

## ARTÍCULO INDUSTRIAL

### PROYECCIÓN EN FRÍO A BAJA PRESIÓN DE RECUBRIMIENTOS CUMPUSTOS DE CARBURO DE TUNGSTENO



*J. Villafuerte*<sup>1\*</sup>, *J. Wang*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centerline. Windsor, Canada

\* [julio.villafuerte@cntrline.com](mailto:julio.villafuerte@cntrline.com)

---

#### PALABRAS CLAVE

Proyección en frío, baja presión, compuestos de carburo de tungsteno.

#### RESUMEN

La proyección en frío (cold spray) ofrece ventajas como la portabilidad y bajo costo operativo, además, a diferencia de los procesos tradicionales de proyección térmica, no existen efectos térmicos sobre el sustrato ni sobre las partículas proyectadas, que puedan producir oxidación, altas tensiones residuales y/o transformaciones metalúrgicas, obteniendo así recubrimientos densos que exhiben una fuerza de unión excepcional, lo cual permite que esta técnica pueda ser empleada en una gran variedad de aplicaciones. En el presente trabajo se evaluó la factibilidad de proyección en frío de polvos de carburo de tungsteno modificados superficialmente con aluminio mediante deposición química de vapor y con cobre depositado electrolíticamente, para compararlos con técnicas de mezclado convencional. Se obtuvo con éxito recubrimientos de cada una de las materias primas seleccionadas, demostrando que la modificación superficial es un medio eficaz para elaborar en frío materiales que de otro modo no podrían ser proyectados y se determinó que los depósitos fabricados a partir de partículas recubiertas se caracterizan por un alto porcentaje de fase de carburo retenida y bien dispersada y además por una baja porosidad y presentan valores de dureza más altos que los obtenidos por técnicas de mezclado tradicional.

---

### LOW PRESSURE COLD SPRAYED COATINGS OF TUNGSTEN CARBIDE COMPOSITES

---

#### KEYWORDS

Cold spray, low pressure, tungsten carbide, coatings.

#### ABSTRACT

Cold spray offers advantages such as portability and low operating cost. In addition, unlike traditional thermal spraying processes, there are no thermal effects such as oxidation, high residual stresses and/or metallurgical transformations on the substrate nor on the sprayed feedstock powders, thus obtaining dense coatings that exhibit an exceptional bond strength allows this technique to be used in a wide variety of applications. The feasibility of cold spray from tungsten carbide powders modified superficially with aluminum by chemical vapor deposition, as well as with copper using electroplating was evaluated. The results are compared with those obtained by conventional mixing methods. Coatings of each of the selected raw materials were successfully obtained, demonstrating that surface modification is an effective means of cold spraying materials that otherwise could not be sprayed. The coatings sprayed from coated particles have a high percentage of retained carbide phase, which is well dispersed in their structure and low porosity, as well as higher hardness values than those obtained by traditional mixing methods.



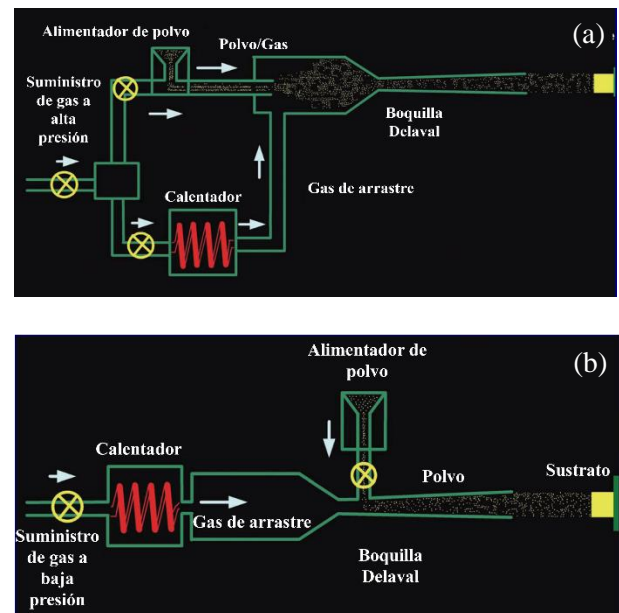
## 1. INTRODUCCIÓN

La proyección en frío es un proceso de recubrimiento en estado sólido que emplea un chorro de gas de alta velocidad para acelerar un polvo hacia un sustrato mediante el cual las partículas, generalmente metálicas, se deforman plásticamente y se apilan entre sí al impactarlo [1]. A medida que las primeras partículas impactan al sustrato, rompen los óxidos de la superficie y los expulsan de la zona de unión. El control de la velocidad de las partículas es crítico para su adhesión al sustrato [2]. Cuando se alcanza la velocidad crítica correcta, se produce una alta presión interfacial que promueve una buena interacción sustrato/partícula en el lugar del impacto, permitiendo que los dos materiales entren en contacto íntimo. Las colisiones posteriores de partículas a la velocidad crítica hacen que las nuevas partículas se deformen plásticamente, compacten las partículas ya adheridas y se unan a la capa previamente formada [3, 4, 5]. Cuando la velocidad de las partículas es demasiado baja, las partículas experimentan un impacto de tipo elástico con el sustrato y si la velocidad de las partículas es demasiado alta, se produce un fenómeno erosivo de la superficie del sustrato [6].

Se denomina en frío ya que la temperatura involucrada en el proceso es normalmente mucho más baja que el punto de fusión del material a proyectar [4]. Dado que la adhesión de las partículas y el sustrato se logra en estado sólido, los recubrimientos obtenidos presentan características únicas [3] como: la capacidad de formar depósitos densos con un contenido de oxígeno

extremadamente bajo, tensiones residuales más bajas que las producidas en otros procesos de proyección térmica, crecimiento de granos, zonas de recristalización y cambios de fase, lo que hace de la proyección en frío una técnica adecuada para depositar una amplia gama de materiales, desde tradicionales hasta avanzados [7, 8]

Las técnicas de proyección en frío más comúnmente empleadas son de alta y baja presión (Figura 1).



**Figura 1.** Proyección en frío a) Alta presión y b) baja presión. Cortesía de CenterLine (Windsor) Ltda.

En la primera, el gas a alta presión, generalmente Helio o Nitrógeno, es precalentado a temperaturas de hasta 1000 °C y forzado a pasar a través de una boquilla convergente-divergente. En la boquilla, la expansión del gas produce la conversión de entalpia a energía cinética que acelera el flujo de gas a régimen supersónico ( $\approx 2,9$



Mach) mientras reduce su temperatura. La materia prima en polvo se introduce axialmente en la corriente de gas. Por otro lado, en la proyección en frío de baja presión, el gas (aire o nitrógeno) a presión relativamente baja (0,5 - 1,0 MPa) es precalentado a temperaturas de hasta 550 °C y forzado a pasar a través de una boquilla convergente-divergente. En el lado divergente de la boquilla, el gas caliente es acelerado hasta 600 m/s ( $\approx 1,7$  Mach) y la materia prima es introducida corriente abajo en la sección divergente y se acelera hacia el sustrato.

La proyección en frío se usa en una variedad de industrias cada vez más amplia para la mitigación de la corrosión de materiales sensibles como aleaciones de magnesio y aluminio [9], restauración de superficies, recubrimientos conductores eléctricos y térmicos y para depositar WC-Co como recubrimientos de reemplazo de cromo duro [10]. Actualmente, los recubrimientos duros de WC-Co que reemplazan los recubrimientos electrolíticos de cromo duro (EHC, en inglés Electrolytic Hard Chromium) se proyectan principalmente por proyección térmica de alta velocidad (HVOF, en inglés High Velocity Oxygen-Fuel). Los procesos de proyección en frío pueden mitigar la posibilidad de imperfecciones del recubrimiento de WC-Co, como grietas, ampollas y/o delaminaciones asociadas a los efectos del proceso HVOF, así como oxidación, descarburación, desajuste de expansión térmica y transformaciones metalúrgicas no deseadas. Por lo anterior se llevó a cabo un estudio para evaluar la factibilidad de proyección en frío de baja presión de polvos de carburo de tungsteno modificados

superficialmente. La microestructura y las propiedades mecánicas de los recubrimientos compuestos resultantes de las partículas modificadas superficialmente se compararon con recubrimientos similares producidos mezclando los polvos precursores a partir de técnicas tradicionales.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron polvos comerciales de aluminio (malla -325, Atlantic Equipment Engineers, USA), de cobre (malla -325, Acupowder International LLC, USA) y de carburo de tungsteno (14-25  $\mu\text{m}$ , Buffalo Tungsten Inc, USA) y se mezclaron en diferentes proporciones. El contenido de WC de cada una de las mezclas se muestra en la Tabla 1. Las mezclas de Al-WC y Cu-WC se realizaron mecánicamente. Adicionalmente, las partículas de carburo de tungsteno se recubrieron con aluminio y cobre a través de deposición química de vapor (CVD) y mediante un proceso electrolítico respectivamente. La superficie de las partículas recubiertas se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido-MEB complementada con micro análisis químico mediante energía dispersiva de rayos X (EDX).

*Tabla 1. Materias primas usadas para la proyección en frío y contenidos de WC.*

Materia prima	WC (% en peso)
WC recubierto con Cu	80
Cu-WC mezcla 1	20
Cu-WC mezcla 2	40
Cu-WC mezcla 3	70
WC recubierto con Al	70
Al-WC mezcla 1	20
Al-WC mezcla 2	40
Al-WC mezcla 3	70



Se empleó un sistema portátil de proyección en frío de baja presión (0,5 – 0,6 MPa) de referencia SST fabricado por Centerline para producir los recubrimientos compuestos. Se utilizó una boquilla de sección redonda convergente-divergente con una relación de expansión de 6,4 y una longitud de sección divergente de 120 mm. El gas utilizado fue aire calentado a una temperatura entre 375-540 °C y a una distancia de proyección de 15 mm con respecto a los sustratos de acero al carbono 1018 y aluminio 6061; los cuales se prepararon superficialmente con alúmina de grano grado 80 antes de la proyección.

Finalmente, la sección transversal de los recubrimientos elaborados fue preparada mediante corte, desbaste y pulido de acuerdo con procedimientos previamente validados para tal fin y posteriormente se analizó su microestructura mediante MEB y se midió su dureza Brinell.

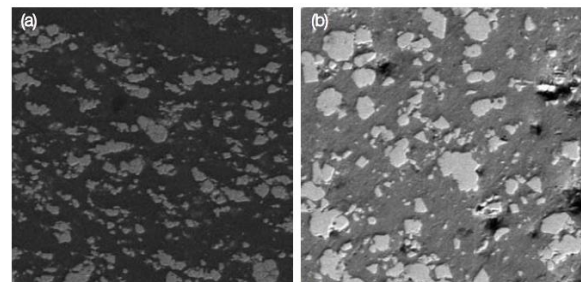
### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El análisis realizado mediante MEB a las partículas de carburo de tungsteno recubiertas con aluminio reveló que este metal no se depositó homogéneamente sobre su superficie, más bien, se observaron cúmulos de esferas de aluminio de tamaño submicrométrico y micrométrico sobre las partículas de carburo, lo cual fue confirmado con el análisis EDX realizado a dichas partículas. Dado que la presencia de aluminio en forma de cúmulos de esferas submicrométricas reduce la cantidad de este metal en la superficie de las partículas del carburo de tungsteno, la composición nominal del polvo a proyectar se aumentó al 30 % en peso de aluminio, siendo el 70 %

restante de WC como se muestra en la Tabla 1. A pesar de la formación de este cúmulo de esferas de aluminio, el polvo fue apto para ser depositado mediante proyección en frío.

Por su parte, las partículas de WC recubiertas electrolíticamente con cobre mostraron bordes redondeados que indican la presencia de un recubrimiento uniforme. El análisis de la sección transversal de estas partículas confirmó la presencia de una capa uniforme y continua de cobre en su superficie.

Los polvos de WC recubiertos con Al y Cu se proyectaron en frío con éxito, las microestructuras típicas de los recubrimientos obtenidos se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Microestructura de WC proyectado en frío (a) revestido de aluminio y (b) revestido de cobre.

La adición de una capa de metal blando alrededor de las partículas de carburo pareció proporcionar suficiente superficie con la ductilidad necesaria para promover la unión de las partículas al sustrato y de partícula a partícula en estado sólido. Estos polvos de WC recubiertos con aluminio y cobre se comportaron de manera similar a un polvo de metal blando convencionalmente usado con éxito en la proyección en frío. El porcentaje en volumen de carburo disperso





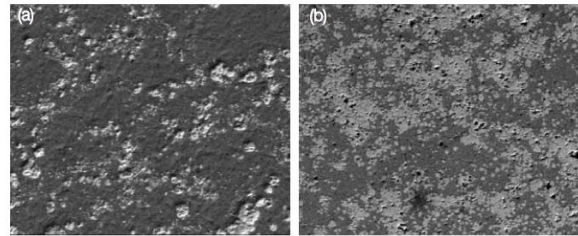
en el recubrimiento se estimó en un 55 % para los polvos recubiertos con Al y con Cu.

De acuerdo con la composición química reportada en la Tabla 1, el contenido de WC en el polvo recubierto con aluminio fue de 70 % en peso (aproximadamente 29% volumen de WC-71 % de aluminio) y el del polvo recubierto con cobre fue de 80 % en peso (aproximadamente 70 % en volumen de WC-30% cobre), lo que indica que durante la proyección de las partículas recubiertas con aluminio se pierde una cantidad importante de este metal, produciéndose así un enriquecimiento de WC en la capa depositada. Un efecto contrario, aunque en menor proporción, fue evidenciado en el recubrimiento depositado a partir de los polvos recubiertos con cobre, en los que aparentemente se presentó una pérdida de WC. Tanto el recubrimiento resultante de WC recubierto con Al, como con Cu tienen la fase de carburo bien dispersa dentro de una matriz metálica de aluminio o de cobre, según sea el caso.

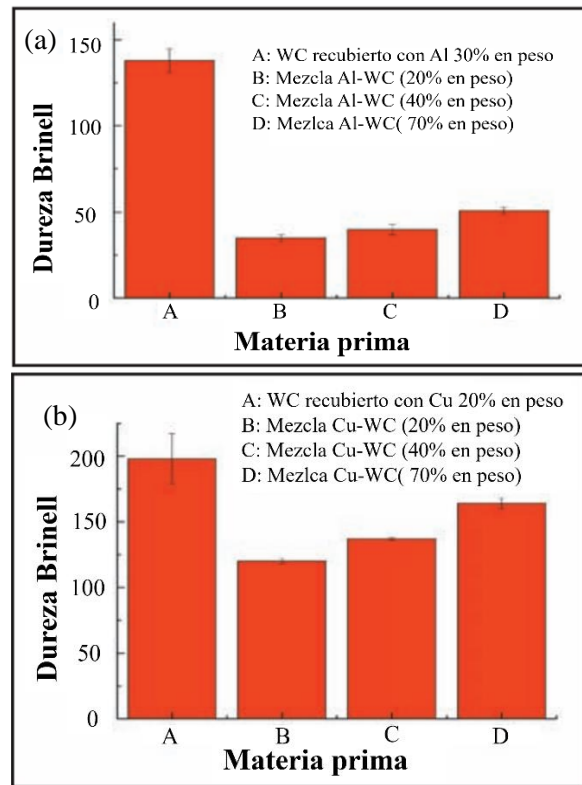
A modo de comparación, las mezclas de Al-WC y Cu-WC con tres fracciones diferentes de polvo de WC (20 % en peso, 40 % en peso y 70 % en peso) se proyectaron en frío usando el mismo sistema de proyección y los parámetros de proceso descritos para los polvos de WC recubiertos. Las microestructuras de los depósitos resultantes de las mezclas de polvo de Al-WC y Cu-WC se muestran en la Figura 3. En ambos casos, el carburo no se dispersó homogéneamente en la matriz metálica.

Las mediciones de dureza indicaron valores más altos para los recubrimientos producidos a partir de carburo recubierto de metal (Cu y

Al) en comparación con los recubrimientos producidos a partir de mezclas de polvo de carburo-metal (Figura 4a, 4b).



**Figura 3.** Microestructura de recubrimientos compuestos producidos a partir de mezclas de (a) WC-30% en peso de polvo de aluminio puro y (b) WC-30% en peso de polvo de cobre puro.



**Figura 4.** Dureza Brinell de los recubrimientos de (a) polvo de WC recubierto con aluminio y mezclas de Al-WC y (b) polvo de WC recubierto con cobre y mezclas de Cu-WC.



Esto se atribuyó a una mejor dispersión de la fase de carburo en la matriz de aluminio o cobre producida a partir de carburo recubierto de metal, así como posiblemente a una menor porosidad en el recubrimiento.

#### 4. CONCLUSIONES

En este estudio se depositaron mediante proyección en frío de baja presión partículas de carburo de tungsteno recubiertas con aluminio y con cobre mediante un proceso de CVD y electrolítico respectivamente. A los recubrimientos obtenidos se les analizó la microestructura y se les midió su dureza Brinell y se compararon los resultados con los de recubrimientos elaborados a partir de polvos de WC mezclados mecánicamente con aluminio y cobre en diferentes proporciones. Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- Sobre las partículas de WC recubiertas por CVD con aluminio, se forman partículas submicrométricas y micrométricas de metal, que en algunos casos forman cúmulos, que no afectan su capacidad para ser depositadas, ni para formar un recubrimiento de matriz metálica con partículas cerámicas bien dispersas en su microestructura.
- Mediante el proceso electrolítico se logra depositar una capa homogénea de cobre sobre partículas de WC, que tienen alta capacidad para ser proyectadas en frío y que permiten obtener recubrimientos con la fase cerámica de WC bien dispersa en la matriz metálica de cobre.

- El WC depositado en frío logra una dispersión más homogénea en la microestructura metálica del recubrimiento, si las partículas de partida son recubiertas con la fase metálica, que si son mezcladas mecánicamente.
- La dureza Brinell de los recubrimientos depositados con las partículas recubiertas es mayor que la de los recubrimientos elaborados con polvos de WC mezclados mecánicamente con aluminio o cobre, gracias a la mejor dispersión de la fase cerámica en la matriz metálica.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por el National Research Council de Canadá. El recubrimiento metálico del polvo de WC fue realizado y suministrado por Federal Technology Group y Advanced Powder Solution Inc. El análisis metalográfico se llevó a cabo en el Departamento de Física de la Universidad de Windsor.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Assadi, H., Gärtner, F., Stoltenhoff, T., Kreye, H., “Bonding mechanism in cold gas spraying,” *Acta Mater*, vol. 51, no. 15, pp. 4379–4394, 2003.
- [2] Wu, H., *et al.*, “Stable layer-building strategy to enhance cold-spray-based additive manufacturing,” *Addit Manuf*, vol. 35, 2020.
- [3] Alonso, L., Garrido-Maneiro, M. A., Poza, P., “A study of the parameters



affecting the particle velocity in cold-spray: Theoretical results and comparison with experimental data,” *Addit Manuf*, vol. 67, 2023.

[4] Mehmood, A., Zunaid, M., Madan, A. K., “A bibliometric analysis of cold spray coating process using VOSviewer,” *Mater Today Proc*, 2022.

[5] Grijucic, M., Zhao, C., Tong, C., Helfritsch, D., “Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process,” *Mat Scie and Engineer*, vol. 368, no. 1–2, pp. 222–230, 2004.

[6] Suo, X., Yin, S., Planche, M. P., Liu, T., Liao, H., “Strong effect of carrier gas species on particle velocity during cold spray processes,” *Surf Coat Technol*, vol. 268, pp. 90–93, 2015.

[7] Smith, M. F., “Comparing cold spray with thermal spray coating technologies”. In: *The Cold Spray Materials Deposition Process*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2007.

[8] Karthikeyan J, “The advantages and disadvantages of the cold spray coating process”. In *the Cold Spray Materials Deposition Process*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2007, pp. 62–71.

[9] Ito, K., Ichikawa, Y., Ogawa. K., “Influence of substrate materials on deposition behavior of cold spray emulated pure single Al particle”. In *Recent Advances in Structural Integrity Analysis - Proceedings of the International Congress*

(*APCF/SIF-2014*), Woodhead Publishing Series in Metals and Surface, 2015, pp. 519–523.

[10] Singh, H., Kumar, M., Singh, R., “Development of high-pressure cold spray coatings of tungsten carbide composites,” *Mater Today Proc*, 2022.

