilidad del recubrimiento de VNbC₂ la energía entregada por el impacto de las partículas de SiO_2 sobre la superficie pueda ser absorbida mediante deformación plástica, sin presentar fractura frágil ni desprendimiento de material medible, lo que registra pérdidas de masa nulas (fuera del rango del equipo $\pm 0,0001$). Para el ángulo de 30° y velocidad de 11,5 m/s, se presenta un caso particular en donde se registra pérdida de masa para el recubrimiento de VNbC₂ debido posiblemente a la delaminación y desprendimiento de la capa, causada por la velocidad alta de flujo y el impacto continuo de las partículas en ángulo oblicuo que favorece el desprendimiento de material [94]–[96].

Por otro lado, la combinación entre ángulo de impacto rasante y velocidad alta de flujo (11,5 m/s) ocasiona un incremento en la acción de corte de las partículas abrasivas que se ve reflejado en el aumento de la eficiencia de remoción de material, esto explica porque el sustrato D2 muestra un valor cercano a 1020 ± 51 mm/año.

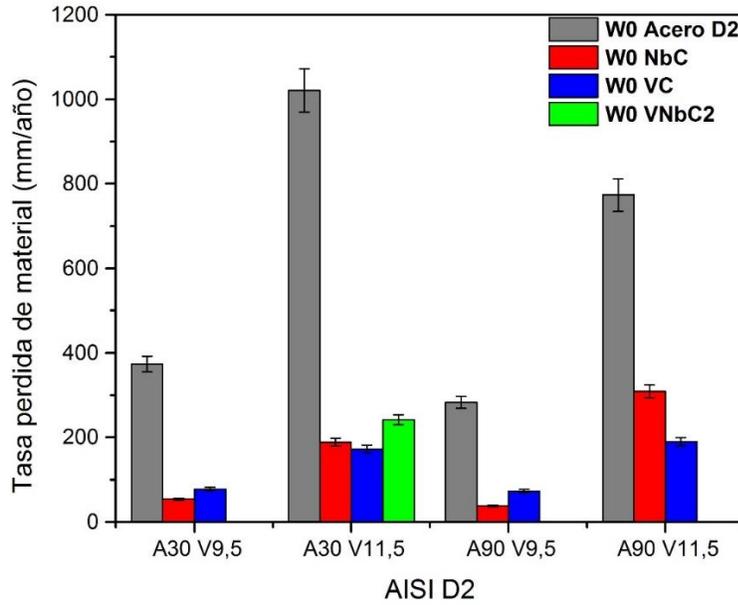


Figura 3-16: Tasa de pérdida de masa para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W₀).

En la **figura 3-17** se muestra la tasa de pérdida de material asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W₀) para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂.

Para el acero AISI H13 y el recubrimiento de NbC el incremento de la velocidad de flujo muestra un aumento en la pérdida de masa para ambos ángulos de impacto. Por otro lado, el recubrimiento de VC exhibe un aumento en la pérdida de material al pasar de una velocidad de flujo de 9,5 m/s a 11,5 m/s para el ángulo rasante.

Los recubrimientos de VC y VNbC₂ presentan una mayor pérdida de material asociada a la erosión pura para una velocidad de flujo de 9,5 m/s, independientemente del ángulo de impacto, debido posiblemente al impacto continuo de las partículas sobre la superficie del recubrimiento, llevando a su fractura en algunas zonas tanto en ángulo normal como rasante, causando el desprendimiento del recubrimiento en el sustrato. De esta manera, el sustrato queda expuesto generando cráteres y proas que ocasionan la erosión del

material y el comportamiento es similar al material sin recubrir, incluso se registra una mayor pérdida de masa [12].

Sin embargo, la adición de una capa protectora de NbC, VC y VNbC₂, en ambos aceros y en especial en el acero D2, presentó efectos benéficos en la pérdida de masa del material por erosión pura (W_0) para la mayoría de las condiciones de ensayo.

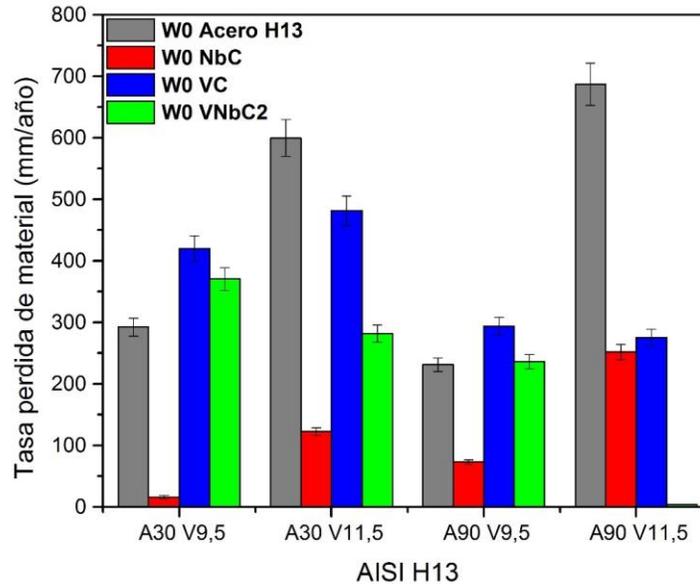


Figura 3-17: Tasa de pérdida de masa para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión pura (W_0).

▪ Erosión-Corrosión (T).

En la **figura 3-18** se muestra la pérdida de material asociada al ensayo de erosión-corrosión para el acero AISI D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂. Se puede observar que para el acero y los recubrimientos la tasa de pérdida de masa incrementa cuando se aumenta la velocidad de flujo tanto para ángulo normal como rasante.

El mayor desgaste se presenta para el acero D2 en las condiciones de ángulo rasante y velocidad de flujo de 11,5 m/s con un valor cercano a 1044 ± 52 mm/año debido posiblemente al aumento de la acción de corte en las partículas ocasionado por el ángulo

rasante y por la velocidad alta de flujo (11,5 m/s) que se ve reflejado en el aumento en la eficiencia de remoción de material.

Los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ muestran un efecto benéfico frente al desgaste ocasionado por erosión corrosión, en especial el recubrimiento de VNbC₂ muestra una reducción de remoción de material superior al 92% frente al acero D2 para todas las condiciones ensayadas debido posiblemente a una alta deformación plástica ocasionada por el impacto de las partículas abrasivas, sin presentar mayor desprendimiento de material (punto crítico de deformación plástica) lo que produce pérdidas de masa bajas. Sin importar si el deterioro de la superficie se genere a 30° o a 90° el recubrimiento de VNbC₂ es capaz absorber la energía de los impactos mediante deformación plástica.

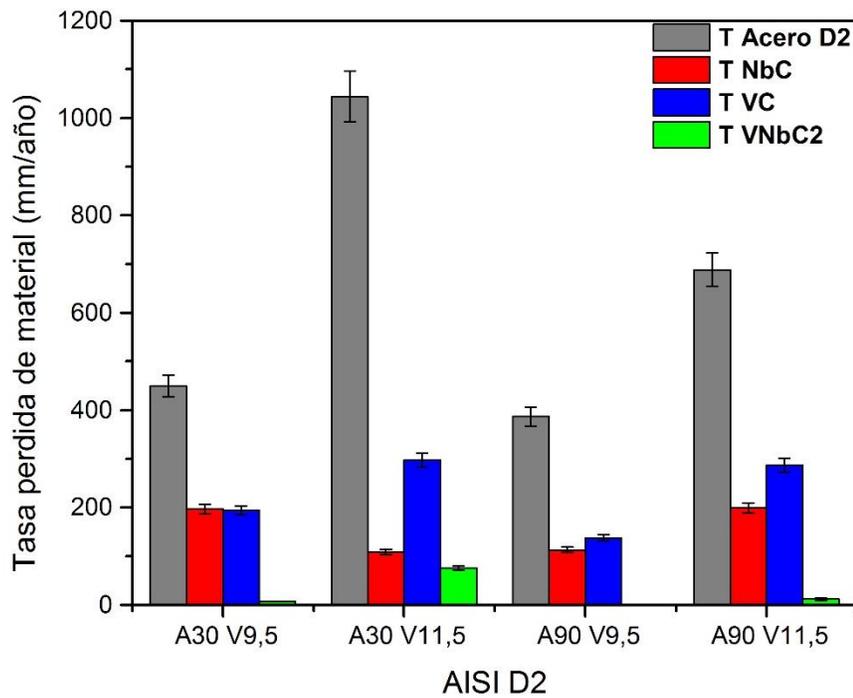


Figura 3-18: Tasa de pérdida de masa para el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión-corrosión (T).

En la **figura 3-19** se muestra la pérdida de material asociada al ensayo de erosión-corrosión para el acero AISI H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂. Se observa una relación directa entre la velocidad de flujo y la pérdida de masa que se aumenta al aumentar la velocidad de flujo.

La combinación de ángulo de impacto de 30° y velocidad de flujo de 11,5 m/s fue la condición más agresiva para el acero y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ debido posiblemente al aumento de la acción de corte de las partículas abrasivas ocasionada por el ángulo rasante e incrementada por la velocidad alta de flujo.

El recubrimiento de VNbC₂ pese a no mostrar una diferencia marcada, con respecto a los recubrimientos de NbC y VC, en la protección frente al desgaste ocasionado por el ensayo de erosión-corrosión, si presenta un efecto benéfico con respecto al sustrato en todas las condiciones ensayadas. Esto se debe a que el proceso erosivo es altamente dependiente de la dureza de la superficie del material impactado y de la velocidad de las partículas. Por otro lado, el proceso corrosivo es altamente dependiente del tipo de capa formada.

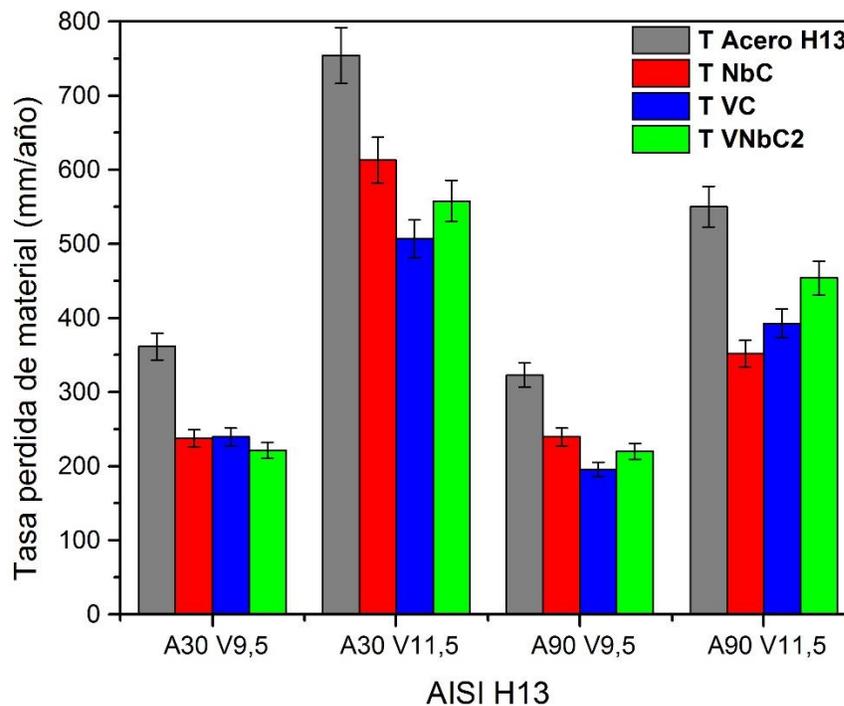


Figura 3-19: Tasa de pérdida de masa para el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ asociada al ensayo de desgaste por erosión-corrosión (T).

La **tabla 3-8 y 3-9** resume los valores de la tasa de pérdida de material debido a erosión pura (W_0) y Erosión-Corrosión (T) para el sustrato de acero AISI D2 y acero AISI H13 y los recubrimientos de Nb, VC y VNbC₂.

Muestra	Ángulo (Grados)	Velocidad (m/s)	Tasa de Pérdida de Material mm/año			
			T	Error ±	W ₀	Error ±
D2 sustrato	A90	V9,5	387	19	283	14
		V11,5	689	34	773	39
	A30	V9,5	450	22	374	19
		V11,5	1044	52	1021	51
D2 VC	A90	V9,5	138	7	73	4
		V11,5	287	14	190	9
	A30	V9,5	194	10	78	4
		V11,5	297	15	173	9
D2 NbC	A90	V9,5	113	6	38	2
		V11,5	199	10	309	15
	A30	V9,5	197	10	54	3
		V11,5	109	5	189	9
D2 VNbC2	A90	V9,5	0,711	0,04	---	---
		V11,5	12,1	3	---	---
	A30	V9,5	7	0,4	---	---
		V11,5	76	4	242	12

Tabla 3-8 Tasa de pérdida de material debido a erosión pura (W₀) y Erosión-Corrosión (T) para el acero AISI D2 y los recubrimientos de Nb, VC y VNbC₂.

Muestra	Ángulo (Grados)	Velocidad (m/s)	Tasa de Pérdida de Material mm/año			
			T	Error ±	W ₀	Error ±
H13 sustrato	A90	V9,5	323	16	231	12
		V11,5	550	27	687	34
	A30	V9,5	361	18	292	15
		V11,5	754	38	600	30
H13 VC	A90	V9,5	196	10	294	15
		V11,5	393	20	275	14
	A30	V9,5	240	12	420	21
		V11,5	507	25	482	24
H13 NbC	A90	V9,5	240	12	73	4
		V11,5	352	18	252	13
	A30	V9,5	238	12	16	3
		V11,5	613	31	122	6
H13 VNbC2	A90	V9,5	220	11	236	12
		V11,5	454	23	3,6	0,2
	A30	V9,5	221	11	371	18
		V11,5	558	28	282	14

Tabla 3-9 Tasa de pérdida de material debido a erosión pura (W₀) y Erosión-Corrosión (T) para el acero AISI H13 y los recubrimientos de Nb, VC y VNbC₂.

La **figura 3-20** corrobora que el recubrimiento de VNbC₂ sometido a erosión pura para un ángulo de 30° sufre un mayor desprendimiento de material a alta velocidad, mientras que bajo erosión-corrosión este fenómeno es menor, evidenciado por una huella de menor área. Debido a que la marca dejada por el impacto de las partículas es más grande que la resolución del equipo ésta no se muestra en su totalidad. El software del microscopio láser confocal nos brinda una aproximación del volumen de la huella, siendo para la huella de erosión pura de 4,404 mm³ y para la huella de E/C es de 6,437mm³. Como ésta es menor, se muestra a la mitad, por el contrario en la huella de erosión pura solo se ve la cuarta parte. Por lo tanto, el volumen de la huella aproximado sería de 17,616 mm³ para la huella de erosión pura y de 12,874mm³ para la huella de E/C, confirmando el mayor desprendimiento de material para la condición de erosión pura.

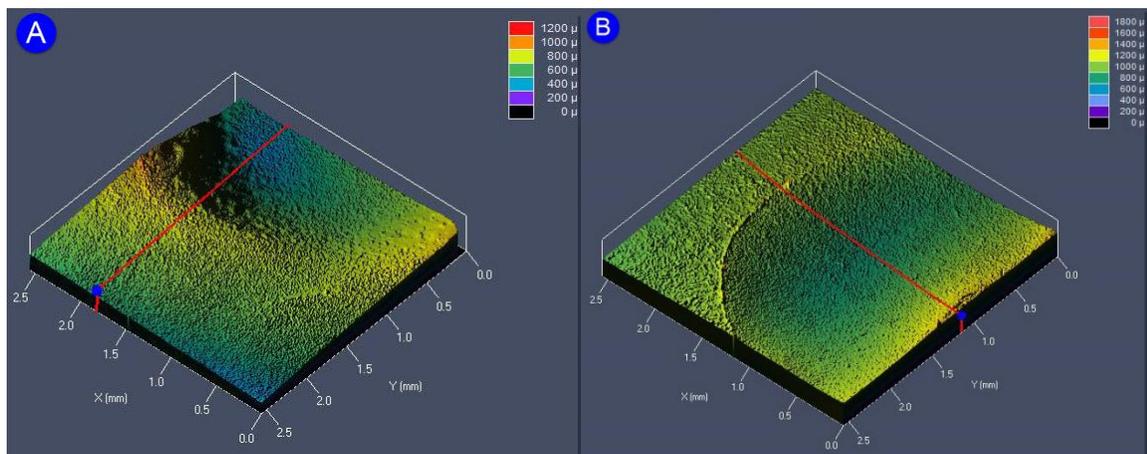


Figura 3-20: Microscopia Confocal del recubrimiento de VNbC₂ sometido a) erosión pura y b) Erosión-Corrosión bajo un ángulo de 30° y velocidad de flujo de 11,5 m/s.

Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de VNbC₂ sobre acero D2 en un área de 25 x 25 μm sometido a erosión pura para un ángulo de impacto de 30° y una velocidad de flujo de 11,5 m/s se muestran en la **tabla 3-10**, la rugosidad media de la superficie (PSa) de 104,027 μm y la profundidad de valle media de superficie (PSv) de 286,845 μm se aumentaron aproximadamente en un 300% y 110% respectivamente, con respecto a la superficie del recubrimiento antes del ensayo. El valor de oblicuidad de Skewness (PS_{sk} = -0,107) revela que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene cráteres producto del impacto repetido de las partículas (valor de PS_{sk} < 0). El parámetro

de curtosis ($PS_{KU} = 2,174$) sugiere una distribución de la altura aplastada ($PS_{KU} < 3$) [87], [88].

De la misma manera, los parámetros de rugosidad para el recubrimiento de $VNbC_2$ sobre acero D2 sometido a erosión-corrosión a un ángulo de impacto de 30° y velocidad de impacto de 11,5 m/s muestran una rugosidad media de la superficie (PSa) y una profundidad de valle media (PSv) aumentadas en más de 300% y 100% con respecto a la superficie del recubrimiento antes del ensayo (ver figura 3-3). El valor de oblicuidad de Skewness ($PS_{sk} = -0,107$) revela que la superficie del carburo de niobio-vanadio tiene cráteres producto del impacto continuo de las partículas (valor de $PS_{sk} < 0$). El parámetro de curtosis ($PS_{KU} = 2,174$) sugiere una distribución de la altura aplastada ($PS_{KU} < 3$) [87], [88].

$VNbC_2$	PSa [μm]	PSv [μm]	PS_{sk}	PS_{KU}	Vmz [mm^3]
Erosión pura	104,027	286,845	-0,107	2,174	17,616
Erosión-corrosión	99,193	233,346	-0,151	2,562	12,874

Tabla 3-10 Parámetros del perfil de rugosidad para el recubrimiento de $VNbC_2$ sometido a erosión pura y erosión corrosión bajo un ángulo de impacto de 30° y una velocidad de flujo de 11,5 m/s.

En la **figura 3-21** se compara el acero D2 sin recubrir frente al recubrimiento de $VNbC_2$ después del ensayo de erosión pura para un ángulo normal y una velocidad de flujo de 11,5 m/s. la escala esta medida en el eje z positivo, es decir, como se observa el cráter dejado por el impacto de las partículas, éste toma el menor valor de la escala al estar más cerca del cero en el eje Z y la superficie toma el mayor valor al estar más alejado del cero en el eje Z.

El volumen de la huella dejada para el acero es de $6,3 \text{ mm}^3$ teniendo en cuenta que solo se presenta una parte del cráter ya que la resolución del equipo no permite observar la huella por completo. Por otro lado, el recubrimiento de $VNbC_2$ presentó unos pequeños cráteres dejados por el impacto de las partículas, estas huellas no registraron pérdida de masa en la balanza pese a la resolución del equipo de 0,0001 g. Sin embargo, la imagen del microscopio láser confocal muestra una de las huellas con un volumen aproximado de $0,039 \text{ mm}^3$ claramente menor que el observado para el acero. Este resultado revela el efecto benéfico otorgado por el recubrimiento para las condiciones de erosión pura mostradas.

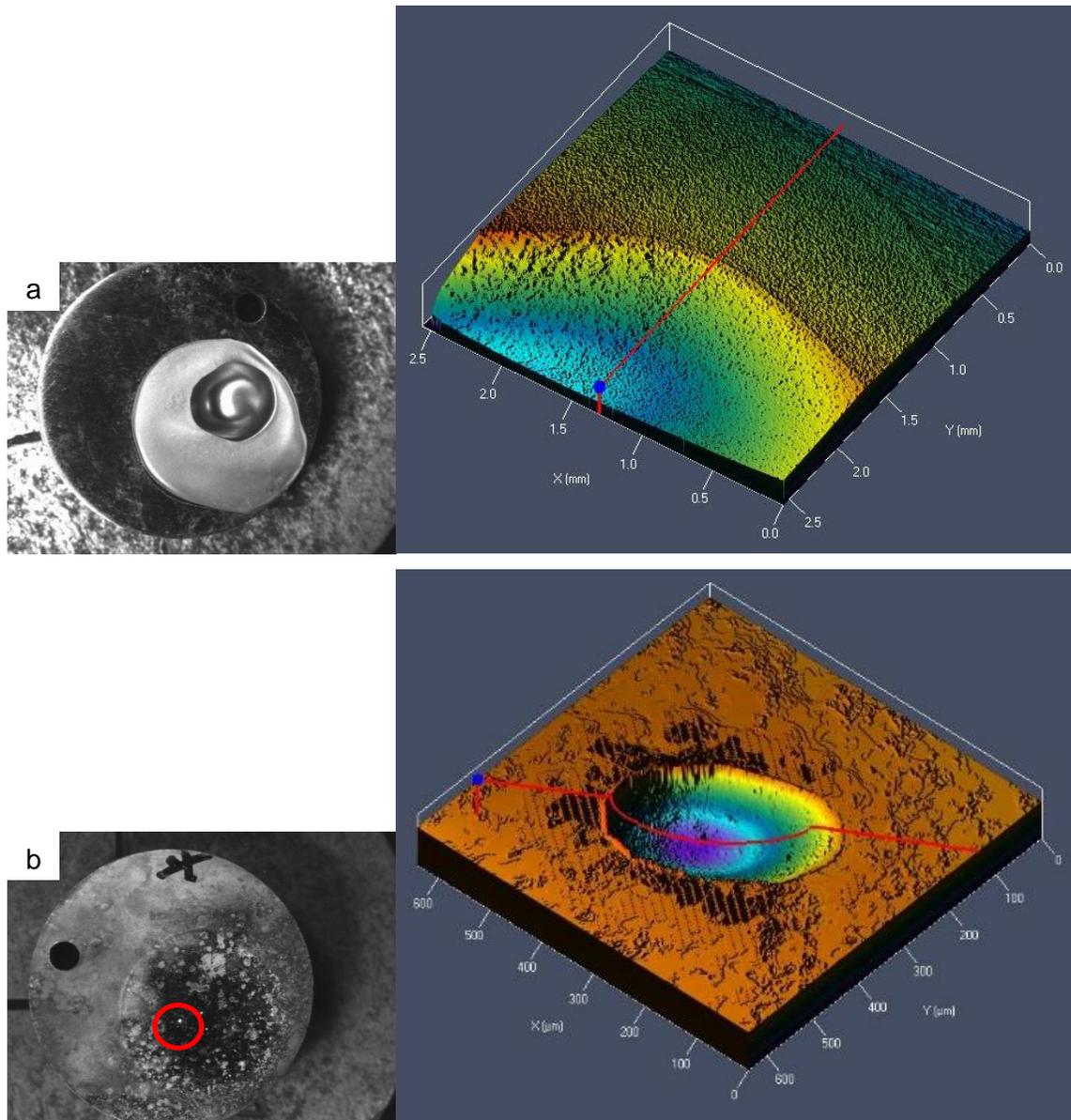


Figura 3-21: Micrografías e imágenes de microscopía láser confocal después del ensayo de erosión pura bajo un ángulo de 90° y una velocidad de flujo de $11,5\text{m/s}$ para a) el acero AISI D2 y b) el recubrimiento de VNbC₂.

Los parámetros de rugosidad para el acero D2 y el recubrimiento se muestran en la **tabla 3-11**. Se puede observar que la rugosidad media de la superficie (PSa) es 15 veces menor para el recubrimiento de VNbC₂ al igual que la profundidad de valle media (PSv) siendo 7 veces menor lo cual indica que el recubrimiento presenta menor daño superficial ocasionado por el impacto de las partículas debido posiblemente a algún grado de capacidad para absorber la energía del impacto. El valor de oblicuidad de Skewness negativo ($PS_{SK} < 0$) para ambas muestras revela la presencia de surcos en la superficie

debido posiblemente al impacto de las partículas. El parámetro de curtuosis ($PS_{KU}=2,094$) para el acero muestra que la distribución de altura de la rugosidad de la superficie es más aplastada ($PS_{KU} < 3$). Por el contrario, para el recubrimiento de VNbC₂ el parámetro de curtuosis ($PS_{KU}=8,279$) sugiere que la rugosidad de la superficie es puntiaguda ($PS_{KU} > 3$).

Erosión pura	PSa [μm]	PSv [μm]	PS _{sk}	PS _{KU}	Vmz [mm^3]
Acero	196,804	532,386	-0,067	2,094	6,3
VNbC ₂	12,434	76,122	-2,566	8,279	0,039

Tabla 3-11 Parámetros del perfil de rugosidad para el acero D2 sin recubrir y el recubrimiento de VNbC₂ después del ensayo de erosión pura bajo ángulo de impacto normal y velocidad de flujo de 11,5 m/s.

La **figura 3-22** muestra la huella dejada en el acero D2 sin recubrir en un área de 2,5 x 2,5 mm y el recubrimiento de VNbC₂ en un área de 1,2 x 1,2 mm después del ensayo de erosión-corrosión bajo una velocidad de impacto de 11,5 m/s y ángulo de impacto normal.

Se puede observar un cráter mayor para el acero frente al del recubrimiento, ocasionado por el impacto continuo de las partículas de sílice, que se ve reflejado en una mayor pérdida de material (689 ± 34 mm/año) para el sustrato y ($12,1 \pm 3$ mm/año) para el recubrimiento. El volumen de la huella dejada en el acero D2 es de $5,705 \text{ mm}^3$. Teniendo en cuenta que se puede observar solo un tercio de esta, el volumen total es aproximadamente de $17,115 \text{ mm}^3$, siendo inferior al volumen del recubrimiento el cual es de $0,354 \text{ mm}^3$. Este resultado revela el efecto benéfico de la capa en el acero D2 para el ensayo de erosión-corrosión.

Los parámetros del perfil de rugosidad se muestran en la **tabla 3-12** en donde se puede observar que el parámetro de rugosidad media de la superficie (PSa) y la profundidad de valle media (PSv) para el recubrimiento de VNbC₂ es menor en aproximadamente 2 y 4 veces respectivamente con respecto al acero D2, lo cual indica que la superficie del recubrimiento fue menos afectada por el impacto de las partículas y la corrosión generada por el electrolito. El valor de oblicuidad de Skewness positivo ($PS_{SK} > 0$) para el recubrimiento de VNbC₂ muestra que la superficie tiene picos y negativo para el acero D2 muestra que la superficie tiene cráteres. Por lo tanto, se puede concluir que la superficie del acero presenta más cráteres, ocasionados por el impacto de las partículas, que el recubrimiento, el cual al presentar picos sugiere que la superficie logra absorber la energía de las partículas con algún grado de deformación plástica.

El parámetro de curtuosis (PS_{ku}) menor que 3 para ambos aceros sugiere que la superficie analizada tiene una distribución de rugosidad en mayor medida aplastada, es decir, se puede suponer que hubo algún grado de aplastamiento de los picos o “sandblastig”.

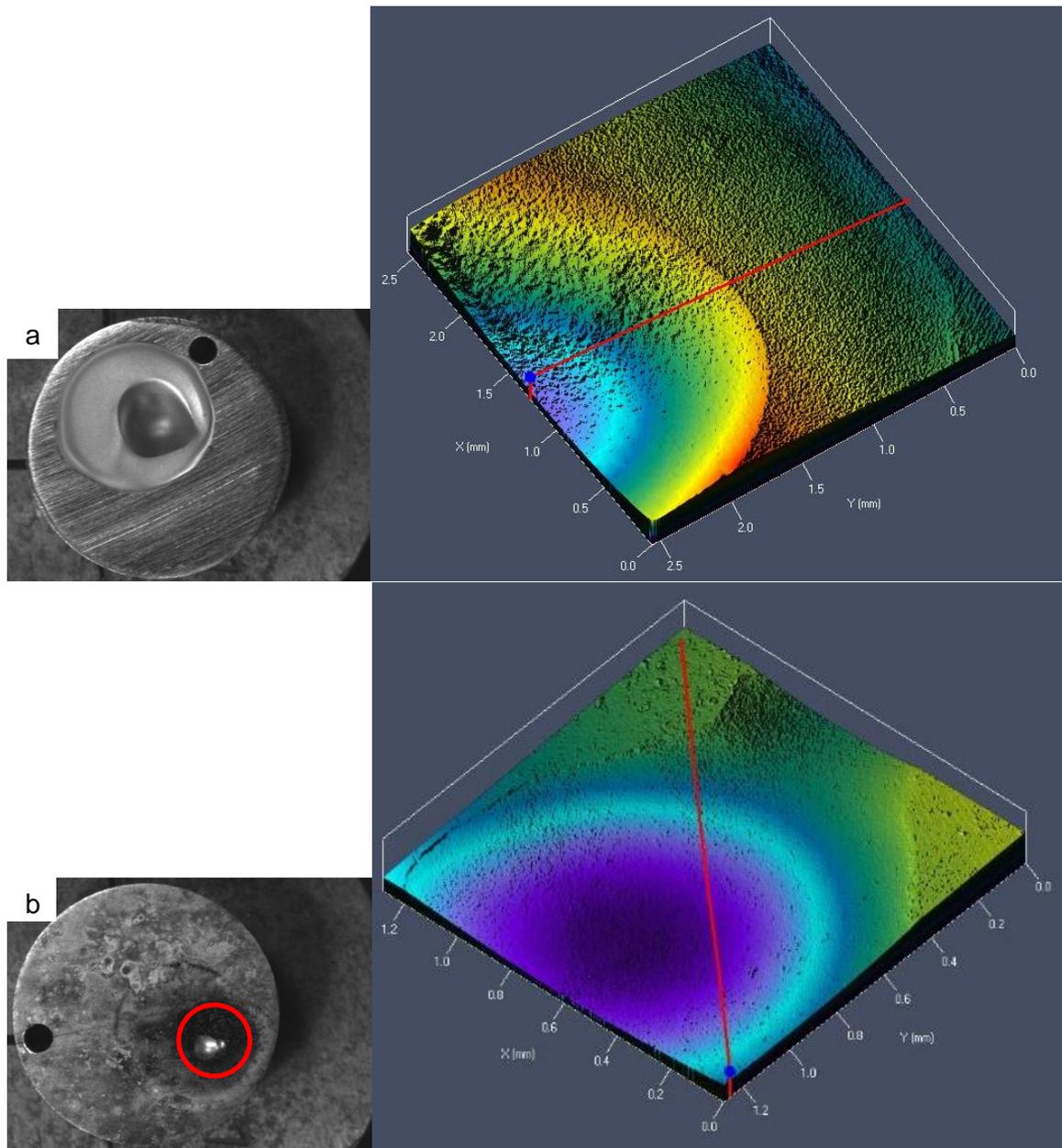


Figura 3-22 Micrografías e Imágenes de microscopía láser confocal después del ensayo de erosión-corrosión bajo un ángulo de normal y una velocidad de flujo de 11,5m/s para a) el acero AIS D2 y b) el recubrimiento de VNbC₂

Erosión-corrosión	PSa [μm]	PSv [μm]	PS _{sk}	PS _{KU}	Vmz [mm^3]
Acero	200,307	637,753	-0,198	2,221	17,115
VNbC ₂	94,115	173,203	0,195	1,877	0,354

Tabla 3-12 Parámetros del perfil de rugosidad para el acero D2 sin recubrir y el recubrimiento de VNbC₂ después del ensayo de erosión-corrosión bajo ángulo de impacto normal y velocidad de flujo de 11,5 m/s.

La **figura 3-23** muestra las fotomicrográficas de la huella dejada en el recubrimiento de VNbC₂ después de ser sometido a erosión-corrosión bajo un ángulo de impacto de 90° y una velocidad de flujo de 11,5m/s. Se puede observar los residuos de NaCl dejados por el electrolito. Además se advierte la forma de la huella dejada por el impacto de las partículas con una incidencia perpendicular a la superficie afectada.

En la zona se realizó la adquisición del análisis químico elemental. La **figura 3-24** muestra el espectro obtenido en donde podemos ver la presencia de Sodio (Na) y cloro (Cl). Esto es debido a la solución corrosiva utilizada (3,5 % en peso de NaCl). También se nota la presencia de Cromo (Cr) y hierro (Fe), esto se debe a que la huella dejada por el impacto de las partículas llegó a eliminar la capa de VNbC₂ en algunas zonas ocasionando un contacto directo con el sustrato el cual tiene en su composición nominal la presencia del cromo y el hierro.

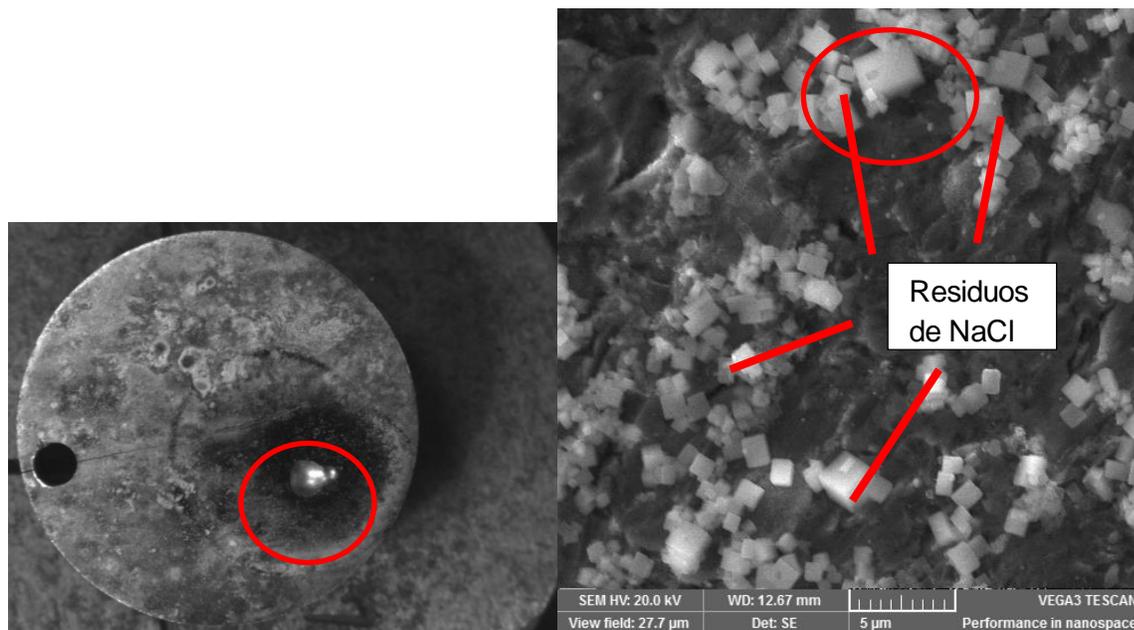


Figura 3-23: Fotomicrográficas del recubrimiento de VNbC₂ después de ser sometido a Erosión/Corrosión con un ángulo de impacto de 90° y velocidad de 11,5 m/s.

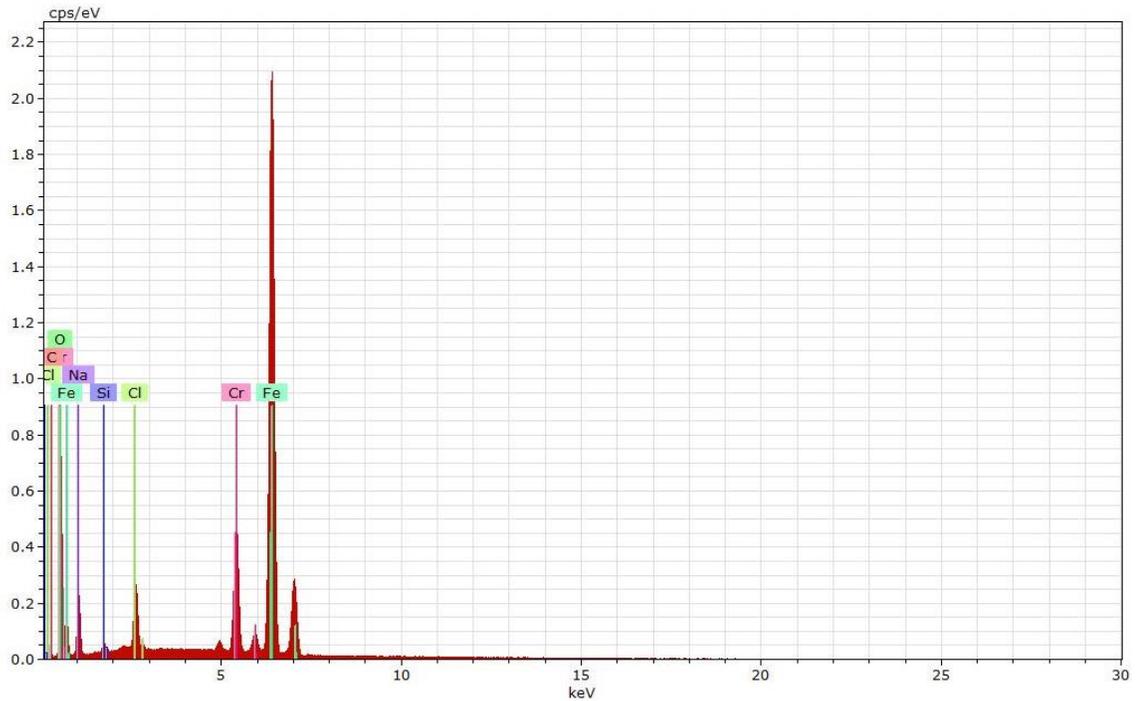


Figura 3-24: Espectro EDS de la huella dejada sobre el recubrimiento de VNbC₂ después de ser sometido a Erosión-Corrosión bajo un ángulo de impacto de 90° y una velocidad de 11,5m/s.

La **tabla 3-13** muestra los porcentajes de los elementos presentes en la huella dejada sobre en el recubrimiento de VNbC₂ después del ensayo de Erosión-Corrosión

	Elemento						
	Fe	Na	Cr	Cl	C	O	Si
Composición Normalizada (Wt%)	66	15	8,3	4	4	2,1	0,65
Error (wt%)	2	1	0,3	0,2	1	0,6	0,07

Tabla 3-13 Análisis cuantitativo de la composición química de la huella dejada en el carburo de VNbC₂ depositado sobre acero AISI D2 después de someterse al ensayo de Erosión Corrosión.

Se puede observar la ausencia de los elementos de Vanadio y Niobio del recubrimiento, es decir, la eliminación completa de la capa en la zona erosionada dejando en exposición el sustrato en este caso acero D2 por ello la presencia del cromo y el hierro.

3.4.4 Sinergismo Erosión Corrosión

El sinergismo (S) hace referencia al incremento del desgaste debido a la corrosión y está relacionado con la pérdida total del material (T), es una parte de esta que resulta de la interacción de los proceso de corrosión y desgaste, según la norma ASTM G119-09 y su cálculo se basa en la ecuación (1.7) presentada en la sección 1.3.

Siguiendo como guía el proceso presentado en la Norma ASTM G119-09 los resultados para las tasas de pérdida de material en el acero D2 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ se presentan en la tabla 3-14 y 3-15

Muestra	Ángulo	Velocidad	Tasa de pérdida de material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot Yr} \right]$					
			T	Error ±	W ₀	Error ±	S	Error ±
D2 sustrato	A90	V9,5	387	19	283	14	104	5
		V11,5	689	34	773	39	-85	4
	A30	V9,5	450	23	374	19	76	4
		V11,5	1044	52	1021	51	23	1
D2 VC	A90	V9,5	138	7	73	4	65	3
		V11,5	287	14	190	9	97	5
	A30	V9,5	194	10	78	4	116	6
		V11,5	297	15	173	9	124	6
D2 NbC	A90	V9,5	113	6	38	2	75	4
		V11,5	199	10	309	15	-110	6
	A30	V9,5	197	10	54	3	143	7
		V11,5	109	5	189	9	-80	4
D2 VNbC ₂	A90	V9,5	0,711	0,04	0	0	0,68	0,03
		V11,5	12,1	3,0	0	0	12	1
	A30	V9,5	7	0	0	0	7,1	0,4
		V11,5	76	4	242	12	-166	8

Tabla 3-14 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones de desgaste ocurridas en la E/C sobre acero D2.

Muestra	Ángulo	Velocidad	Tasa de Pérdida de Material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot yr} \right]$			
			C_0	Error \pm	C_w	Error \pm
D2 sustrato	A90	V9,5	0,118	5,9E-03	0,116	5,8E-03
		V11,5	0,169	8,5E-03	0,132	6,6E-03
	A30	V9,5	0,088	4,4E-03	0,091	4,5E-03
		V11,5	0,140	7,0E-03	0,110	5,5E-03
D2 VC	A90	V9,5	0,0106	5,3E-04	0,084	4,2E-03
		V11,5	0,0075	3,7E-04	0,096	4,8E-03
	A30	V9,5	0,0091	4,6E-04	0,073	3,6E-03
		V11,5	0,0067	3,4E-04	0,079	3,9E-03
D2 NbC	A90	V9,5	0,0087	4,4E-04	0,075	3,8E-03
		V11,5	0,0041	2,1E-04	0,116	5,8E-03
	A30	V9,5	0,0100	5,0E-04	0,065	3,2E-03
		V11,5	0,0058	2,9E-04	0,088	4,4E-03
D2 VNbC ₂	A90	V9,5	0,031	1,6E-03	0,039	1,9E-03
		V11,5	0,046	2,3E-03	0,056	2,8E-03
	A30	V9,5	0,036	1,8E-03	0,045	2,2E-03
		V11,5	0,052	2,6E-03	0,056	2,8E-03

Tabla 3-15 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones electroquímicas ocurridas en la E/C sobre acero D2.

De la **tabla 3-14 y 3-15** podemos inferir que para el sustrato de acero D2 y los recubrimientos de VC, NbC y VNbC₂ la velocidad total de pérdida de material por erosión corrosión (T) es superior para la condición de baja velocidad en ambos ángulos con respecto a la pérdida ocasionada por erosión pura. Para el recubrimiento de NbC en condición de alta velocidad y para ambos ángulos el mecanismo principal de desgaste es la erosión.

En general se puede observar que la pérdida total de material asociada a la E/C es la que predomina en la mayoría de condiciones.

Se presenta un sinergismo negativo (o antagonismo) para la condición de alta velocidad en el recubrimiento de NbC para ambos ángulos, en el sustrato para el ángulo de 90° y en el recubrimiento de VNbC₂ para el ángulo de 30°. Este fenómeno está asociado al efecto que tiene la velocidad sobre el mecanismo de corrosión involucrado, lo que sugiere que los productos de corrosión proveen una protección a la superficie [11], [19], [62].

Siguiendo como guía el proceso presentado en la Norma ASTM G119-09 los resultados para las tasas de pérdida de material en el acero H13 y los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ se presentan en la **tabla 3-16 y 3-17**.

De la **tabla 3-16 y 3-17** se puede evidenciar que la velocidad total de pérdida de material por erosión corrosión (T) es superior para la condición de alta velocidad bajo ángulos de impacto de 30 y 90° con respecto a la pérdida ocasionada por erosión pura a excepción del sustrato bajo ángulo de impacto de 90° en donde el mecanismo principal de desgaste es la erosión, de la misma manera que el NbC y VNbC₂ sometido a baja velocidad para ambos ángulos de impacto 30° y 90°.

Muestra	Angulo	Velocidad	Tasa de Pérdida de Material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot Yr} \right]$					
			T	Error ±	W0	Error ±	S	Error ±
H13 sustrato	A90	V9,5	323	16	231	12	92	5
		V11,5	550	27	687	34	-137	7
	A30	V9,5	361	18	292	15	69	3
		V11,5	754	38	600	30	154	8
H13 VC	A90	V9,5	196	10	294	15	-98	5
		V11,5	393	20	275	14	117	6
	A30	V9,5	240	12	420	21	-180	9
		V11,5	507	25	482	24	26	1
H13 NbC	A90	V9,5	240	12	73	4	166	8
		V11,5	352	18	252	13	100	5
	A30	V9,5	238	12	16	1	222	11
		V11,5	613	31	122	6	491	25
H13 VNbC ₂	A90	V9,5	220	11	236	12	-16	1
		V11,5	454	23	3,6	0	450	23
	A30	V9,5	221	11	371	19	-149	7
		V11,5	558	28	282	14	276	14

Tabla 3-16 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones de desgaste ocurridas en la E/C sobre acero H13.

Muestra	Angulo	Velocidad	Tasa de Pérdida de Material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot Yr} \right]$			
			C0	Error \pm	Cw	Error \pm
H13 sustrato	A90	V9,5	0,170	8,5E-03	0,170	8,5E-03
		V11,5	0,203	1,0E-02	0,185	9,2E-03
	A30	V9,5	0,117	5,9E-03	0,127	6,4E-03
		V11,5	0,132	6,6E-03	0,175	8,7E-03
H13 VC	A90	V9,5	0,046	2,3E-03	0,046	2,3E-03
		V11,5	0,088	4,4E-03	0,077	3,8E-03
	A30	V9,5	0,048	2,4E-03	0,082	4,1E-03
		V11,5	0,107	5,4E-03	0,109	5,4E-03
H13 NbC	A90	V9,5	0,073	3,7E-03	0,087	4,3E-03
		V11,5	0,077	3,8E-03	0,104	5,2E-03
	A30	V9,5	0,038	1,9E-03	0,048	2,4E-03
		V11,5	0,076	3,8E-03	0,066	3,3E-03
H13 VNbC2	A90	V9,5	0,062	3,1E-03	0,066	3,3E-03
		V11,5	0,104	5,2E-03	0,073	3,6E-03
	A30	V9,5	0,069	3,4E-03	0,054	2,7E-03
		V11,5	0,095	4,8E-03	0,088	4,4E-03

Tabla 3-17 Tasa de pérdida de material asociada a las contribuciones electroquímicas ocurridas en la E/C sobre acero H13.

En general se puede observar que la pérdida total de material asociada a la E/C (T) es la que predomina en la mayoría de las condiciones al igual que sucede con el acero D2.

Se presenta un sinergismo negativo (o antagonismo) para la condición de baja velocidad en el recubrimiento de NbC para ambos ángulos y en el recubrimiento de VNbC₂ igualmente para ambos ángulos (30° y 90°), y para la condición de alta velocidad con ángulo de 90° en el sustrato de acero AISI H13. Este fenómeno está asociado al efecto que tiene la velocidad sobre el mecanismo de corrosión involucrado lo que sugiere que los productos de corrosión proveen una protección a la superficie[11], [19], [62].

En varias investigación del fenómeno de erosión-corrosión [18], [21], [51], [62], [64], [97] en diversos recubrimientos y aleaciones reportan que el sinergismo es un componente importante en la degradación del material por erosión-corrosión. El sinergismo está ligado al rompimiento de las capas de pasivación por el impacto de las partículas en el caso de

las aleaciones, lo que genera corrosión y desgaste en la superficie en mayor medida asociado al incremento en la velocidad. Para el caso de recubrimientos cerámicos el fenómeno de E/C es más complejo ya que puede presentar pares galvánicos, este efecto puede ser nulo en condiciones estáticas pero puede incrementarse a altos valores de movimiento del fluido sobre el material.

El cambio en la velocidad de corrosión debido al desgaste ΔC_w y el cambio en la velocidad de desgaste debido a la corrosión ΔW_c , componentes del sinergismo o lo que es lo mismo la suma de la interacción entre los procesos asociados a E/C, para el acero D2 se presenta en la **tabla 3-18**.

Muestra	Ángulo	Velocidad	Tasa de pérdida de material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot yr} \right]$					
			ΔW_c	Error \pm	ΔC_w	Error \pm	S	Error \pm
D2 sustrato	A90	V9,5	104	5	-0,0019	9,4E-05	104	5
		V11,5	-85	4	-0,038	1,9E-03	-85	4
	A30	V9,5	76	4	0,0029	1,5E-04	76	4
		V11,5	23	1	-0,030	1,5E-03	23	1
D2 VC	A90	V9,5	65	3	0,073	3,7E-03	65	3
		V11,5	97	5	0,089	4,4E-03	97	5
	A30	V9,5	116	6	0,064	3,2E-03	116	6
		V11,5	124	6	0,072	3,6E-03	124	6
D2 NbC	A90	V9,5	75	4	0,066	3,3E-03	75	4
		V11,5	-110	6	0,111	5,6E-03	-110	6
	A30	V9,5	143	7	0,055	2,7E-03	143	7
		V11,5	-80	4	0,082	4,1E-03	-80	4
D2 VNbC2	A90	V9,5	1	0,03	0,0079	3,9E-04	0,68	0,03
		V11,5	12	1	0,0094	4,7E-04	12	1
	A30	V9,5	7,1	0,4	0,0083	4,1E-04	7,1	0,4
		V11,5	-166	8	0,0040	2,0E-04	-166	8

Tabla 3-18 Cálculo de los componentes del sinergismo para acero AISI D2.

De la **tabla 3-18** podemos corroborar que la mayor contribución al sinergismo (S) está asociado en la gran mayoría por el cambio en la velocidad de desgaste debido a la corrosión ΔW_c . Un valor positivo implica la ruptura de las películas protectoras que intentan formarse. Por el contrario, un valor negativo implica la generación de productos de

corrosión que mejoran la protección de la superficie inicial. De igual manera, las altas velocidades evitan la formación, en algunos casos, de depósitos que pueden producir corrosión en rendijas.

La mayor protección de los recubrimientos de VNbC₂ se debe a su gran dureza (34 ± 2 Gpa). Sin embargo, dependiendo del ángulo de ataque pueden ocasionar el desprendimiento de la capa y por ende una degradación directa del sustrato al descubierto.

El carburo de Niobio (NbC) provee una mayor protección con respecto a los demás recubrimientos y al sustrato debido a la formación de una capa de óxido de niobio (Nb₂O₅) que tiene alta estabilidad química y una excelente resistencia a la corrosión[14], [28]. Adicionalmente, presenta un sinergismo negativo en las condiciones de alta velocidad, como se dijo anteriormente este efecto sucede debido a que la capa de óxido provee mejor protección que la superficie inicial y sumado a esto la alta velocidad puede evitar la formación de depósitos que pueden producir corrosión por rendija.

La turbulencia conduce directamente a la erosión-corrosión y se presenta en la mayoría de partes en donde hay presencia de depósitos, rendijas, cambios de sección y ángulos agudos al paso de un fluido, como por ejemplo en las partes de un intercambiador de calor. La presencia de un flujo turbulento aumenta la agitación del fluido sobre la superficie del metal y produce un contacto íntimo entre el fluido y la superficie del material. Este fenómeno ocasiona la eliminación rápida de las capas de pasivación, sin embargo, podemos inferir que el NbC ofrece una gran protección en condiciones de gran severidad.

El cambio en la velocidad de corrosión debido al desgaste ΔC_w y el cambio en la velocidad de desgaste debido a la corrosión ΔW_c , componentes del sinergismo o lo que es lo mismo la suma de la interacción entre los procesos asociados a E/C, para el acero H13 se presenta en la **tabla 3-19**.

Muestra	Ángulo	Velocidad	Tasa de pérdida de material $\left[\frac{mm^3}{mm^2 \cdot Yr}\right]$					
			ΔW_c	Error \pm	ΔC_w	Error \pm	S	Error \pm
H13 sustrato	A90	V9,5	92	5	0,0000	0,0000	92	5
		V11,5	-137	7	-0,0178	0,0009	-137	7
	A30	V9,5	69	3	0,0099	0,0005	69	3
		V11,5	154	8	0,0433	0,0022	154	8
H13 VC	A90	V9,5	-98	5	0,0001	0,0000	-98	5
		V11,5	117	6	-0,0116	0,0006	117	6
	A30	V9,5	-180	9	0,0345	0,0017	-180	9
		V11,5	25	1	0,0016	0,0001	26	1
H13 NbC	A90	V9,5	166	8	0,0134	0,0007	166	8
		V11,5	100	5	0,0266	0,0013	100	5
	A30	V9,5	222	11	0,0099	0,0005	222	11
		V11,5	491	25	-0,0104	0,0005	491	25
H13 VNbC2	A90	V9,5	-16	1	0,0038	0,0002	-16	1
		V11,5	450	23	-0,0309	0,0015	450	23
	A30	V9,5	-149	7	-0,0145	0,0007	-149	7
		V11,5	276	14	-0,0068	0,0003	276	14

Tabla 3-19 Cálculo de los componentes del sinergismo para acero AISI H13.

Se puede evidenciar de la **tabla 3-19** que el mayor aporte al sinergismo (S) está asociado en la gran mayoría al cambio en la velocidad de desgaste debido a la corrosión ΔW_c .

Como se había mencionado anteriormente, un valor positivo de ΔW_c implica la ruptura de las películas protectoras que intentan formarse. Por el contrario, un valor negativo sugiere la generación de productos de corrosión que mejoran la protección de la superficie inicial. De igual manera, las altas velocidades evitan la formación, en algunos casos, de depósitos que pueden producir corrosión en rendijas.

Finalmente, se puede concluir que la mayor protección de los recubrimientos de VNbC₂ depositados tanto sobre acero AISI D2 como acero AISI H13 se debe posiblemente a su dureza (aprox. 34 ± 2 Gpa), proporcionada por la combinación de las propiedades de cada elemento por separado, ofreciendo así una nueva configuración capaz de absorber impactos (tenacidad) y formar capas de pasivación para proteger al material de ambientes corrosivos. Sin embargo, dependiendo del ángulo de impacto puede ocasionar la fisura de la capa y posteriormente el desprendimiento, llevando así a una acción directa del fluido

sobre el sustrato y por lo tanto generando una mayor degradación del material al descubierto.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En esta investigación se obtuvieron recubrimientos de carburos de Niobio (NbC), carburos de vanadio (VC) y la combinación de los dos elementos de transición en un sistema ternario de carburo de Niobio-Vanadio (VNbC₂) por medio de la técnica TRD.

El comportamiento ante el fenómeno de erosión-corrosión de los recubrimientos producidos y los aceros sin recubrir se estudió mediante curvas de polarización potenciodinámica y medición de desgaste por medio de pérdida de peso utilizando el procedimiento indicado por la norma ASTM G119-09.

La difracción de rayos x (DRX) y la composición química elemental por XRF permitió confirmar la formación de carburos ternarios policristalinos. El tamaño de cristalito fue menor para el recubrimiento de VNbC₂ con respecto a los recubrimientos de NbC y VC en ambos aceros y se ve reflejado en el aumento en la dureza 3485 ± 162 HV (34 ± 2 Gpa) para el acero D2 y 3271 ± 145 HV (32 ± 2 Gpa) para el acero H13. El parámetro de red para el recubrimiento de carburo ternario VNbC₂ sobre el acero D2 fue de $4,39 \pm 0,02$ Å y para el acero H13 fue de $4,5 \pm 0,1$ siendo menor para el acero D2 con el valor reportado en la literatura ($4,54 \pm 1,75E-12$). Los valores del parámetro de red para los recubrimientos de NbC ($4,4763 \pm 0,0009$ Å) y VC ($4,168 \pm 0,002$) sobre D2 y los recubrimientos de NbC ($4,4763 \pm 0,0009$ Å) y VC ($4,168 \pm 0,002$) sobre H13, están de acuerdo a los reportados en las cartas PDF 00-038-1364 ($a_{\text{NbC}}=4,4698$ Å) y PDF 03-065-8822 ($a_{\text{VC}}=4,1670$). Se presentó microdeformaciones asociadas a la tensión inherente al proceso de formación.

El carburo de Niobio (NbC) provee una mayor protección con respecto a los demás recubrimientos y al sustrato frente al fenómeno de E/C debido posiblemente a la formación de una capa de óxido de Niobio (Nb_2O_5) que tiene alta estabilidad química y una excelente resistencia a la corrosión. Adicionalmente, presenta un sinergismo negativo en las condiciones de alta velocidad. Este efecto sucede debido a que la capa de óxido provee mejor protección que la superficie inicial, además la alta velocidad puede evitar la formación de depósitos que pueden producir corrosión por rendija.

Para todas las condiciones de ensayo, en los dos aceros, los recubrimientos NbC, VC y VNbC_2 presentaron potenciales de corrosión menos negativos y densidades de corrosión menores que los aceros sin recubrir. Por tanto, se concluye que los recubrimientos proveen un beneficio frente a la corrosión que los hace útiles para aplicaciones en ambientes corrosivos.

En general, los recubrimientos de NbC, VC y VNbC_2 presentaron una mayor protección frente a la E/C debido a su condición de alta dureza ($22,9 \pm 0,8$ Gpa), ($28,1 \pm 0,7$ Gpa) y (34 ± 2 Gpa), respectivamente[14], [15], [38], que les da una protección adicional al impacto de las partículas de sílice SiO_2 . En especial el recubrimiento de VNbC_2 presentó algún grado de ductilidad siendo capaz de absorber la energía entregada por el impacto de las partículas de SiO_2 sobre la superficie mediante deformación plástica, sin presentar fractura frágil ni desprendimiento de material medible, lo que registra pérdidas de masa nulas (fuera del rango del equipo $\pm 0,0001$). El mecanismo principal de desgaste asociado al fenómeno de erosión-corrosión que se presentó en los recubrimientos fue por deformación plástica.

En promedio con la velocidad de flujo de 11,5 m/s se tiene 0,022 mm/año más de pérdida de material en comparación a si se le aplica la velocidad de 9,5 m/s. Con un nivel de confianza del 95% la diferencia de la pérdida de material en estos dos niveles se encuentra entre 0,01 a 0,034 mm/año y el valor p asociado a esta prueba es aproximadamente 0. Por lo cual, se concluye que con la velocidad de 11,5m/s se pierde significativamente más material en comparación a si se usa la velocidad de flujo de 9,5m/s en los ensayos electroquímicos de corrosión pura y corrosión-erosión.

Por otro lado, con la velocidad de flujo de 11,5 m/s se tiene en promedio 191.7 mm/año más de pérdida de material en comparación a si se le aplica la velocidad de 9,5 m/s. Con un nivel de confianza del 95% la diferencia de la pérdida de material en estos dos niveles se encuentra entre 116,68 a 266,77 mm/año y el valor p asociado a esta prueba es aproximadamente 0, por lo cual se concluye que con la velocidad de 11,5 m/s se pierde significativamente más material en comparación a si se usa la velocidad de flujo de 9,5 m/s en los ensayos de desgaste por erosión pura y erosión-corrosión. Por lo tanto, se puede suponer que la pérdida de material está asociada directamente con la velocidad de flujo.

Los ensayos de corrosión con erosión presentan en promedio 0,02 mm/año más pérdidas que las que se presentan con los ensayos de corrosión pura, además esta diferencia es estadísticamente significativa. Por lo tanto se concluye que el efecto sinérgico de los procesos de corrosión y erosión genera un mayor desgaste en los materiales.

Los sustratos presentan en promedio una mayor cantidad de desgaste con respecto a los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂.

En cuanto al tipo de acero y debido a que el valor p es aproximadamente 0 se concluye que el acero H13 presenta una pérdida de masa significativamente mayor en comparación al acero D2. La diferencia entre el acero H13 y D2 es de 89,25 mm/año y con un 95% de confianza esta diferencia se encontrará entre 14,21 a 164,29 para los ensayos de erosión pura y erosión-corrosión. Para los ensayos electroquímicos esta diferencia es de 0,031 mm/año y con un 95% de confianza esta diferencia se encontrará entre 0,019 a 0,043

El ángulo de impacto aunque no presentó un valor p inferior a 0,05 se puede suponer que hay una diferencia entre los ángulos al tener un valor p de 0,06. El ángulo oblicuo mostró mayor pérdida de material independiente de la velocidad de flujo, debido posiblemente a la mayor facilidad de desprendimiento de material ocasionado por el impacto continuo de las partículas de sílice.

4.2 Recomendaciones

Al finalizar esta investigación se recomienda lo siguiente:

En investigaciones posteriores se recomienda realizar el proceso de revenido, teniendo en cuenta las temperaturas recomendadas por el fabricante, una vez se termine el proceso de templado del acero ya recubierto en el proceso de TRD. Esto con el fin de eliminar tensiones residuales y posible formación de grietas.

Es necesario realizar estudios para determinar la posibilidad de prolongar la vida útil del baño de sales de bórax ya que para este estudio éste se desechaba por cada tratamiento incrementando el costo del proceso de recubrimiento.

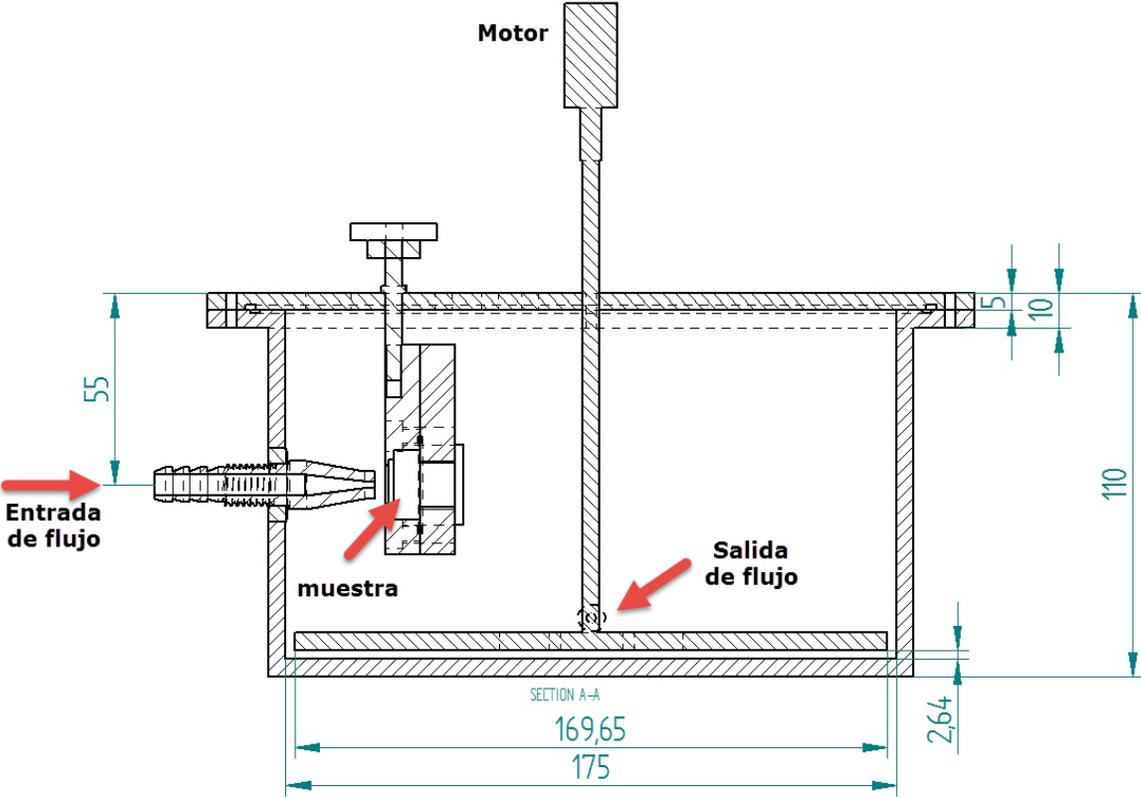
La limpieza de las muestras al finalizar el tratamiento es algo crítico se recomienda buscar otras alternativas a parte del agua en ebullición para obtener mejores acabados de la superficie.

La arena es un elemento bastante agresivo para cualquier material. Las piezas de la máquina de ensayos de erosión-corrosión expuestas a la solución erosiva se desgastaron rápidamente. Por lo tanto, se recomienda mirar la mejor posibilidad de diseño y selección de materiales que solucione este inconveniente.

Se encontró que la forma de la partícula es un factor importante en el comportamiento a la erosión-corrosión de los recubrimientos e inclusive la temperatura juega un papel importante. Por lo tanto, se recomienda tener en cuenta estos factores en la respuesta de las propiedades electroquímicas y mecánicas de los materiales con el fin de controlar de una mejor manera el fenómeno de erosión corrosión.

El ángulo de impacto no presentó una diferencia estadísticamente significativa, a pesar de que el valor p fue de 0,06. Por lo tanto, se recomienda realizar un análisis de los ángulos con un barrido de 0 a 90° para determinar y seleccionar el ángulo crítico.

A. Anexo: Plano de la celda tipo JET para ensayos de erosión-corrosión.



todas las medidas en mm

B. Anexo: Producción Bibliográfica.

Erosion-Corrosion wear of VNbC₂ coating deposited by Thermoreactive Deposition/diffusion Technique (TRD).

F.F. Vallejo, J.J. Olaya, O.E. Piamba.

¹Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá-Grupo AFIS- Bogotá, Colombia.

Abstract

Ternary carbides coatings like VNbC₂ were deposited by thermo-reactive deposition/diffusion technique onto AISI D2 steel substrates used in the fabrication of several tools. In order to obtain these coatings a mixture of sales molten borax bath (Na₂B₄O₇·5H₂O), carbide forming elements such as vanadium and niobium and a reducing agent as aluminum at 81%, 8% and 3% respectively. This mixture was made inside a stainless steel cresol and the whole system was carried until 1293K during 4 hours.

Regarding to the characterization of the coatings the mean thickness was about 6µm. The presence of the phase NbVC₂ was evaluated by means of X-ray diffraction analysis. The behavior against erosion-corrosion of the coatings was valued through potentiodynamic polarization curves and the measurement of the loss of weight according to the procedure in the ASTM G119-09. The angle of the impact was set at 30° and 90° and velocity of impact of 9,5 m/s and 11,5 m/s. Results shown that the total rate of waste can be reduced above 60% respect to the substrate with this kind of coating. A strong reduction of the synergistic effect was manifested, and this was shown by the reduction of the pure erosion effect for velocities 9,5 m/s and 11, 5 m/s in 90° and 30°, and a reduction in the pure corrosion effect was shown too. The major contribution of the synergistic effect was presented in the blank steel for the 90 degrees angle y velocity of 11,5 m/s. For all the conditions erosion was the main mechanism of wear.

Artículo sometido a la revista especializada **Wear**.

Erosion-corrosion behavior of NbC coatings deposited on AISI D2 and AISI H13 tool steels by Thermoreactive deposition/diffusion (TRD).

F.F. Vallejo, J.J. Olaya, O.E. Piamba.

Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá-Grupo AFIS- Bogotá, Colombia.

Abstract

Erosion-corrosion (E-C) resistance of niobium carbide (NbC) coatings deposited on AISI D2 and H13 tool steels and the uncoated steel was studied. The coatings with a thickness of 10 μm and 6 μm , for D2 and H13 respectively, were obtained using the thermoreactive deposition/diffusion technique (TRD). The erosion-corrosion behavior were studied using the procedure indicated in ASTM G119-09 standard. This was carried out in a test machine in which the angle of incidence, the velocity of flux and particle concentration are controlled. The slurry used for E-C test was composed of 3,5wt% NaCl and 10 wt% AFS 50/70 silica sand (0,300–0,212 mm) in distillate water at 25-28°C. The results showed that the coating reduced the overall rate of wear caused by erosion-corrosion. The synergistic effect made the largest contribution for a high velocity flux (11.5 m/s) with angles of 30 ° and 90 °. For all test conditions, the erosion was the main wear mechanism.

Artículo sometido a la revista especializada **Surface and Coatings Technology**.

Erosion-corrosion of vanadium carbide (VC) deposited on AISI D2 and AISI H13 tool steels by Thermoreactive deposition/diffusion (TRD).

F.F. Vallejo, J.J. Olaya, O.E. Piamba.

Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá-Grupo AFIS- Bogotá, Colombia.

Abstract

Erosion-corrosion behavior of vanadium carbide (VC) deposited on AISI D2, AISI H13 tool steels and bare steels was studied. The coatings were obtained by the thermoreactive deposition/diffusion technique (TRD) and the erosion-corrosion behavior were studied

using the procedure indicated in ASTM G119-09 standard. The results indicate that the overall wear rate was reduced by over 50% compared to uncoated D2 steel and over 20% for uncoated H13 steel, for all test conditions. The synergistic effect made the largest contribution to evaluate the coatings at 30° for both steels. For all conditions, erosion was the main wear mechanisms.

Artículo sometido a la revista chilena de ingeniería: Revista Ingeniare.

Bibliografía

- [1] A. Neville, F. Reza, S. Chiovelli, and T. Revega, "Erosion–corrosion behaviour of WC-based MMCs in liquid–solid slurries," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 181–195, Jul. 2005.
- [2] ASTM Standards, "ASTM G119 – 09 Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion," *ASTM Int.*, pp. 1–7, 2012.
- [3] D. López, N. A. Falleiros, and A. P. Tschiptschin, "Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels," *Wear*, vol. 263, no. 1–6, pp. 347–354, Sep. 2007.
- [4] K. D. Efird, "Jet Impingement Testing For Flow Accelerated Corrosion," *Nace Int.*, no. 00052, p. 26, 2000.
- [5] M. M. Stack and G. H. Abdulrahman, "Mapping erosion–corrosion of carbon steel in oil–water solutions: Effects of velocity and applied potential," *Wear*, vol. 274–275, pp. 401–413, Jan. 2012.
- [6] P. J. Blau, T. H. Kosel, and J. E. Miller, *ASM Handbook, Vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International Handbook Committee, 1992.
- [7] H. M. Clark, "Particle velocity and size effects in laboratory slurry erosion measurements OR... do you know what your particles are doing?," *Tribol. Int.*, vol. 35, no. 10, pp. 617–624, Oct. 2002.
- [8] R. Malka, "Erosion–corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow," College of Engineering and Technology of Ohio University, Thesis, 2005.
- [9] M. M. Stack, Y. Purandare, and P. Hovsepian, "Impact angle effects on the erosion–corrosion of superlattice CrN/NbN PVD coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 556–565, Nov. 2004.
- [10] Y. I. Oka, S. Mihara, and T. Yoshida, "Impact-angle dependence and estimation of erosion damage to ceramic materials caused by solid particle impact," *Wear*, vol. 267, no. 1–4, pp. 129–135, Jun. 2009.
- [11] Y. P. Purandare, M. M. Stack, and P. E. Hovsepian, "Velocity effects on erosion–corrosion of CrN/NbN 'superlattice' PVD coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 361–370, Sep. 2006.
- [12] D. López, J. P. Congote, J. R. Cano, a. Toro, and a. P. Tschiptschin, "Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion–erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 118–124, Jul. 2005.
- [13] Y. I. Oka, H. Ohnogi, T. Hosokawa, and M. Matsumura, "The impact angle dependence of erosion damage caused by solid particle impact," *Wear*, vol. 203–204, pp. 573–579, Mar. 1997.

- [14] F. E. Castillejo, "Recubrimientos de Carburos Ternarios Depositados con la Técnica TRD.," Universidad Nacional de Colombia, Tesis Doctoral, Medellín, 2013.
- [15] C. K. N. Oliveira, R. M. M. Riofano, and L. C. Casteletti, "Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 5140–5144, Apr. 2006.
- [16] C. K. N. Oliveira, C. L. Benassi, and L. C. Casteletti, "Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1880–1885, Oct. 2006.
- [17] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, and Y. Ohta, "Vanadium Carbonitride Coating by Immersing into LowTemperature Salt Bath," *Heat Treat. Surf. Eng.*, pp. 49–53, 1988.
- [18] Z. B. Zheng, Y. G. Zheng, X. Zhou, S. Y. He, W. H. Sun, and J. Q. Wang, "Determination of the critical flow velocities for erosion–corrosion of passive materials under impingement by NaCl solution containing sand," *Corros. Sci.*, vol. 88, pp. 187–196, Nov. 2014.
- [19] J. a. Alegría-Ortega, L. M. Ocampo-Carmona, F. a. Suárez-Bustamante, and J. J. Olaya-Flórez, "Erosion–corrosion wear of Cr/CrN multi-layer coating deposited on AISI-304 stainless steel using the unbalanced magnetron (UBM) sputtering system," *Wear*, vol. 290–291, pp. 149–153, Jun. 2012.
- [20] Y. Purandare, M. M. Stack, and P. Hovsepian, "A study of the erosion–corrosion of PVD CrN/NbN superlattice coatings in aqueous slurries," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 256–262, Jul. 2005.
- [21] Y. Zheng, Z. Yao, X. Wei, and W. Ke, "The synergistic effect between erosion and corrosion in acidic slurry medium," *Wear*, vol. 186–187, pp. 555–561, Aug. 1995.
- [22] G. T. Burstein and K. Sasaki, "Effect of impact angle on the slurry erosion–corrosion of 304L stainless steel," *Wear*, vol. 240, no. 1–2, pp. 80–94, May 2000.
- [23] H. Payán, W. Aperador, A. Vargas, F. Correa, and L. Vélez, "Estudio de la Sinergia Corrosión-Erosión de Recubrimientos Duros de TiN Y CrN Obtenidos Sobre Acero AISI 1045," *Rev. Colomb. Física*, vol. 41, no. 1, pp. 41–43, 2009.
- [24] F. Castillejo, D. Marulanda, and J. Olaya, "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.*, vol. 34, no. 2, pp. 230–239, 2014.
- [25] F. Castillejo, D. Marulanda, O. Rodriguez, and J. Olaya, "Electrical furnace for producing carbide coatings using the thermoreactive deposition / diffusion technique," *Dyna*, vol. 78, no. 170, pp. 192–197, 2011.
- [26] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda, and J. J. Olaya, "Production and characterization of niobium carbide coatings produced on tool steels by thermoreactive deposition / diffusion," *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.*, vol. 22, no. 2, pp. 189–195, 2014.
- [27] D. B. Varas, F. Castillejo, and D. Marulanda, "Deposición de Carburo de Niobio por la Técnica de Deposición / Difusión Termorreactiva (TRD) en Aceros de Bajo Carbono," *INGE@UAN*, vol. 2, no. 3, pp. 56–58, 2011.
- [28] F. E. Castillejo, Nieto and J. J. Olaya, "Recubrimientos De VC Y NbC Producidos

- por DRT: Tecnología Económica, Eficiente Y Ambientalmente Limpia,” *Cienc. e Ing. Neogranadina*, vol. 22, pp. 95–103, 2012.
- [29] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda, J. J. Olaya, and J. E. Alfonso, “Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 254, pp. 104–111, 2014.
- [30] A. Caceres, “Corrosión Erosión de recubrimientos de Nitruro de Niobio, NbN.,” Universidad Nacional De Colombia, Medellín, Tesis, 2007.
- [31] J. A. Alegría, “Influencia de la velocidad en la erosión- corrosión de un recubrimiento multicapas de Cr/CrN depositado sobre acero 440C por el sistema de AC-PVD,” Universidad Nacional De Colombia, Medellín, Tesis, 2012.
- [32] D. Lopez and D. López, “Mecanismos de corrosión-erosión en aceros inoxidable, Influencia de variables hidrodinámicas y de la aplicación de recubrimientos de TiN,” Universidad Nacional De Colombia, Medellín, Tesis, 2004.
- [33] D. López, C. Sánchez, and A. Toro, “Corrosion–erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries,” *Wear*, vol. 258, no. 1–4, pp. 684–692, Jan. 2005.
- [34] D. López, N. A. Falleiros, and A. P. Tschiptschin, “Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels,” *Wear*, vol. 263, no. 1–6, pp. 347–354, Sep. 2007.
- [35] C. K. N. Oliveira, R. M. Muñoz Riofano, and L. C. Casteletti, “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.*, vol. 59, no. 14–15, pp. 1719–1722, Jun. 2005.
- [36] M. Aghaie-Khafri and F. Fazlalipour, “Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2465–2470, Oct. 2008.
- [37] M. Aghaie-Khafri and F. Fazlalipour, “Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 17, pp. 4107–4113, May 2008.
- [38] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, Y. D. Zhang, and H. Q. Che, “Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 641–646, Oct. 2010.
- [39] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, and Y. D. Zhang, “Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 208, pp. 80–86, Sep. 2012.
- [40] M. M. Stack and T. M. Abd El Badia, “Mapping erosion-corrosion of WC/Co-Cr based composite coatings: Particle velocity and applied potential effects,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 1335–1347, 2006.
- [41] M. . Stack, J. . James, and Q. Lu, “Erosion–corrosion of chromium steel in a rotating cylinder electrode system: some comments on particle size effects,” *Wear*, vol. 256, no. 5, pp. 557–564, Mar. 2004.
- [42] C. G. Telfer, M. M. Stack, and B. D. Jana, “Particle concentration and size effects on

- the erosion-corrosion of pure metals in aqueous slurries," *Tribol. Int.*, vol. 53, pp. 35–44, Sep. 2012.
- [43] Y. P. Purandare, a. P. Ehiasarian, M. M. Stack, and P. E. Hovsepian, "CrN/NbN coatings deposited by HIPIMS: A preliminary study of erosion–corrosion performance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 8, pp. 1158–1162, Jan. 2010.
- [44] R. Malka, S. Nešić, and D. a. Gulino, "Erosion–corrosion and synergistic effects in disturbed liquid-particle flow," *Wear*, vol. 262, no. 7–8, pp. 791–799, Mar. 2007.
- [45] M. M. Stack and N. Pungwiwat, "Erosion–corrosion mapping of Fe in aqueous slurries: some views on a new rationale for defining the erosion–corrosion interaction," *Wear*, vol. 256, no. 5, pp. 565–576, Mar. 2004.
- [46] M. M. A. Stack and G. H. Abdulrahman, "Tribology International Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil exploration conditions: Some new approaches to characterizing mechanisms and synergies," *Tribology Int.*, vol. 43, no. 7, pp. 1268–1277, 2010.
- [47] H. W. Wang and M. M. Stack, "Corrosion of PVD TiN coatings under simultaneous erosion in sodium carbonate/bicarbonate buffered slurries," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 141–146, Jun. 1998.
- [48] Y. P. Purandare, M. M. Stack, and P. E. Hovsepian, "Velocity effects on erosion–corrosion of CrN/NbN 'superlattice' PVD coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 361–370, Sep. 2006.
- [49] M. M. Stack, S. Zhou, and R. C. Newman, "Identification of transitions in erosion-corrosion regimes in aqueous environments," *Wear*, vol. 186–187, pp. 523–532, Aug. 1995.
- [50] B. D. Jana and M. M. Stack, "Modelling impact angle effects on erosion–corrosion of pure metals: Construction of materials performance maps," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 243–255, Jul. 2005.
- [51] M. . Stack and H. . Wang, "Simplifying the erosion–corrosion mechanism map for erosion of thin coatings in aqueous slurries," *Wear*, vol. 233–235, pp. 542–551, Dec. 1999.
- [52] T. Arai, G. Baker, and C. Bates, *ASM Handbook, Vol. 4: Heat Treating*. ASM International, 1991.
- [53] T. Arai, "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan," *Carbide Coat. Process by Use Molten Borax Bath Japan*, vol. 18, pp. 15–22, 1979.
- [54] T. Arai and N. Komatsu, "Carbide Coating Process by Use of Salt Bath and its Application to Metal Forming Dies," *Proc. 18th Int. Mach. Tool Des. Res. Conf.*, pp. 225–231, 1977.
- [55] T. Arai, J. Endo, and H. Takeda, "Chromizing and Boriding by Use of a Fluidized Bed," *Proc. Int. Congr. 5th Heat Treat. Mater. Conf.*, pp. 1335–1341, 1986.
- [56] T. Arai and H. Oikawa, "Nitride and Carbide Formation onto Ceramics by Molten Salt Dipping Method," *Proc. Int. Inst. Sci. Sinter. Symp.*, pp. 1385– 1390, 1987.
- [57] N. Axén, S. Hogmark, and S. Jacobson, "Friction and Wear Measurement Techniques," in *Modern Tribology Handbook*, CRC Press LLC, Section Book, 2000.

- [58] J. Stokes, "Surface Engineering and Wear," in *The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) Thermal Spray Process*, Dublin: Dublin City University, 2008, pp. 1–14.
- [59] P. L. Menezes, M. Nosonovsky, S. V. Kailas, and M. R. Lovell, "Friction And Wear," in *Tribology for Scientists and Engineers*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 43–91.
- [60] ASTM Standards, "ASTM G3-89 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements," *ASTM Int.*, no. Reapproved 2010, pp. 1–9, 2012.
- [61] ASTM Standards, *ASTM G59-97 Standard Test Method For Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, vol. 97, no. Reapproved. 2014, pp. 12–15.
- [62] J. R. Galvele and G. S. Duffó, *Degradación de Materiales Corrosión*, Segunda Ed. Buenos Aires: Editorial Instituto Sabato, Libro, 2006.
- [63] D. A. Jones, *Principles And Prevention Of Corrosion*, Second. New York, NY: Prentice-Hall, Inc., 1996.
- [64] D. López, "Sinergismo Erosión-Corrosión en un Acero Inoxidable Martensítico AISI 410," *Dyna*, vol. 159, pp. 53–60, 2009.
- [65] H. Jiménez, E. Restrepo, and a. Devia, "Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1594–1601, Oct. 2006.
- [66] C. Aguilar, D. Guzman, and C. Iglesias, "Análisis De Perfiles De Difracción De Rayos X de Dos Materiales Metálicos," *Rev. Latinoam. Metal. Y Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. 15–32, 2011.
- [67] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, p. 6, 2012.
- [68] G. Martinez Lozano, "Análisis de Parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto," Instituto politécnico Nacional, Tesis, 2007.
- [69] R. Palma, a. Sepúlveda, a. Zúñiga, E. Donoso, M. J. Dianez, and J. M. Criado, "Caracterización microestructural de aleaciones base cobre obtenidas mediante molienda reactiva," *Rev. Metal.*, vol. 46, no. 3, pp. 197–205, Aug. 2010.
- [70] R. E. Van Gierken and A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Revised and Expanded*, Second Edi. New York, NY: Marcel Dekker. Inc, Libro, 2001.
- [71] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Fourth Edi. John Wiley & Sons, 2004.
- [72] N. Chaoying, *Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013.
- [73] J. Aldric-Wright, *Metallointercalators*. New York: Springer Wien, 2011.
- [74] M. S. Bonfanti and R. I. Ghauharali, "Visualisation by confocal microscopy of traces on bullets and cartridge cases.," *Sci. Justice*, vol. 40, no. 4, pp. 241–56, 2000.
- [75] D. N. Hanlon, I. Todd, E. Peekstok, W. M. Rainforth, and S. van der Zwaag, "The application of laser scanning confocal microscopy to tribological research," *Wear*,

- vol. 251, pp. 1159–1168, 2001.
- [76] K. D. Kihm, *Near-Field Characterization of Micro/Nano-Scaled Fluid Flows*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [77] R. Guinebretière, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London, UK: Jhon Wiley & Sons, Ltd., 2007.
- [78] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [79] R. Haynes, *Optical Microscopy of Materials*. Boston, MA: Springer US, 1984.
- [80] D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, J. Michae, J. Goldstein, and I. Charles, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed. Springer, 2003.
- [81] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure / Environmental Scanning Electron Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. UK: Jhon Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [82] V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*. InTech, 2012.
- [83] H. M. Clark and R. B. Hartwich, “A re-examination of the ‘particle size effect’ in slurry erosion,” *Wear*, vol. 248, no. 1–2, pp. 147–161, Mar. 2001.
- [84] D. C. Montgomery, *Diseño y analisis de experimentos*, Segunda Ed. Mexico: Limusa Wiley, 2005.
- [85] R. O. Kuehl, *Diseño de Experimentos*, Segunda Ed. Mexico: Thomson Learning, 2001.
- [86] X. Liu, H. Wang, D. Li, and Y. Wu, “Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2414–2418, Dec. 2006.
- [87] P. M. Conn, *Techniques in Confocal Microscopy*. UK: Elsevier Ltd, 2010.
- [88] Mahr GmbH, “Perthometer. Surface Texture Parameters,” *Mahr GMBH Göttingen*, p. 19, 1999.
- [89] Z. J. Shan, Z. G. Pang, F. Q. Luo, and F. D. Wei, “Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 19–20, pp. 4322–4327, May 2012.
- [90] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, and Y. D. Zhang, “Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 208, pp. 80–86, Sep. 2012.
- [91] Z. J. Shan, Z. G. Pang, F. Q. Luo, and F. D. Wei, “Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V-Nb-RE deposition technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 19–20, pp. 4322–4327, 2012.
- [92] L. Wu, T. Yao, Y. Wang, J. Zhang, F. Xiao, and B. Liao, “Understanding the mechanical properties of vanadium carbides: Nano-indentation measurement and first-principles calculations,” *J. Alloys Compd.*, vol. 548, pp. 60–64, Jan. 2013.
- [93] X. Wu, G. Li, Y. Chen, and G. Li, “Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering,” *Int. J.*

- Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 3, pp. 611–614, May 2009.
- [94] J. G. A. Bitter, “A study of erosion phenomena part I,” *Wear*, vol. 6, no. 1, pp. 5–21, Jan. 1963.
- [95] J. G. A. Bitter, “A study of erosion phenomena Part II,” *Wear*, vol. 6, no. 3, pp. 169–190, May 1963.
- [96] J. R. Cano Rodas, J. P. Congote García, and A. Toro, “Efecto de la velocidad y ángulo de impacto en la resistencia a corrosión-erosión de aceros inoxidables recubiertos con TiN.,” *Rev. Dyna*, 2004.
- [97] V. de Souza and A. Neville, “Corrosion and erosion damage mechanisms during erosion–corrosion of WC–Co–Cr cermet coatings,” *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 146–156, Aug. 2003.