



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

**Obtención y caracterización de fundiciones
nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas
recubiertas por niquelado químico.**

TESIS

**Para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de
Materiales.**

Presenta.

Ing. Rodrigo Eduardo Torres Castellanos.

Tutor: Dr. Arturo Barba Pingarrón.

México, D.F.

Octubre, 2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Sinodales.

Presidente. Dr. Gabriel Torres Villaseñor.

Vocal. Dr. Arturo Barba Pingarrón.

Secretario. Dr. Rafael Schouwenaars Franssens.

Suplente. Dra. Ana Bolarín Miró.

Suplente. M.I. Gabriel Ángel Lara Rodríguez.

Dr. Arturo Barba Pingarrón.
Tutor.

*A mis padres Delfino y Roxana, mi amor Mónica y mis
hermanos Alejandro y Roxana.*

Muchos años después, frente al pelotón de fusilamiento el coronel Aureliano Buendía había de recordar aquella tarde remota en que su padre lo llevó a conocer el hielo. Macondo era entonces una aldea de veinte casas de barro y cañabrava construidas a la orilla de un río de aguas diáfanas que se precipitaban por un lecho de piedras pulidas, blancas y enormes como huevos prehistóricos. El mundo era tan reciente, que muchas cosas carecían de nombre, y para mencionarlas había que señalarlas con el dedo.

Gabriel García Márquez.

Agradecimientos.

Quiero agradecer a mis tutores, el Dr Arturo Barba Pingarrón, el Dr Alejandro García Hinojosa y el Dr. Ramón Esquivel González por su enorme apoyo en la realización de mi tesis, sus sabios consejos y entusiasmo por la investigación.

Al Dr. Félix Sánchez de Jesús y a la Dra. Ana Bolarín Miró por su hospitalidad y atenciones durante mi estancia en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca para la realización de mis estudios de posgrado.

Y a todos aquellos que colaboraron en la realización de esta tesis, en especial al Ing. Roberto Rosas Meléndez.

Además, quiero agradecer el apoyo incondicional de mis padres Delfino Torres y Roxana Castellanos, mi amor Mónica Martínez, mis hermanos Alejandro y Roxana Torres, mi tía Rosario Castellanos y mis abuelos Margarita Tortolero y Roberto Castellanos.

Acknowledgements.

I would like to thank Professor Yang Zhi-Gang for his support, knowledge and friendship during my visit to Tsinghua University.

Tabla de contenidos.

1	Introducción.....	11
2	Marco Teórico.	12
2.1	Fundiciones nodulares.	12
2.1.1	Introducción.	12
2.1.2	Obtención de fundiciones nodulares.	13
2.1.3	Propiedades y aplicaciones de las fundiciones nodulares.	16
2.1.3.1	Propiedades físicas.	16
2.1.3.2	Propiedades mecánicas.	17
2.1.3.3	Propiedades tribológicas.	17
2.1.3.4	Resistencia a la corrosión en soluciones salinas.	17
2.1.3.5	Aplicaciones.	18
2.2	Fundiciones nodulares austemperizadas.	19
2.2.1	Introducción.	19
2.2.2	Tratamiento térmico de austemperizado.	19
2.2.2.1	Introducción.	19
2.2.2.2	La etapa de austenitizado.	20
2.2.2.3	La etapa de austemperizado.	20
2.2.2.3.1	Ventana de proceso.	21
2.2.3	Propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.	22
2.2.3.1	Introducción.	22
2.2.3.2	Efecto de los parámetros de tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.	23
2.2.3.2.1	Efecto de los parámetros de austenitizado.	23
2.2.3.2.1.1	Efecto de la temperatura de austenitizado.	23
2.2.3.2.2	Efecto de los parámetros de austemperizado.	24
2.2.3.2.2.1	Efecto de la temperatura de austemperizado.	24
2.2.3.2.2.2	Efecto del tiempo de austemperizado.	25
2.2.3.3	Efecto de los elementos de aleación en las propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.	27
2.2.4	Propiedades tribológicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.	27
2.2.5	Resistencia a la corrosión en soluciones salinas de las fundiciones nodulares austemperizadas.	29
2.2.6	Aplicaciones de las fundiciones nodulares austemperizadas.	29
2.3	Niquelado Químico.	30
2.3.1	Introducción.	30
2.3.1.1	Deposición autocatalítica.	30
2.3.1.2	Clasificación de los recubrimientos de níquel de acuerdo al agente reductor utilizado.	30
2.3.2	Obtención de recubrimientos Ni – P mediante baños reductores de hipofosfito de sodio.	31
2.3.2.1	Introducción.	31
2.3.2.2	Preparación del sustrato.	32

2.3.2.3	Mecanismo de deposición.	33
2.3.2.4	Factores que afectan la velocidad de deposición y la composición del recubrimiento.	34
2.3.3	Propiedades de los recubrimientos obtenidos mediante baños de hipofosfito de sodio.	36
2.3.3.1	Estructura atómica y microestructura.	36
2.3.3.1.1	Estructura atómica.	36
2.3.3.1.2	Microestructura.	36
2.3.3.2	Propiedades físicas.	37
2.3.3.3	Propiedades mecánicas.	37
2.3.3.4	Propiedades tribológicas.	38
2.3.3.5	Resistencia a la corrosión en soluciones salinas.	38
2.3.4	Aplicaciones de los recubrimientos Níquel – Fósforo.	38
2.3.4.1	Fundiciones nodulares austemperizadas niqueladas químicamente.	39
3	Procedimientos experimentales.	40
3.1	Material de partida.	40
3.2	Caracterización de la fundición nodular.	40
3.2.1	Caracterización del grafito.	40
3.2.2	Caracterización de la microestructura.	40
3.3	Tratamiento térmico de austemperizado.	40
3.4	Caracterización de la fundición nodular austemperizada.	41
3.5	Recubrimiento por niquelado químico.	41
3.5.1	Preparación del sustrato.	41
3.5.2	Preparación del baño.	42
3.5.3	Niquelado químico de las probetas.	42
3.6	Caracterización del recubrimiento.	43
3.6.1	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	43
3.6.2	Microdureza Vickers.	43
3.7	Prueba mecánica de desgaste adhesivo.	43
3.7.1	Preparación de las muestras.	43
3.7.2	Equipo utilizado y desarrollo de la prueba.	44
3.8	Ensayo de corrosión por inmersión.	44
3.8.1	Preparación de las muestras.	44
3.8.2	Desarrollo de la prueba.	45
3.8.3	Tratamiento posterior a la prueba.	45
4	Resultados, análisis y conclusiones.	46
4.1	Caracterización de la fundición nodular.	46
4.1.1	Caracterización del grafito.	46
4.1.2	Caracterización de la microestructura.	47
4.2	Caracterización de la fundición nodular austemperizada.	48
4.2.1	Caracterización de la microestructura.	48
4.3	Caracterización de las fundiciones nodulares y las fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico.	50
4.3.1	Caracterización macroscópica del recubrimiento.	50
4.3.2	Caracterización microestructural de la matriz posterior al recubrimiento por niquelado químico.	50
4.3.3	Caracterización del recubrimiento.	51

4.3.3.1	Microdureza Vickers.....	51
4.3.3.2	Espesor.....	52
4.3.3.3	Adherencia.....	52
4.3.3.4	Análisis químico.....	53
4.3.3.5	Análisis de la superficie.....	54
4.4	Prueba mecánica de desgaste adhesivo.....	55
4.4.1	Desgaste adhesivo en fundiciones nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas.....	55
4.4.2	Desgaste adhesivo en fundiciones nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas con recubrimiento por niquelado químico.....	56
4.5	Ensayo de corrosión por inmersión.....	56
4.5.1	Evaluación de la corrosión localizada.....	60
4.5.1.1	Caracterización de acuerdo a la norma ASTM G46-94.....	60
4.5.1.2	Caracterización por microscopía electrónica de barrido.....	61
5	Conclusiones generales.....	65
6	Trabajos a futuro.....	67
7	Referencias.....	68
7.1	Marco teórico.....	68
7.1.1	Fundiciones nodulares.....	68
7.1.2	Fundiciones nodulares austemperizadas.....	68
7.1.3	Niquelado químico.....	69
7.2	Procedimientos experimentales.....	69
7.3	Resultados, análisis y conclusiones.....	70

Prefacio.

La presente tesis fue elaborada y presentada para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales, otorgado por el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El trabajo fue elaborado bajo la dirección del Dr. Arturo Barba Pingarrón, el Dr. Alejandro García Hinojosa y el Dr. Ramón Esquivel González. La mayor parte de la experimentación e investigación fue realizada en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, el complejo D de la Facultad de Química y el anexo de la Facultad de Ingeniería, todas estancias académicas de la UNAM, en el periodo de 2005 a 2007. Parte del trabajo fue apoyado por estancias externas como la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, con la colaboración del Dr. Félix Sánchez De Jesús, y la Facultad de Materiales de la Universidad de Tsinghua en Beijing China, con participación del Dr. Yang Zhi-Gang.

Los resultados experimentales expuestos en este trabajo son resultado de experimentación propia; y los datos obtenidos a partir de los ensayos no han sido publicados en trabajos anteriores.

Rodrigo Eduardo Torres Castellanos.
Octubre de 2007.

Resumen.

Las fundiciones nodulares experimentan una transformación de fase, al ser sometidas a tratamiento térmico de austemperizado, que les proporciona excelentes propiedades de resistencia, tenacidad, resistencia al desgaste y resistencia a la fatiga. Estas propiedades son resultado de una microestructura metaestable única, formada por nódulos de grafito embebidos en una matriz de ferrita acicular y austenita con alto contenido de carbono.

La naturaleza metaestable de la ausferrita, ferrita acicular y austenita con alto contenido de carbono, y las buenas propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas han abierto muchos campos de estudio científico y tecnológico; siendo la mejora en las propiedades superficiales del material uno de ellos. Los recubrimientos y los tratamientos superficiales por difusión son los medios más frecuentes de mejora superficial. Sin embargo, muchos de ellos se encuentran imposibilitados para su aplicación en las fundiciones nodulares austemperizadas, debido a que se aplican a temperaturas que modifican la ausferrita.

El procedimiento de depositar un recubrimiento de níquel y fósforo mediante un baño a temperaturas no mayores a los 100° C, conocido como niquelado químico, tiene gran aceptación industrial y un número importante de aplicaciones sobre otras aleaciones férreas. La baja temperatura de deposición del recubrimiento permite considerar al por niquelado químico como un proceso adecuado en la mejora de las fundiciones nodulares austemperizadas.

La presente tesis se enfoca en el estudio de las funciones nodulares y las fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico. La tesis centra su estudio en las propiedades de desgaste, corrosión y dureza de las fundiciones nodulares austemperizadas y hace una comparación con las fundiciones nodulares de matriz perlítica. Posteriormente, se estudia el efecto del recubrimiento por niquelado químico sobre las fundiciones nodulares austemperizadas y sobre las fundiciones nodulares de matriz perlítica, previa caracterización del recubrimiento obtenido.

Abstract.

Abstract.

In recent times nodular iron has become important for industrial applications because it is more ductile than grey iron and some of its properties are better. Acicular ferrite and high carbon austenite are the constituents of the austempered ductile iron matrix. Austempered ductile irons have excellent strength, good ductility and great resistance to fatigue and wear. Austempered ductile iron is a new material that has gained attention from scientist and engineers and still has an enormous field of study and application. Surface engineering improves the working conditions of materials, however high temperature surface hardening treatments and coatings are unavailable for ADI. High temperature processes modify the ausferrite matrix of ADI and decrease the properties of the alloy. Electroless nickel process is a low temperature surface treatment that improves the hardness and corrosion resistance of the substrate. This dissertation studies the characteristics of electroless nickel coatings on ductile iron and ADI. The dissertation focuses on microstructure characterization, hardness, wear and corrosion resistance of ductile iron and ADI with and without nickel – phosphorus coatings.

1 Introducción.

El desarrollo de nuevos materiales es una de las actividades de mayor impacto económico, tecnológico y científico. Para que un nuevo material pueda tener aplicación industrial y tener repercusión en la sociedad es importante conocer las propiedades que lo hacen único. Por lo tanto, resulta indispensable el estudio sistemático de los materiales que se van desarrollando.

Las aleaciones de hierro y carbono han acompañado el desarrollo humano desde tiempos remotos, siendo aún uno de los materiales con mayor aplicación. Ya sea en forma de acero o fundiciones las aleaciones de hierro y carbono son la base tecnológica de industrias tan importantes como la de la construcción, la automotriz y la aeronáutica. Las aleaciones de hierro se encuentran en gran cantidad de componentes estructurales y de transmisión de potencia, como las flechas, engranes, vigas, tortillería, etc. Es por ello que el mejoramiento de las propiedades de las aleaciones de hierro es una actividad científica de gran importancia.

Durante el estudio de las aleaciones de hierro se ha encontrado que la adición de elementos de aleación, las condiciones de procesamiento - condiciones de solidificación, tratamientos térmicos y deformación plástica - y los tratamientos superficiales mejoran en gran medida las características y desempeño de las aleaciones de hierro.

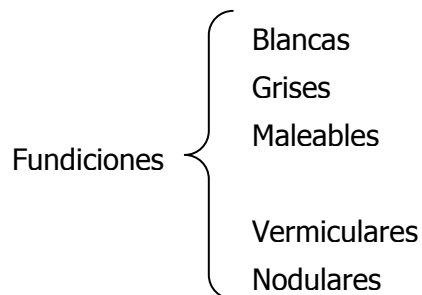
En el presente trabajo se estudia una aleación de hierro y carbono conocida como fundición nodular. El estudio se centra en las propiedades que adquiere esta aleación al ser sometida a un tratamiento térmico de austemperizado. Posteriormente, estudia el material al ser sometido a un proceso de recubrimiento con níquel.

2 Marco Teórico.

2.1 Fundiciones nodulares.

2.1.1 Introducción.

Las fundiciones son aleaciones de hierro con contenidos entre 2 y 4% en peso de carbono y entre 1 y 3% en peso de silicio. Los factores que determinan la microestructura y propiedades mecánicas de las fundiciones son: la composición química, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y el tratamiento térmico posterior. Las fundiciones pueden clasificarse de acuerdo a la forma en que se encuentra presente el carbono de la siguiente forma:



En las fundiciones blancas el carbono presente se encuentra en forma de carburo de hierro Fe_3C . En las fundiciones grises, maleables, vermiculares y nodulares parte del carbono presente se encuentra en forma de grafito, siendo la diferencia en la morfología del mismo lo que las diferencia. En las fundiciones grises el grafito se encuentra en forma de hojuelas (*figura 2.1*), mientras las fundiciones vermiculares presentan una morfología intermedia entre hojuelas y nódulos.

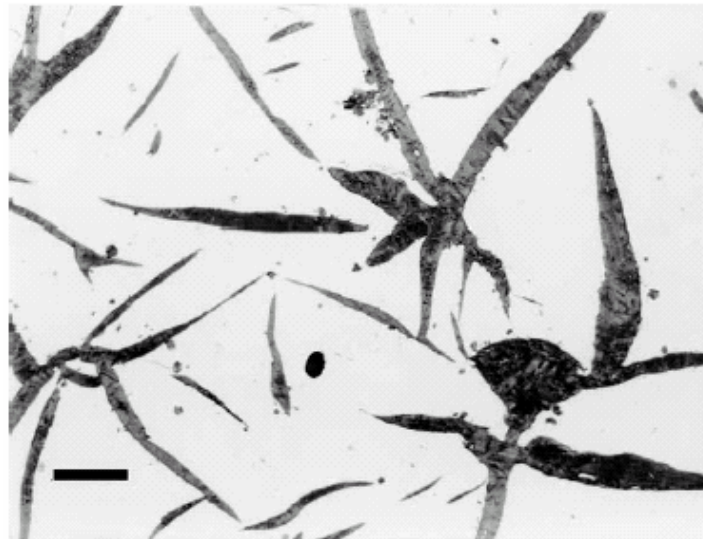


Figura 2.1. Hojuelas de grafito en una fundición gris hipereutéctica [1].

En las fundiciones nodulares el grafito está en forma de esferas o nódulos (*figura 2.2*). Las fundiciones maleables, obtenidas por tratamiento térmico de las fundiciones blancas, presentan su grafito en forma pseudo-nodular.

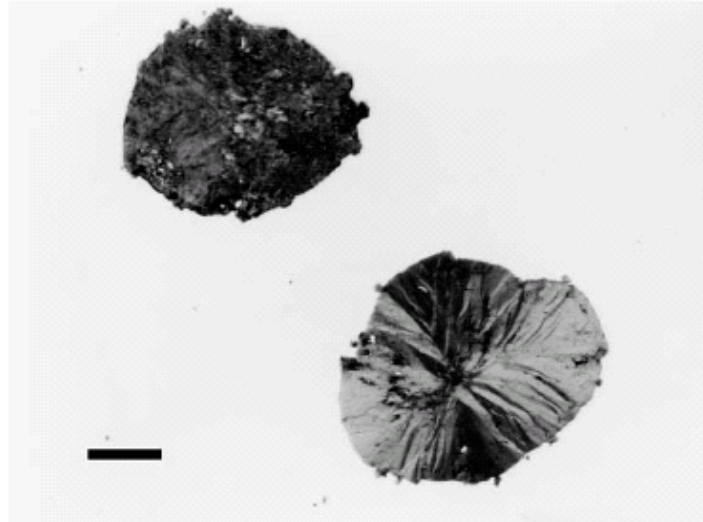


Figura 2.2. Grafito esferoidal en una fundición nodular o dúctil [1].

Las propiedades mecánicas de las fundiciones con grafito presente en su microestructura dependen en buena medida de la forma en que éste se encuentra.

Las fundiciones grises poseen buena maquinabilidad, alta fluidez y buena respuesta ante vibraciones. Las fundiciones nodulares se distinguen por su alta ductilidad, por lo que también se les conoce como fundiciones dúctiles. Las vermiculares tienen propiedades intermedias entre las fundiciones nodulares y las grises.

Las propiedades mecánicas de las fundiciones blancas se ven afectadas por la cantidad de carburo de hierro (Fe_3C) presente en su microestructura. Éstas son extremadamente duras, difíciles de maquinar y frágiles.

Las fundiciones maleables surgen al tratar térmicamente las fundiciones blancas, éstas tienen mejor ductilidad y mayor resistencia que sus predecesoras.

2.1.2 Obtención de fundiciones nodulares.

Las aleaciones hierro – carbono con 4.3% en peso de carbono enfriadas rápidamente solidifican siguiendo el diagrama metaestable hierro – carburo de hierro (Fe_3C). Éstas al enfriarse desde su estado líquido comenzarán a solidificar a la temperatura eutéctica (1148°C) formando una microestructura, característica de las fundiciones blancas, de austenita y carburo de hierro conocida como ledeburita. Si el enfriamiento es lo suficientemente lento la misma aleación comenzará a solidificar en una temperatura eutéctica de 1154°C , siguiendo el diagrama estable hierro – grafito. La microestructura resultante será una combinación de carbono (en forma de grafito) y austenita con 2.08% en peso de carbono. Generalmente, una fundición eutéctica solidificará siguiendo el diagrama metaestable, debido a la cinética de formación del Fe_3C y a la afinidad entre sus constituyentes (hierro y carbono). Por lo tanto, para lograr obtener una fundición en condiciones industriales que solidifique siguiendo el diagrama estable es necesaria la adición de algunos elementos de aleación conocidos como grafitizantes e inoculantes. Los elementos grafitizantes (Si, Al, Ni y Cu) tienen afinidad con el Fe, formando siliciuros y fosfuros, y un efecto de dilución; por lo que retardan la formación de Fe_3C . Cabe señalar que de los elementos grafitizantes el silicio es el más utilizado, debido a que no acarrea problemas posteriores. El porcentaje de Si requerido para favorecer la solidificación estable se encuentra entre 2 y 6% para fundiciones con bajo contenido de aleación.

Al solidificar siguiendo el diagrama estable, mediante las condiciones antes descritas, el grafito presente tendrá una morfología de hojuelas (*figura 2.3*).

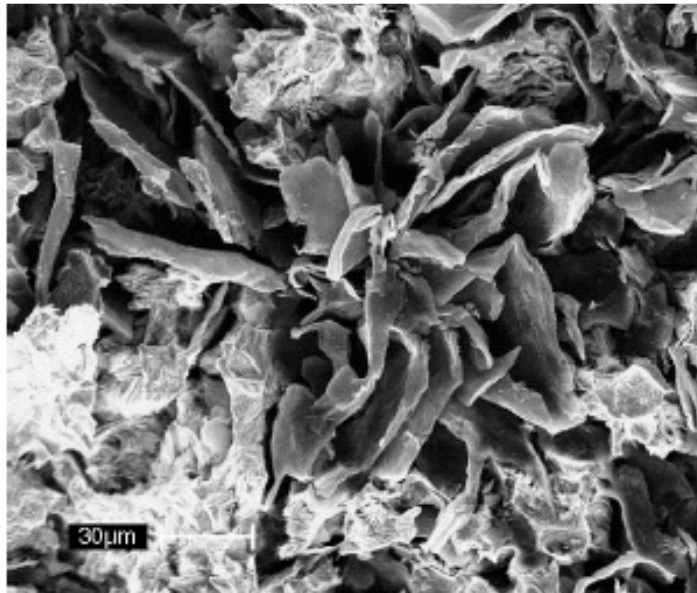


Figura 2.3. Imagen de MEB de una hojuela de grafito en una fundición gris [1].

La forma en la que el grafito solidifica puede ser alterada radicalmente mediante adiciones de magnesio o cerio. Estos elementos aleantes envenenan el crecimiento preferencial del grafito favoreciendo un crecimiento isotrópico, teniendo como resultado nódulos de grafito (figura 2.4).

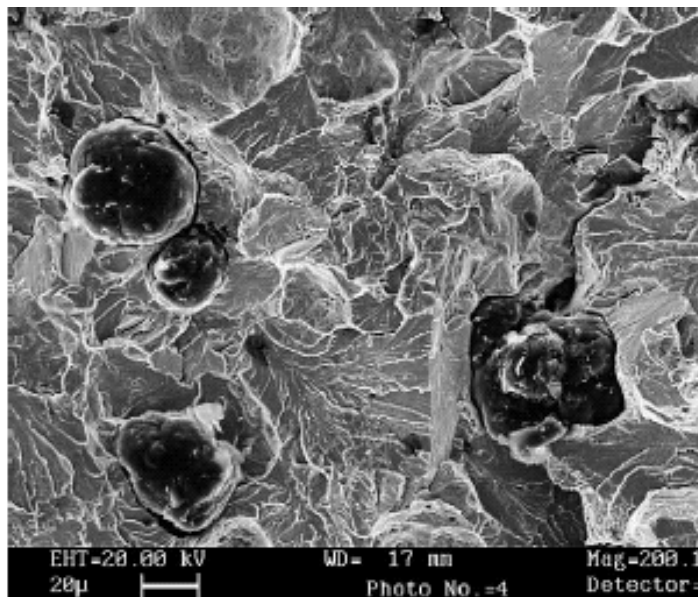


Figura 2.4. Imagen de MEB de nódulos de grafito en una fundición dúctil [1].

Las fundiciones nodulares deben contener contenidos bajos de azufre (menor al 0.01% en peso) y de fósforo (menor a 0.04% en peso). El contenido de silicio debe ser mayor que la cantidad presente en funciones grises.

La solidificación del grafito en forma nodular se explica con ayuda del criterio de subenfriamiento. El subenfriamiento requerido para el crecimiento nodular del grafito se consigue variando la composición química de la aleación. Al variar la composición se promueven interacciones que favorecen el crecimiento esférico del grafito. Algunas de las más importantes se resumen a continuación:

- Interacción fuerte con elementos reactivos como el magnesio, el cerio y otras tierras raras.
- Interacción con elementos neutros como el silicio.
- Interacción débil con elementos como el azufre.

Las interacciones con los elementos aleantes modifican el subenfriamiento y en consecuencia la forma en que solidificará el grafito. La fundición dúctil se consigue variando las interacciones anteriores hasta conseguir un nivel de subenfriamiento que favorezca el crecimiento nodular. La figura 2.5 muestra las morfologías obtenidas con distintas composiciones, es decir, distintos niveles de subenfriamiento.

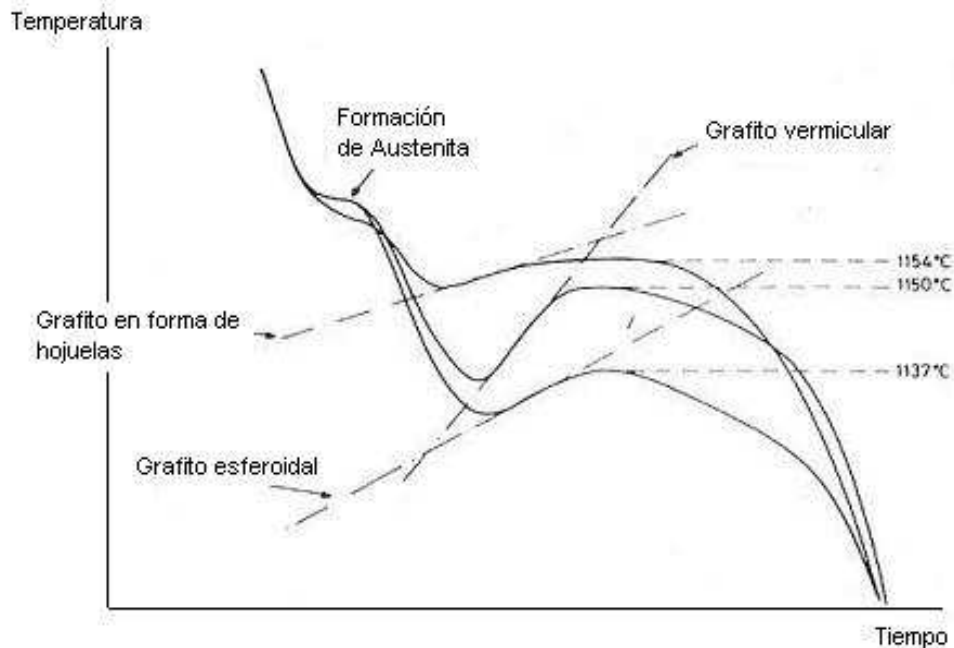


Figura 2.5. Forma del grafito al solidificar a distintos subenfriamientos [3].

Una vez solidificada la fundición nodular presenta una microestructura a alta temperatura de nódulos de grafito embebidos en una matriz de austenita. Posteriormente, la austenita puede transformarse siguiendo el diagrama estable o metaestable de la aleación. La adición de elementos de aleación como el silicio y el azufre complica el estudio mediante diagramas de equilibrio, debido a que ahora sería necesario utilizar diagramas ternarios o cuaternarios. Para las fundiciones nodulares parece más conveniente utilizar el diagrama estable Fe – grafito.

Cuando una fundición nodular se enfría lentamente, entre la temperatura eutéctica y eutectoide, el grafito comienza a perder solubilidad en la austenita y solidifica como grafito proeutectoide en pequeñas cantidades. La estructura en ese momento estará compuesta por grafito de solidificación, grafito proeutectoide, algo de ferrita y austenita eutectoide.

Continuando con el enfriamiento lento la austenita eutectoide se transformará en ferrita y grafito, figura 2.6.

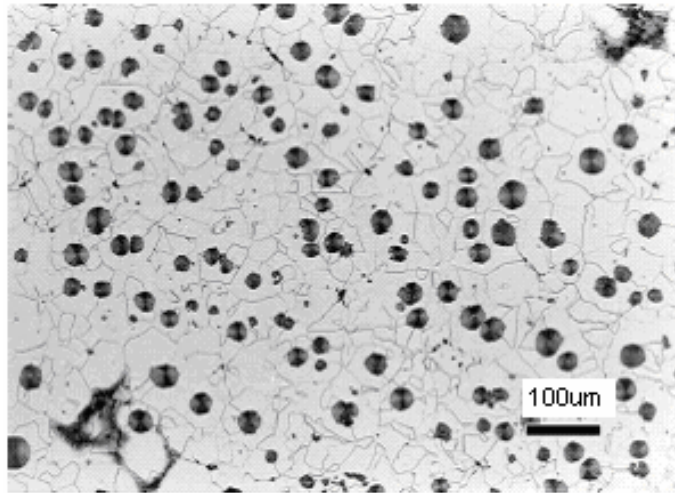


Figura 2.6. Fundición nodular de matriz ferrítica atacada con Nital al 4% durante 6 segundos. [1].

Si el enfriamiento es un poco más rápido, siguiendo transformaciones al equilibrio, la matriz resultante será ferrítica – perlítica, figura 2.7.

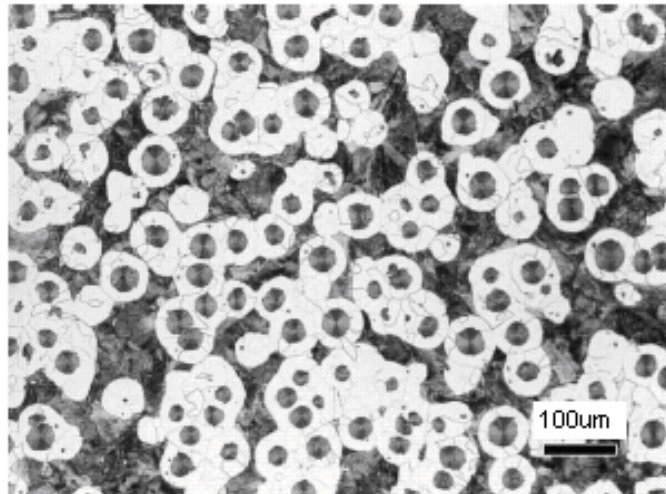


Figura 2.7. Fundición nodular de matriz ferrítica (blanca) – perlítica, atacada con Nital al 4% durante 6 segundos [1].

2.1.3 Propiedades y aplicaciones de las fundiciones nodulares.

2.1.3.1 Propiedades físicas.

La densidad de las fundiciones nodulares disminuye al aumentar el contenido de carbono y el grado de grafitización de la aleación. Ésta varía entre 6.8 y 7.1 g/cm³ [4]. Se han reportado valores de de 6.8 g/cm³ para fundiciones con alto contenido de carbono y matriz ferrítica y de 7.4 g/cm³ para contenidos bajos de carbono y matriz perlítica [5].

2.1.3.2 Propiedades mecánicas.

A partir del ensayo de tracción se ha concluido que el módulo de elasticidad de las fundiciones nodulares varía entre 162 y 170 GPa y que el coeficiente de Poisson tiene un valor de 0.275. Además, se ha observado que el esfuerzo de cedencia y la resistencia a la tensión dependen en gran medida de la matriz en la que se encuentran embebidos los nódulos de grafito. La primera varía entre 275 MPa para una matriz ferrítica y 620 MPa para una martensítica. La resistencia a la tracción se encuentra entre 414 MPa y 1380 MPa, para una matriz ferrítica y martensítica respectivamente. La elongación de las fundiciones nodulares en general no es mayor al 25%, mientras la dureza se encuentra entre 150 y 250 BHN [5].

2.1.3.3 Propiedades tribológicas.

El grafito presente en las fundiciones nodulares previene el desgaste adhesivo, ya que actúa como lubricante y previene la adhesión de las superficies. Ante el desgaste en seco contra acero templado, las fundiciones nodulares muestran una resistencia media, según se observa en la figura 2.8. Se observa que las fundiciones nodulares muestran mejor resistencia al desgaste que las fundiciones grises, la prueba se realizó bajo condiciones de lubricación moderada.

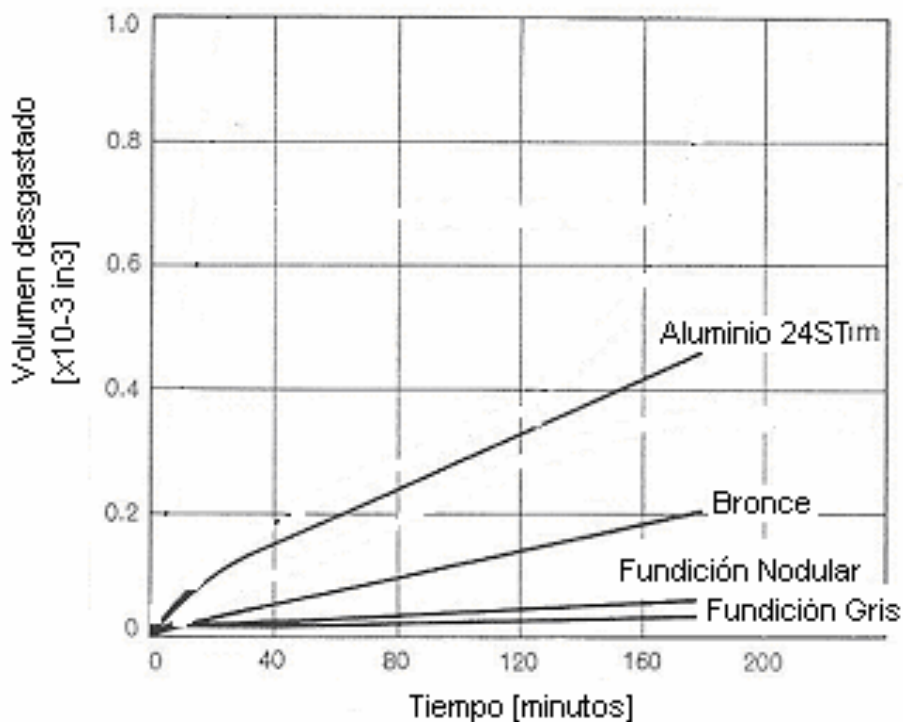


Figura 2.8. Volumen perdido en función del tiempo para distintos materiales. Prueba realizada contra un rodillo de acero templado a 5000 pies por minuto. [7]

2.1.3.4 Resistencia a la corrosión en soluciones salinas.

En la mayoría de las aplicaciones la resistencia a la corrosión de las fundiciones nodulares es muy similar a la de las fundiciones grises. La velocidad de corrosión en las fundiciones nodulares depende primordialmente de la composición química y de la distribución de los elementos de aleación dentro de la matriz, la morfología esferoidal parece no ser un factor en la resistencia a la corrosión. El grafito es esencialmente insoluble en la mayoría de los ambientes por lo que sólo la matriz es atacada.

Bajo circunstancias no ordinarias la corrosión de las fundiciones nodulares obedece un mecanismo distinto conocido como corrosión gráfica. Cuando esto ocurre se forma una capa esponjosa del grafito atacado en la superficie, éste en algunas ocasiones protege al sustrato tapando los poros del mismo.

Las fundiciones nodulares pueden resistir de manera adecuada el ataque de muchas soluciones salinas. La velocidad de corrosión de las fundiciones en soluciones alcalinas es moderada, mientras que en soluciones ácidas ésta es alta. La tabla 2.1 muestra la velocidad de de corrosión de fundiciones nodulares en una solución al 3.5% en peso de cloruro de sodio (pH. 8) [7].

	Velocidad de corrosión μ/año.
Fundición nodular perlítica.	756
Fundición nodular ferrítica.	808

Tabla 2.1. Velocidades de corrosión de fundiciones dúctiles en una solución de NaCl al 3.5% en peso saturada con aire.

Los cloruros y sulfatos de los metales alcalinos producen soluciones neutras con bajas velocidades de corrosión mientras los ácidos se consideran medianamente corrosivos. La velocidad de corrosión en el medio salino refleja el comportamiento de la fundición dúctil en al ácido correspondiente. Por ejemplo, sales que corresponden al ácido sulfúrico son extremadamente corrosivas para las fundiciones nodulares.

2.1.3.5 Aplicaciones.

La tabla 2.2 resume algunas aplicaciones de las fundiciones nodulares.

Asignación ASTM.	Descripción.	Usos.
A395 60 – 40 - 18	Ferrítica Recocida.	Recipientes para altas presiones y temperaturas.
A476 80 – 60 -03	Directa de fundición.	Rodillos de secado en fabricas de papel.
A536 60 – 40 - 18	Ferrítica.	Piezas resistentes al choque para bajas temperatura.
A536 80 – 55 - 06	Ferrítica – Perlítica.	Cigüeñales, engranes y rodillos.
A536 100 – 70 - 03	Perlítica.	Engranes y piezas de maquinaria de alta resistencia.
A536 120 – 90 - 02	Martensítica.	Piñones, engranes, rodillos y guías de deslizamiento.

Tabla 2.2. Aplicaciones de las fundiciones dúctiles [4].

2.2 Fundiciones nodulares austemperizadas.

2.2.1 Introducción.

En los últimos 50 años las fundiciones nodulares se han convertido en un material de interés científico y tecnológico, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Éstas combinan resistencia, tenacidad a la fractura, ductilidad, resistencia al desgaste y resistencia a la fatiga.

Las fundiciones nodulares austemperizadas presentan una microestructura formada por nódulos de grafito embebidos en una matriz de ferrita acicular y austenita con alto contenido de carbono. La matriz característica de las fundiciones nodulares es conocida como **ausferrita**.

La matriz ausferrítica en las fundiciones nodulares puede ser obtenida por dos medios [12]:

- Desde la solidificación gracias a elementos de aleación como el Ni, Mo y el Cr.
- Sometiendo la fundición nodular a un tratamiento térmico de austemperizado.

Las fundiciones nodulares austemperizadas (ADI por sus siglas en inglés) son, como su nombre lo indica, obtenidas por tratamiento térmico.

2.2.2 Tratamiento térmico de austemperizado.

2.2.2.1 Introducción.

El proceso de austemperizado (figura 2.9) incluye una etapa de austenitizado en un rango de 871 a 982° C por periodos de entre 1 y 2 horas, enfriamiento rápido hasta una temperatura en el rango de 260 a 400° C de 2 a 4 horas y un posterior enfriamiento al aire [9].

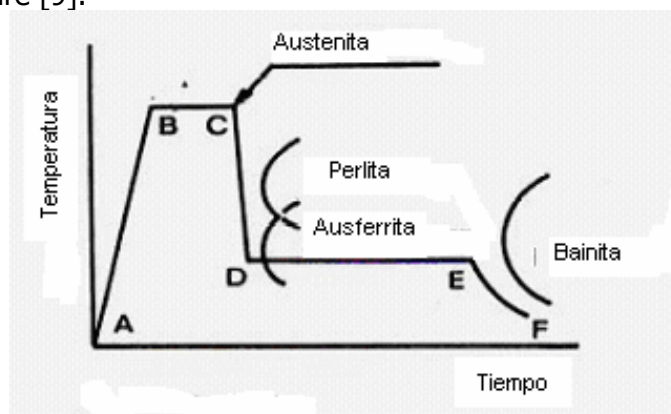


Figura 2.9. Esquema del tratamiento térmico de austemperizado [11].

Otros valores de tiempos para cada etapa se encuentran reportados [8,10 y 11]. La tabla 2.3 resume algunos procesos publicados.

Fuente.	Austenitizado.		Austemperizado.	
	Temperatura [° C].	Tiempo [seg.].	Temperatura.	Tiempo [seg.].
[8]	980	1800	350	400 – 1000
[9]	871 – 982	3600 – 7200	260 – 400	7200 – 14400
[10]	927	—	375	10 - 9600
[12]	930	3600	450	1800
[13]	900	7200	300 - 400	3600 - 14400
[14]	870 - 950	—	275 - 400	1 - 4329

Tabla 2.3. Procesos de tratamiento térmico para ADI [8-10,12-14].

2.2.2.2 La etapa de austenitizado.

En la etapa de austenitizado se eleva la temperatura de la fundición nodular, en un rango de 871 a 982° C, por un tiempo suficiente para que todo el material se transforme en austenita y se sature de carbono.

Esta etapa es muy importante en el proceso, debido a que si no lograr se logra transformar todo el material en austenita las propiedades finales del ADI serán pobres. Tanto el tiempo como la temperatura de austemperizado afectan las propiedades finales del ADI. El valor óptimo para ambos parámetros dependerá del tamaño de sección, la composición química y la segregación de los elementos de aleación.

2.2.2.3 La etapa de austemperizado.

Después de completar el proceso de austenitizado el material es enfriado rápidamente hasta la temperatura de austemperizado (entre 260 y 400° C) por el tiempo necesario para obtener la microestructura deseada.

Al transcurrir el tiempo de austemperizado el material atraviesa por dos etapas, según se aprecia en el diagrama TTT de la figura 2.10.

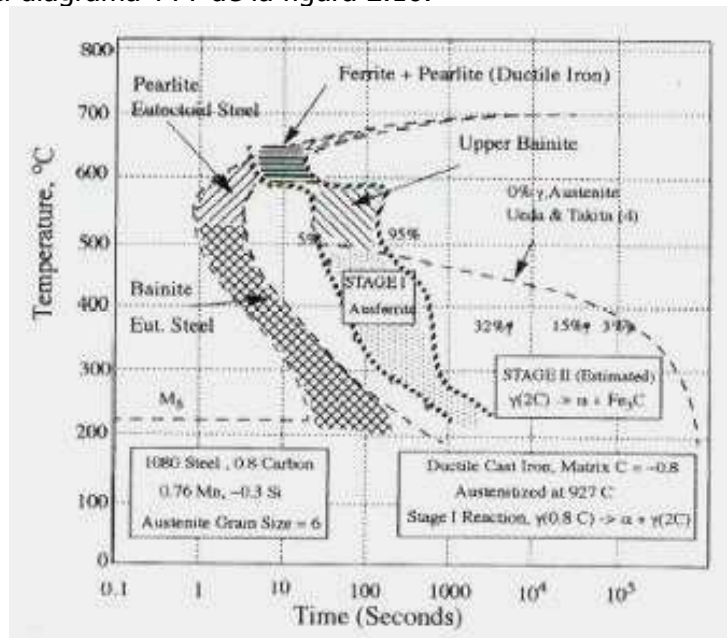


Figura 2.10. Diagrama TTT de de un acero eutectoide y de una fundición nodular [10].

En la etapa inicial la descomposición de la austenita a temperaturas menores a los 500° C involucra la nucleación y crecimiento de ferrita en la matriz de austenita (sin formación de carburos). Al formarse la ferrita, el carbono sobrante es expulsado a la matriz de austenita enriqueciéndola y estabilizándola. En esta etapa la microestructura resultante se conoce como ausferrita. En la etapa II la austenita enriquecida en carbono se transforma en ferrita y carburo de hierro, produciendo una microestructura bainítica.

La transformación de austenita en ausferrita (etapa I) se lleva a cabo en tiempos variables, dependiendo de la composición de la fundición nodular y el tamaño de a pieza. Se tienen reportados valores desde una hora [10] hasta de 2 a 4 horas [9]. El tiempo óptimo de austemperizado varía con la temperatura. A temperaturas altas de austemperizado la movilidad del carbono es alta y la reacción se completa en aproximadamente 30 minutos, mientras que a temperaturas bajas ésta dura hasta 240 minutos [11].

La transformación completa, fin de etapa II, tiene valores tan prolongados como un día [10]. Las excelentes propiedades mecánicas del ADI se deben en gran parte a su matriz ausferrítica por lo que se debe tener cuidado de controlar el tiempo de austemperizado para no alcanzar la fase II.

2.2.2.3.1 Ventana de proceso.

La ventana de proceso define el intervalo de tiempo en el austemperizado en el que se obtendrá la matriz ausferrítica a determinadas condiciones de austenitizado y temperatura de austemperizado [14]. La ventana de proceso es el intervalo de tiempo donde se presentan las mejores propiedades mecánicas a determinadas condiciones de tratamiento térmico y composición.

El tiempo t_1 de la ventana de proceso se define como el tiempo en que el porcentaje de austenita baja en carbono ha disminuido hasta un 3%, mientras el final de la ventana (t_2) de proceso se refiere al tiempo en que el máximo porcentaje de austenita de alto carbono ha disminuido en un 10%.

La ventana de proceso se ve afectada por las condiciones de tratamiento térmico, temperatura de austenitizado y temperatura de austemperizado, según se aprecia en la figura 2.11.

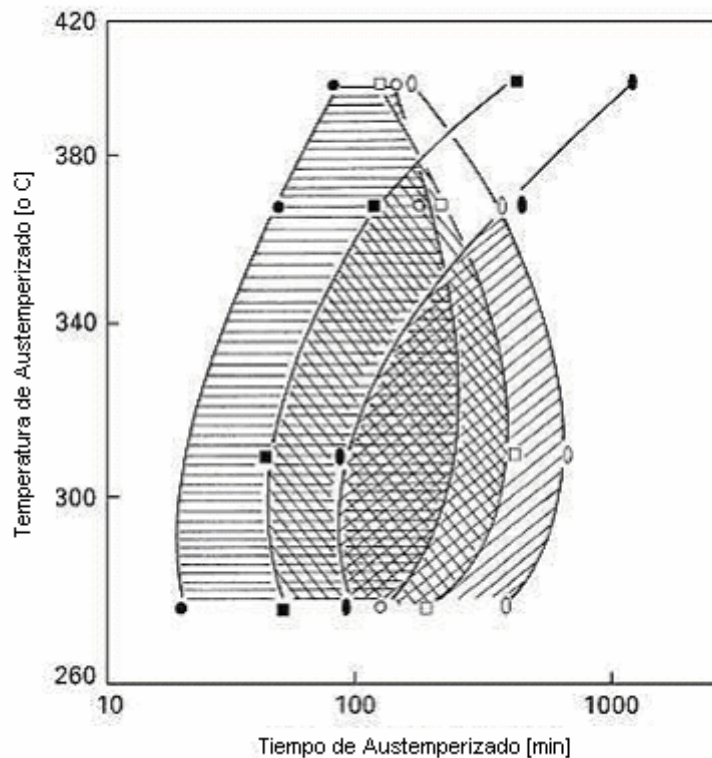


Figura 2.11.

Ventana de proceso para temperaturas de austenitizado de 870 900 y 950°C. El tiempo t_1 es aquél en que el porcentaje de austenita de bajo carbono ha disminuido hasta 3%, mientras el tiempo t_2 se define como aquél en que el porcentaje de austenita de alto carbono ha disminuido a un 90% de su valor máximo.

t_1 : ● 870, ■ 900 y ▲ 950°C; t_2 : ○ 870, □ 900 y ◐ 950°C [14].

De la figura anterior se pueden hacer las siguientes observaciones:

- A temperaturas bajas de austemperizado la ventana es más ancha.
- Al subir la temperatura de austemperizado la ventana se hace cada vez más angosta.
- Disminuir la temperatura de austenitizado tiene dos efectos:
 - Incrementa la temperatura en donde se comienza a cerrar la ventana.
 - La ventana inicia antes en el tiempo de austemperizado.

La ventana de procesos se ve fuertemente afectada por los elementos de aleación, cobre, níquel, manganeso y molibdeno. Éstos al segregar en los límites de grano inhiben la formación de carburos [8, 13, 14] ensanchando la ventana de proceso.

La influencia del cobre se aprecia en la figura 2.12 [8]. La aleación con sólo 1% en peso de Cu muestra un pico agudo donde se obtiene la máxima cantidad de austenita de alto carbono (400 segundos). Sin embargo, al aumentar el porcentaje de cobre hasta un 3% en peso el pico se hace mucho menos pronunciado, permitiendo la obtención máxima de austenita alta en carbono en un rango mucho más amplio de tiempo (entre 400 y 1000 segundos). Cabe señalar que la cantidad máxima de austenita de alto carbono es mayor en la fundición con 1% en peso de cobre.

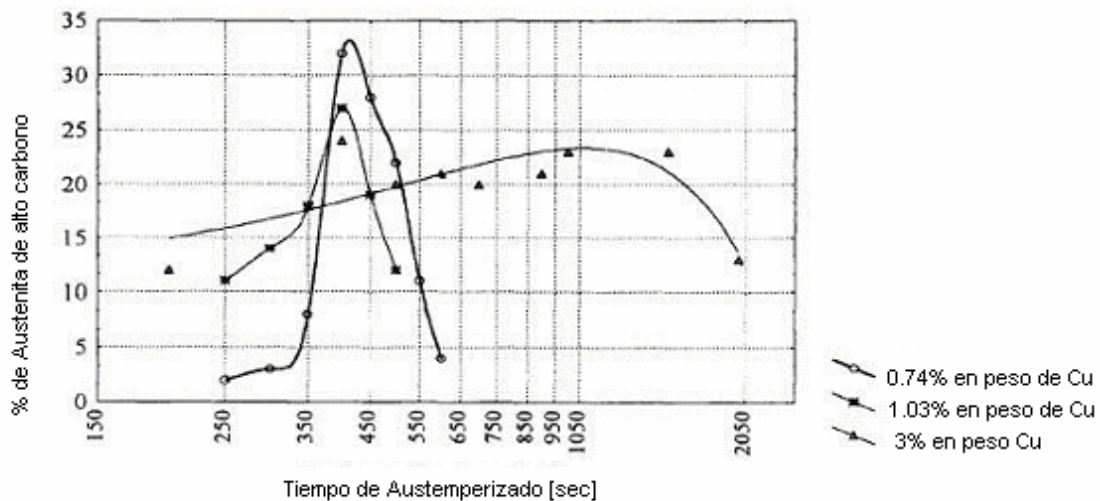


Figura 2.12. Influencia del cobre en la ventana de proceso [8].

El Mn y Mo provocan mayor retraso en la formación de carburos que el Cu y el Ni [14].

2.2.3 Propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.

2.2.3.1 Introducción.

Las propiedades mecánicas de la fundición nodular austemperizada dependen tanto de la composición de la aleación como de los parámetros utilizados en las dos etapas del tratamiento térmico, austenitizado y austemperizado.

Las propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas:

- Son fuertemente dependientes de la microestructura, una microestructura ausferrítica presenta excelentes propiedades mecánicas en contraste con una bainítica.
- A mayores concentraciones de austenita de alto carbono mejor tenacidad [8]

- El esfuerzo último y la ductilidad disminuyen al incrementar el tamaño de la pieza y/o los elementos de aleación. [10]
- La resistencia se incrementa y la ductilidad disminuye al disminuir la temperatura de austemperizado. [10]
- La resistencia aumenta al disminuir la temperatura de austenitizado. [10]

La tabla 2.4 resume algunos valores de referencia de propiedades mecánicas de ADI publicados por Refaeey [12].

<i>ADI</i>	
<i>Esfuerzo último.</i>	<i>950 MPa</i>
<i>Elongación máxima.</i>	<i>6%</i>
<i>Tenacidad.</i>	<i>38 MPa</i>
<i>Energía de Impacto (Charpy)</i>	<i>60 J</i>
<i>HRB</i>	<i>59</i>
<i>HRC</i>	<i>33</i>

Tabla 2.4. Algunas propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas [12].

2.2.3.2 Efecto de los parámetros de tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.

2.2.3.2.1 Efecto de los parámetros de austenitizado.

2.2.3.2.1.1 Efecto de la temperatura de austenitizado.

Reducir la temperatura de austenitizado reduce el contenido de carbono en la austenita después del austenitizado e incrementa la fuerza impulsora para que se lleve a cabo la fase I sin tener mayor contribución en la fase II [14]. Esto modifica los tiempos en que se completa la fase I hacia tiempos tempranos y altera la secuencia de los cambios microestructurales. Puede ayudar a eliminar el traslape de la fase I y II favoreciendo la obtención de una matriz cien por ciento ausferrítica.

La figura 2.13 muestra como varían algunas propiedades mecánicas con respecto a la temperatura de austenitizado para una fundición nodular en particular.

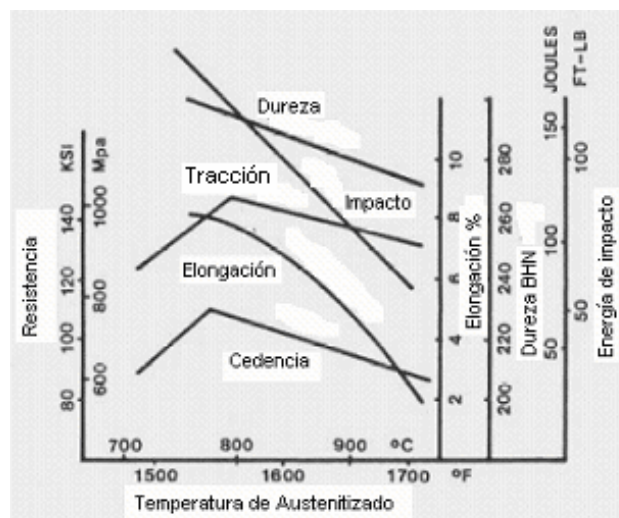


Figura 2.13. Efecto de la temperatura de austenitizado en las propiedades mecánicas del ADI [11].

La figura 2.14 muestra la elongación y la tenacidad en función de la temperatura de austenitizado para temperaturas de austemperizado de 315, 370 y 400° C [14]. Tanto la tenacidad como la elongación aumentan al disminuir la temperatura de austenitizado debido a un aumento en la ventana de proceso. Este efecto no es tan notorio a temperaturas bajas de austemperizado debido a la ausencia de de traslape entre la fase I y II. La observación anterior es válida sólo para un rango de austenitizado de 850 a 950° C. Por debajo de 850° C no se completa la transformación y por arriba de 950° C se da el fenómeno de crecimiento de grano, ambos tienen influencias negativas en las propiedades mecánicas finales del ADI.

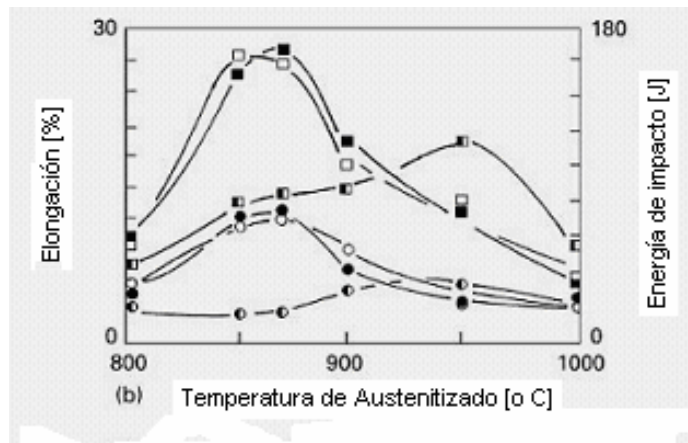


Figura 2.14. Variación de la elongación (círculos) y energía de impacto (cuadrados) con respecto a la temperatura de austenitizado, para temperaturas de austemperizado de 315(●○), 370(■●) y 400° C (□○) [14].

La selección de la temperatura de austenitizado resulta fundamental cuando la temperatura de austemperizado es alta. Cuando ésta es baja no resulta tan importante, sin embargo, temperaturas altas de austenitizado resultan en mejores propiedades mecánicas.

2.2.3.2.2 Efecto de los parámetros de austemperizado.

El paso más importante en el tratamiento térmico es el austemperizado [11]. En este paso tanto la temperatura como el tiempo de permanencia tienen una fuerte influencia sobre las propiedades finales de la fundición.

2.2.3.2.2.1 Efecto de la temperatura de austemperizado.

Es generalmente cierto que la resistencia se incrementa y la ductilidad disminuye al disminuir la temperatura de austemperizado. Se ha encontrado que al cambiar la temperatura de austemperizado de 371 a 316° C se incrementa el esfuerzo de fluencia en un promedio de 252 MPa, como resultado de una matriz de partículas más finas. Para el mismo caso la ductilidad disminuyó 3.5% [10].

Se han reportado valores de resistencia de hasta 1600 MPa, 1% de elongación cuando la temperatura de austemperizado es de alrededor de 260° C. Para aplicaciones que requieren mayor tenacidad se utilizan temperaturas de austemperizado de alrededor de 316° C [9].

En la figura 2.15 se observa que a temperaturas bajas de austemperizado la ductilidad y la tenacidad disminuye, debido a la matriz de agujas finamente dispersas y bajos niveles de austenita de alto carbono. La mayor tenacidad a temperaturas bajas de austemperizado ocurre a temperaturas altas de austenitizado, debido a un contenido mayor de carbono en la austenita de alto carbono.

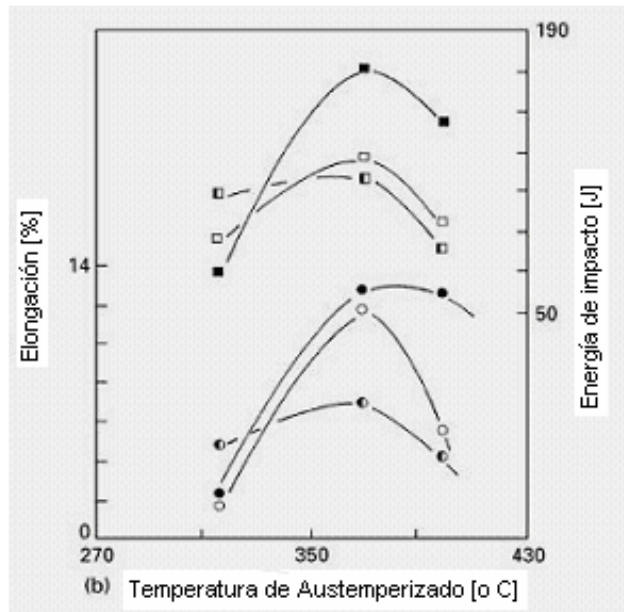


Figura 2.15. Variación de la elongación (círculos) y energía de impacto (cuadrados) con respecto a la temperatura de austemperizado, para temperaturas de austenitizado de 870 (■ ■), 900° C (□ ◊) y 950(◻ ◼) [14].

La figura 2.16 muestra la variación de la resistencia a la tracción y a la cedencia en función de la temperatura de austemperizado.

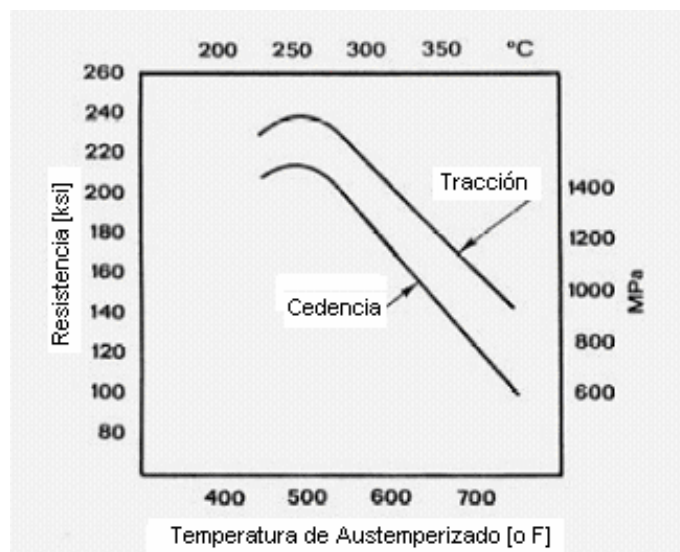


Figura 2.16 Resistencia en función de la temperatura de austemperizado [11].

2.2.3.2.2 Efecto del tiempo de austemperizado.

La variación de las propiedades mecánicas de acuerdo con el tiempo de austemperizado depende de la naturaleza y cantidad de las fases presentes a medida que el proceso de austemperizado evoluciona. Cuando el tiempo de austemperizado llega alrededor de los 30 minutos, la austenita de bajo carbono ha disminuido lo suficiente como para producir un mínimo de martensita en la fundición resultando en un aumento de ductilidad y tenacidad. Un poco después de los 30 minutos la fase I se encuentra prácticamente completa dentro de los granos. Después de los 30 minutos comienza la fase I en las fronteras de grano y la ductilidad y resistencia se incrementan hasta llegar a un máximo. Después de unos 60 minutos comienza la fase

II y después de 100 minutos de austemperizado el nivel de austenita de alto carbono ha disminuido de tan manera que la ductilidad y tenacidad se ven reducidas.

Un espécimen austemperizado a 300° C por 1 hora presenta ferrita acicular, austenita y algo de martensita [13]. Al aumentar a 2 horas el tratamiento se elimina la martensita presente. El efecto anterior se explica debido a que a tiempos cortos de austemperizado el contenido de carbono en la austenita es insuficiente para mantenerla estable a temperatura ambiente y por lo tanto se transforma en martensita.

La temperatura y el tiempo de austemperizado presentan una marcada influencia en el porcentaje de austenita de alto carbono según se aprecia en la figura 2.17.

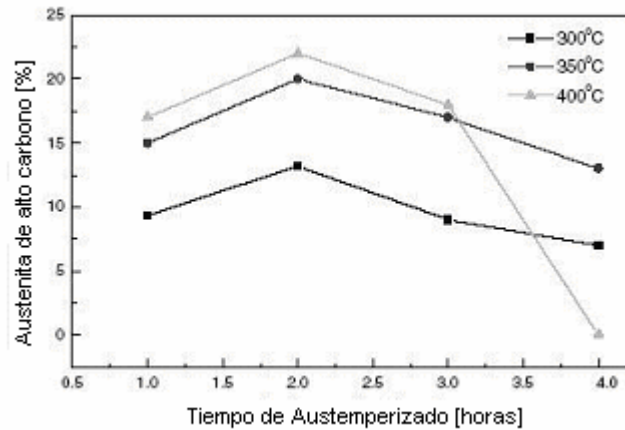


Figura 2.17 Porcentaje de austenita de alto carbono en función del tiempo de austemperizado [13].

Se puede observar que en una etapa inicial el porcentaje de austenita de alto carbono aumenta con el tiempo de austemperizado, sin embargo, después de aproximadamente 2 horas ésta comienza a disminuir. El efecto anterior se explica por la eventual descomposición de la austenita rica en carbono en ferrita y carburo de hierro.

El efecto del tiempo de austemperizado en la tenacidad se aprecia en la figura 2.18.

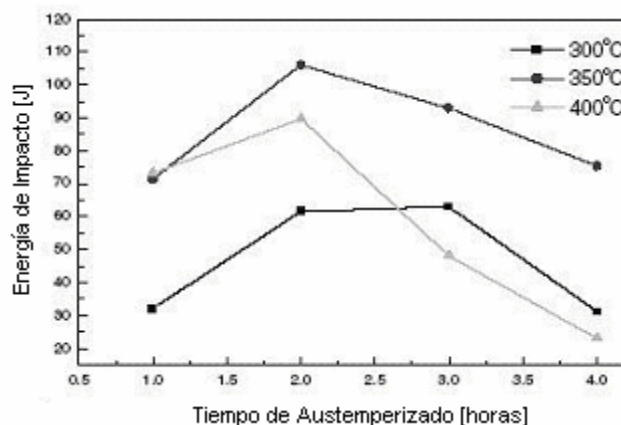


Figura 2.18 Tenacidad en función del tiempo de austemperizado [13].

2.2.3.3 Efecto de los elementos de aleación en las propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.

La mayoría de los elementos de aleación tienen un efecto fuerte sobre la temperatura crítica superior, es decir, la temperatura de austenitizado. Las mejores propiedades mecánicas se obtienen cuando el austenitizado se lleva a cabo a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura crítica superior [11].

La tabla 2.5 resume algunos efectos de los elementos de aleación más comunes de las fundiciones:

<i>Elemento.</i>	<i>Efecto.</i>
<i>Silicio.</i>	<i>Tiene efecto fuerte en el tratamiento térmico. Afecta la etapa de austenitizado y austemperizado. Aumenta la temperatura de austenitización y acelera la nucleación de la ferrita durante el austemperizado.</i>
<i>Manganeso.</i>	<i>Disminuye la temperatura de austenitizado y disminuye la difusión del carbono en la austenita. Inhibe la formación de carburo y estabiliza la fase I del austemperizado. Segrega fuertemente en las fronteras de grano. Se limita su contenido a 0.5% en peso.</i>
<i>Molibdeno.</i>	<i>Aumenta la temperatura de austenitizado. Inhibe la formación de carburos y estabiliza la fase I del austemperizado. Segrega fuertemente en las fronteras de grano.</i>
<i>Níquel.</i>	<i>Retrasa tanto la reacción de formación de ausferrita como de bainita.</i>
<i>Cobre.</i>	<i>Estabiliza la fase I del austemperizado. Su efecto es menos marcado que en el caso del Mn y el Mo. No tienen efecto sobre la temperatura de austenitizado.</i>

Tabla 2.5. Efecto de los elementos de aleación [11].

2.2.4 Propiedades tribológicas de las fundiciones nodulares austemperizadas.

La excelente resistencia al desgaste de las fundiciones nodulares austemperizadas se atribuye a su matriz ausferrítica, la cuál posee una combinación de tenacidad y resistencia, además de poder sufrir una transformación de fase impulsada por la deformación [16]. La austenita de alto carbono, presente en la fase ausferrítica, al recibir energía por deformación cambia de fase y se transforma en martensita.

Existen pocas publicaciones del comportamiento del ADI en desgaste, siendo las publicaciones correspondientes con el desgaste abrasivo las más frecuentes y dejando del lado la situación de desgaste adhesivo, que en muchos de los casos presenta situaciones más cercanas a la realidad [15].

Se tienen publicados algunos ensayos con cargas comprendidas entre 180 y 445 N a distintas velocidades (0.57, 0.95 y 1.53 m/s) los cuales comparan el comportamiento del ADI en relación con una fundición nodular. La figura 2.19 muestra el comportamiento relativo entre las dos aleaciones para una carga de 265 N y una velocidad de 0.95 m/s sobre una probeta cilíndrica de 8 mm de diámetro al ser desgastada contra un disco de acero endurecido.

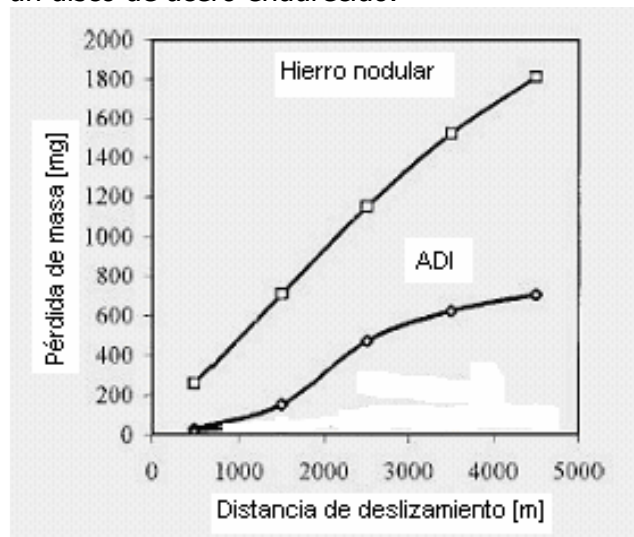


Figura 2.19 Comportamiento relativo entre ADI y una fundición nodular [12].

Se observa que el ADI mejora notoriamente su resistencia al desgaste al compararlo con la fundición nodular.

Las figuras 2.20 y 2.21 muestran el comportamiento del ADI ante el desgaste al variar la carga y las velocidades de prueba, para una probeta cilíndrica de 8 mm de diámetro al ser desgastada por un disco de acero endurecido. Se aprecia que velocidades y condiciones de carga bajas provocan un comportamiento lineal de desgaste.

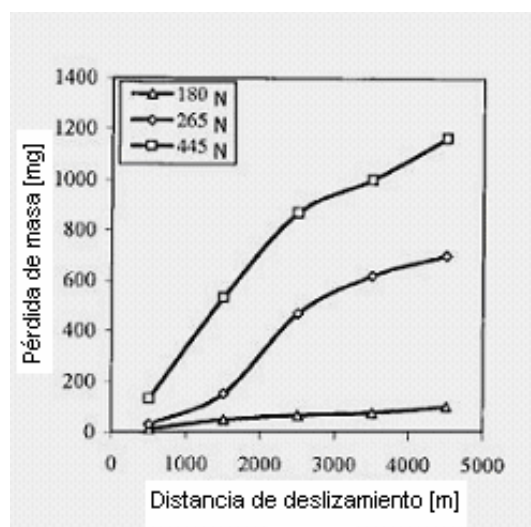


Figura 2.20 Desgaste de ADI a 0.95 m/s y distintas cargas [15].

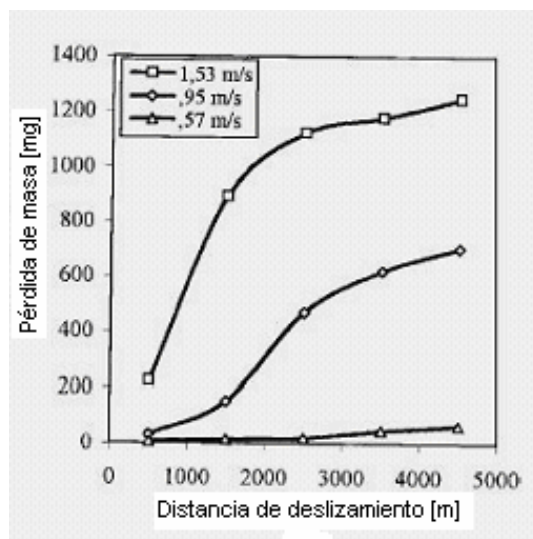


Figura 2.21 Desgaste de ADI a distintas velocidades y 265 N de carga [15].

2.2.5 Resistencia a la corrosión en soluciones salidas de las fundiciones nodulares austemperizadas.

A pesar del intenso interés que ha surgido en la comunidad científica por el estudio de las fundiciones nodulares austemperizadas, aún no se tienen datos concretos del comportamiento de éstas en medios corrosivos.

Se puede señalar la publicación de Krawiec et al. [17] acerca del comportamiento del ADI en ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 90° C, en ésta se concluye que en las condiciones experimentales presentadas la fundición nodular austemperizada crea una barrera relativamente estable de productos de corrosión, la cual reduce la velocidad de corrosión de la aleación, sin embargo, la porosidad de la capa no permite que ésta proteja de manera adecuada a la fundición nodular austemperizada.

Con excepción de la publicación de Krawiec et al., los estudios de resistencia a la corrosión de ADI en diversos medios son aún asunto pendiente.

2.2.6 Aplicaciones de las fundiciones nodulares austemperizadas.

Las excelentes propiedades mecánicas de las fundiciones nodulares austemperizadas y el amplio rango de valores de las mismas, debido a la posibilidad de controlar las propiedades con ayuda del tratamiento térmico, le han traído un buen número de aplicaciones en las que compite con los aceros forjados e incluso con aluminios.

Algunas aplicaciones, según la rama de la industria o aplicación donde se desarrollan, se describen a continuación:

- Automotriz: Flechas, piñones, engranes y levas.
- Minería: Cadenas, guías de cadenas, platos de desgaste y estrellas (engranes)
- Bombas y compresores: Propelas, carcasas, engranes y válvulas.
- Equipo de construcción: Cilindros hidráulicos, engranes, protecciones de rodamientos, brazos de soporte y guías.

Las fundiciones nodulares austemperizadas son aún un material nuevo con gran potencial y con muchas aplicaciones más por descubrir.

2.3 Niquelado Químico.

2.3.1 Introducción.

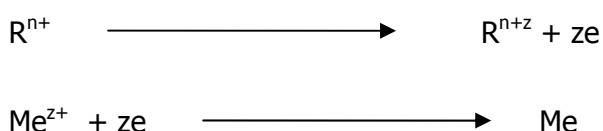
El proceso de niquelado químico consiste en depositar un recubrimiento de níquel desde una solución acuosa. Difiere del proceso electrolítico en que en éste no hay presencia de una fuente externa de electrones, es decir, se lleva a cabo sin el uso de una corriente eléctrica externa. El proceso de niquelado químico consiste en la reducción de iones de níquel mediante el uso de un agente químico reductor. La gran mayoría de las aplicaciones industriales utilizan baños cuyo agente reductor es el hipofosfito de níquel, por lo el siguiente capítulo estará destinado a estudiar las características de estos baños y los recubrimientos que se producen a partir de ellos.

2.3.1.1 Deposición autocatalítica.

Los procesos de deposición autocatalítica en medios acuosos se distinguen de los electrolíticos en que en los primeros no existe una fuente externa de electrones, es decir, no se hace uso de una corriente eléctrica externa en la reacción. En la deposición autocatalítica, los electrones necesarios para la reducción del metal a depositar son proporcionados por otra reacción química envuelta en el proceso.

Existen tres formas distintas de lograr un recubrimiento sin involucrar una fuente externa de electricidad: intercambio de cargas, inmersión de dos metales distintos en una solución de iones a ser depositados y deposición de un metal en una solución con agentes reductores [18]. Ésta última es la que se considera verdadera deposición autocatalítica, además de ser la que presenta recubrimientos con mejores propiedades y tiene aplicaciones industriales importantes.

Los procesos llevados a cabo mediante agentes reductores tienen la propiedad de llevarse a cabo de manera continua permitiendo la deposición de un recubrimiento con suficiente espesor y adherencia. En la reducción autocatalítica los electrones son proporcionados por agentes reductores. Es decir, el agente reductor se oxida cediendo z electrones los cuales serán utilizados por el metal para su reducción. Dicho proceso se expresa en la siguiente reacción química:



En el año de 1844 Wurtz descubrió que era posible depositar níquel metálico de una solución de sales de níquel con hipofosfito de sodio. Desde entonces se ha estudiado la deposición autocatalítica (química) del níquel y hoy en día se le siguen encontrando un gran número de aplicaciones industriales.

2.3.1.2 Clasificación de los recubrimientos de níquel de acuerdo al agente reductor utilizado.

Generalmente las sales de níquel utilizadas en el proceso de niquelado son sulfatos o cloruros. Sin embargo, existen distintos agentes reductores que dan propiedades distintas al recubrimiento que se deposita con su ayuda. Los agentes reductores más utilizados son: hipofosfitos (NaH_2PO_2), borohidruros (NaBH_4), amino borano e hidrazinas.

El agente reductor más utilizado es hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2), el cual forma cristales incoloros solubles en agua. Su potencial de reducción es -1.065 V en pH 7 y

0.882 V en pH 4.5 [18] haciéndolo uno de los agentes reductores más fuertes. De estos baños se obtiene un depósito Ni – P el cual tiene mejores propiedades contra la corrosión que los depósitos realizados con otros agentes reductores. Además, los baños que utilizan hipofosfito de sodio son más fáciles de controlar, más estables y más baratos.

De los borohidruros el agente más utilizado es borohidruro de sodio (NaBH_4). El borohidruro de sodio es una sal incolora soluble en agua a temperatura ambiente la cual se decompone en solución por hidrólisis en metaborato de sodio e hidrógeno. El ion de borohidruro es el más fuerte agente reductor disponible para niquelado químico. En pH ácidos o neutros la formación de boruros de níquel es espontánea. Sin embargo, a pH entre 12 y 14 la formación de boruros es sustituida por la formación de níquel metálico. Los recubrimientos formados por borohidruros contienen entre 3 y 8% en peso de boro. A temperaturas de 90 a 95° C la velocidad de deposición es entre 25 y 30 $\mu\text{m} / \text{h}$. Los recubrimientos Ni – B tienen mejor resistencia al desgaste que los Ni – P, menor resistencia a la corrosión y mayor costo.

Los baños con amino borano utilizan principalmente dimetilamino borano (DMAB) y dietilamino borano (DEAB). Los recubrimientos obtenidos con este agente reductor tienen entre 0.4 y 5% en peso de boro. Los baños de amino borano son principalmente utilizados para recubrir plásticos y no metales. La velocidad de deposición varía con el pH entre 7 y 12 $\mu\text{m} / \text{h}$.

Los baños que utilizan hidrazinas operan a temperaturas entre 90 y 95° C. Su velocidad de deposición es aproximadamente 12 $\mu\text{m} / \text{h}$. El porcentaje de níquel en el recubrimiento es entre 97 y 99% en peso. Sin embargo, no tiene apariencia metálica debido a la presencia de sales de níquel e hidrógeno. Los baños que utilizan hidrazinas son inestables y difíciles de controlar y en consecuencia muy poco utilizados comercialmente.

2.3.2 Obtención de recubrimientos Ni – P mediante baños reductores de hipofosfito de sodio.

2.3.2.1 Introducción.

Tal y como ya fue estudiado, los baños que tienen como agente reductor hipofosfito de sodio son los más utilizados comercialmente debido a ventajas como la facilidad de su control y bajo costo.

Estos baños utilizan generalmente sulfatos o cloruros de níquel como fuente de iones del metal a depositar. Además del agente reductor y de la sal del metal los baños requieren de algunos otros componentes que permiten que la reacción química se lleve a cabo de manera adecuada. Dichos componentes incluyen: agentes que forman complejos, catalizadores, estabilizadores y reguladores (buffer).

Los agentes que forman complejos son generalmente ácidos orgánicos o sus sales adicionadas con el propósito de evitar la descomposición espontánea del baño y ayudar a que la reacción ocurra sólo en las superficies a niquelar. Su función se basa en limitar la cantidad de níquel libre para reaccionar y retardar la precipitación de sales de níquel. Los agentes que forman complejos también ayudan a controlar el pH de la reacción (buffer). Los agentes que forman complejos más utilizados actualmente incluyen: ácido glutárico, ácido propiónico, ácido láctico y aminoacético. Los agentes que forman complejos influyen en las propiedades del recubrimiento principalmente en el contenido de fósforo, esfuerzos internos y porosidad.

Los catalizadores son frecuentemente agregados para contrarrestar el efecto de alentamiento de reacción que tienen los agentes que forman complejos en el baño. Éstos funcionan disminuyendo la energía de enlace entre el hidrógeno y el fósforo en

la molécula de hipofosfito de sodio y en consecuencia aceleran la reacción principal. El catalizador más utilizado es el ácido succínico.

Los estabilizadores ayudan a controlar que la reacción ocurra sólo en la superficie a niquelar y a una velocidad de deposición adecuada. Los baños pueden operar sin problemas sin estabilizadores durante horas o días, sin embargo, sufren de descomposición de manera inesperada. Dicha descomposición generalmente inicial por la presencia de partículas contaminantes externas (polvo) o debido a la sobresaturación de la solución con ortofosfito. Para evitar la descomposición se agregan trazas de estabilizadores, éstos son absorbidos por las partículas en la solución y previenen la reducción del níquel en estas superficies. Los estabilizadores más utilizados en los baños reducidos con hipofosfito son: componentes de azufre como la tiourea, oxianiones y metales pesados como el plomo. La adición de estabilizadores puede ser benéfica o perjudicial para las propiedades de los recubrimientos. En pequeñas cantidades incrementa la velocidad de niquelado y la brillantez del recubrimiento. En otros casos, especialmente con el uso de metales pesados, se incrementan los esfuerzos externos y la porosidad, a la vez que reduce la ductilidad del recubrimiento trayendo como consecuencia una reducción en la resistencia al desgaste y a la corrosión [19].

La combinación de todos los elementos mencionados muestra una gran variedad de posibles baños a utilizar en el proceso de niquelado químico. Una clasificación utilizada para los baños que utilizan hipofosfito como agente reductor se basa en el pH de los mismos. Existen tanto baños ácidos como alcalinos de hipofosfito de sodio.

Tan sólo de los baños ácidos se conocen más de 100 formulaciones. Los baños ácidos tienen en general mejores propiedades que los alcalinos, mayor estabilidad, mayores velocidades de deposición y mayor control. En los baños ácidos la concentración promedio de níquel es aproximadamente entre 5.5 y 6.7 g/l dependiendo si las sales de níquel son cloruros o sulfatos, la concentración promedio de hipofosfito de sodio es de 20 g/l mientras que la de los ácidos orgánicos es de 10 a 40 g/l. El pH de es entre 4.6 y 5.0, la temperatura de proceso entre 85 y 95° C y las velocidades de deposición entre 10 y 30 $\mu\text{m} / \text{h}$ [18].

Los baños de naturaleza alcalina tienden a formar complejos muy estables sin la necesidad de elementos extras. Los recubrimientos obtenidos de medios alcalinos tienen menor contenido de fósforo además que permiten su uso a temperaturas menores (65° C o menos), haciéndolos adecuados para distintas aplicaciones, por ejemplo, niquelado de plásticos.

2.3.2.2 Preparación del sustrato.

Se pueden distinguir dos tipos de superficies: intrínsecamente y extrínsecamente catalíticas. Las superficies intrínsecamente catalíticas son aquellas que pueden iniciar y mantener el proceso de niquelado por sí solas, un ejemplo es el níquel. Las superficies extrínsecamente catalíticas no son capaces de iniciar y mantener el niquelado químico por lo que es necesario primero depositar en ellas núcleos de metales de la primera clase. Se pueden distinguir a su vez tres subclases de superficies extrínsecamente catalíticas. La primera es aquella donde el metal es menos noble que el níquel, en ellos se deposita níquel por desplazamiento de cargas y se inicia el proceso de niquelado. En la segunda subcategoría los metales son más nobles que el níquel. En éstos se tiene que activar la superficie por medio de una pequeña corriente externa hasta iniciar el proceso. Finalmente se tiene aquellas superficies no metálicas. En ellas la superficie es activada con cloruro de paladio.

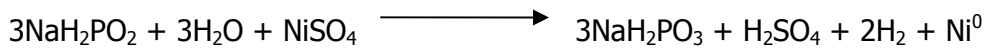
El hierro y sus aleaciones con carbono entran en la categoría de metales extrínsecamente catalíticos menos nobles que el níquel por lo que su preparación de la superficie sólo consiste en un proceso de limpieza.

Las superficies de hierro y sus aleaciones con carbono deben estar lisas y limpias para una correcta deposición del recubrimiento. Los contaminantes presentes (óxidos, grasas, etc.) deben ser removidos con un ciclo de limpieza predeterminado. Los defectos superficiales como grietas e inclusiones también deben ser eliminados lo más posible. Existe un gran número de técnicas y procedimientos publicados para la limpieza del hierro y sus aleaciones con carbono. El procedimiento para fundiciones y hierros grises se describe a continuación [18]:

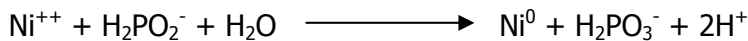
1. Limpieza alcalina a 80° C por 5 minutos.
2. Enjuague.
3. Limpieza anódico de 1 a 2 minutos.
4. Enjuague.
5. Sumergir en ácido diluido de 10 a 15 segundos.
6. Enjuague.
7. Repetir pasos 3 y 4.
8. Enjuague.
9. Limpieza con H₂SO₄ de 5 a 10% en volumen por un periodo de 5 a 10 segundos.
10. Enjuague.

2.3.2.3 Mecanismo de deposición.

Esencialmente la reacción química que se lleva a cabo es [18]:



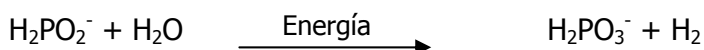
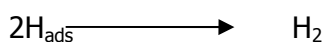
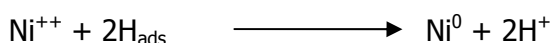
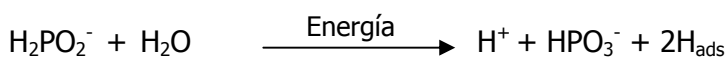
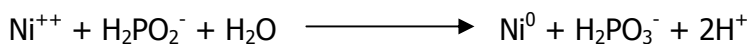
Expresada también como [18]:

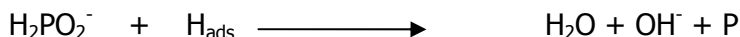


Donde los iones de níquel son proporcionados por el sulfato o cloruro de níquel. Los iones de níquel son reducidos a níquel metálico por el ion hipofosfito formando como subproductos iones de ortofosfito e iones de hidrógeno.

La reacción se da en condiciones de temperatura de entre 60° C y 95° C [18].

El entendimiento total de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de niquelado químico que tienen como agente reductor hipofosfito de sodio, aún no se ha alcanzado. Se han propuesto modelos más complejos en publicaciones recientes [18].





Las reacciones anteriores ocurren al mismo tiempo en el proceso de reducción del níquel. Su cinética depende de factores tales como la concentración de especies, pH y temperatura. La secuencia de reacciones también destaca la liberación de hidrógeno molecular y la formación de fósforo en el recubrimiento. Como consecuencia, los recubrimientos obtenidos mediante niquelado químico son en realidad aleaciones Ni – P, conteniendo de 3 a 15% en peso de fósforo [18].

2.3.2.4 Factores que afectan la velocidad de deposición y la composición del recubrimiento.

La cinética de la reacción antes descrita controla no sólo la velocidad de deposición sino también la composición de la aleación del recubrimiento.

En general se tiene que tanto la velocidad de deposición como la composición de la aleación dependen de: la temperatura de deposición, el pH de la solución, la concentración de iones de níquel, la concentración de la especie reductora, concentración y naturaleza del agente que forma complejos, concentración y naturaleza del catalizador, concentración y naturaleza del estabilizador, concentración de los subproductos de reacción y factores del baño como volumen y agitación.

Para la velocidad de deposición se tiene que los parámetros que más afectan son la temperatura y el pH de la solución [18], mientras que para la composición del recubrimiento son el pH, la concentración de iones de níquel y la naturaleza del estabilizador.

La temperatura es el factor más importante al considerar la velocidad de deposición. La reacción de reducción requiere energía para llevarse a cabo, por lo que todos los baños ácidos cuyo agente reductor es el hipofosfito de sodio se llevan a cabo entre 85 y 95° C. Es un hecho que, para todos los baños, la velocidad de deposición aumenta con la temperatura. La figura 2.22 muestra el efecto de la temperatura en un baño con una concentración de 30 g / l de cloruro de níquel y 10 g / l de hipofosfito de sodio. La temperatura también afecta la composición del recubrimiento. Estudios muestran que para baños ácidos a medida que la temperatura aumenta el recubrimiento muestra menor cantidad de fósforo [18].

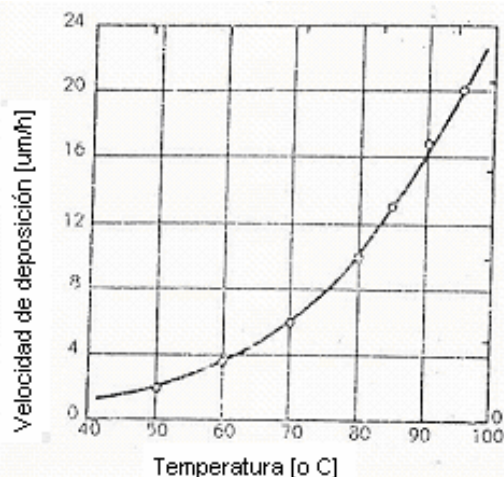


Figura 2.22. Velocidad de deposición en función de la temperatura [18].

La velocidad de deposición en los baños con hipofosfito de sodio es especialmente sensible al pH de la solución. Por ejemplo un baño con una concentración de 30 g / l de cloruro de níquel y 10 g / l de hipofosfito de sodio cayó de 10 $\mu\text{m} / \text{h}$ a 8 $\mu\text{m} / \text{h}$ al cambiar el pH de 5 a 4 (figura 3.2). En otro caso la velocidad aumentó de 3.5 $\mu\text{m} / \text{h}$ con un pH de 4 hasta 10.5 $\mu\text{m} / \text{h}$ a un pH de 5 [18]. El pH también afecta el contenido de fósforo en la aleación depositada. En general, a menor pH se obtiene la mayor cantidad de fósforo en el depósito, como se aprecia en la figura 2.24.

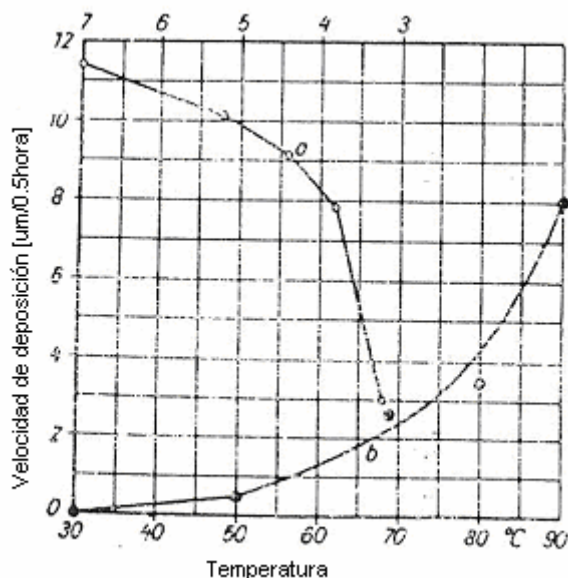


Figura 2.23 Velocidad de deposición en función del pH [18].

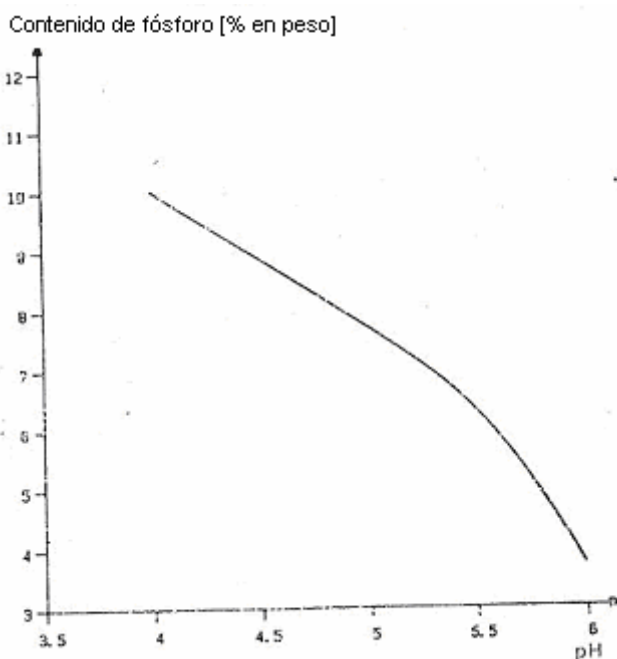


Figura 2.24 Porcentaje de fósforo depositado en función del pH [18].

La concentración y naturaleza de los distintos elementos en los baños afecta tanto la velocidad de deposición como la composición en el proceso de niquelado químico, siendo la concentración del hipofosfito de sodio el parámetro más significativo. En un

baño con una concentración de 10 g / l de acetato de sodio, el variar la concentración entre 10 y 40 g / l de hipofosfito de sodio tuvo poco efecto, sin embargo, al doblar la cantidad de acetato de sodio un cambio de 10 a 20 g / l de hipofosfito incrementa a más del doble la velocidad de deposición [18]. Se recomienda que la concentración de hipofosfito sea entre 0.15 y 0.35 mol / l. Además, que la razón molar $Ni^{2+}:(H_2PO_2)^-$ sea entre 0.25 y 0.6 preferentemente entre 0.3 y 0.45.

Existen otros factores que se deben considerar como son la agitación del baño y los contaminantes presentes. La agitación a pesar de no ser fundamental, sí es recomendada para mejorar la velocidad de deposición y la calidad del recubrimiento, mientras que los contaminantes presentes (Pb, Cu, Cd, Fe) pueden actuar tanto como estabilizadores como afectar las propiedades del recubrimiento.

2.3.3 Propiedades de los recubrimientos obtenidos mediante baños de hipofosfito de sodio.

2.3.3.1 Estructura atómica y microestructura.

2.3.3.1.1 Estructura atómica.

Los recubrimientos obtenidos por reducción de sulfato de níquel mediante hipofosfito de sodio son, de acuerdo con su contenido de fósforo, de naturaleza nanocrystalina o amorfa. La frontera entre un estructura de nanocristales y una amorfa se encuentra alrededor de 8.5% en peso de fósforo, por debajo de este valor el depósito será nanocrystalino mientras por arriba será amorfo. El tamaño de los nanocristales se encuentra entre 1.4 y 11.9 nm, para recubrimientos con entre 3 y 7% en peso de fósforo [18].

Al someter a tratamiento térmico el recubrimiento éste cambiará su estructura hacia una matriz cristalina, compuesta de níquel metálico y fases intermetálicas. Por ejemplo, un depósito con 12% en peso de fósforo tratado por 1 hora a 400° C mostró un patrón de rayos X donde la indexación señala la estructura cúbica centrada en las caras del níquel metálico y la estructura tetragonal del intermetálico Ni_3P .

2.3.3.1.2 Microestructura.

Estudios metalográficos de los recubrimientos Ni – P muestran que éste está compuesto por una estructura densa y homogénea. Sólo algunos de los recubrimientos, especialmente aquellos obtenidos en medios alcalinos, muestran estructuras laminadas, mientras los demás no muestran ninguna heterogeneidad. Una de las características más importantes del recubrimiento obtenido por niquelado químico es que, a diferencia del recubrimiento electrolítico, es totalmente homogéneo en espesor, sin importar la geometría del sustrato (figura 2.25).

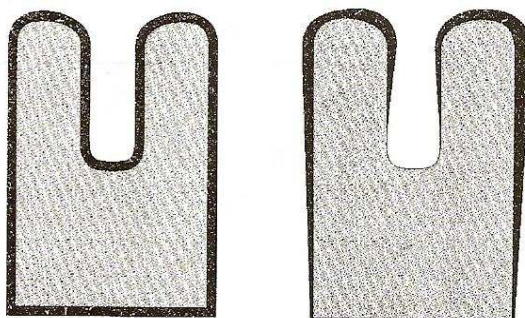


Figura 2.25 Comparación entre el espesor de recubrimiento obtenido por niquelado químico (izquierda) y el obtenido por proceso electrolítico (derecha) [20].

2.3.3.2 Propiedades físicas.

Las propiedades físicas que más afectan el desempeño del recubrimiento son la densidad y la porosidad. La densidad del recubrimiento por niquelado químico es muy cercana a la densidad del níquel metálico, sin embargo, el medio de deposición provoca una pequeña variación en dicho valor. La porosidad es principalmente función del espesor del recubrimiento, ésta controla características tan importantes como la resistencia a la corrosión.

La densidad del níquel metálico a temperatura ambiente es de 8.9 g/cm³. Sin embargo, la densidad de recubrimientos obtenidos mediante hipofosfito de sodio tiene valores ligeramente distintos a los del níquel metálico, debido al contenido de fósforo presente. Se encuentran reportados valores de densidad para recubrimientos Ni – P de entre 8.89 y 8.91 g/cm³ [18]. En general, el contenido de fósforo es el que gobierna la densidad del recubrimiento. Hasta un contenido de 18% en peso de fósforo, la densidad del recubrimiento se calcula con la siguiente relación:

$$\rho = (113.6 - CP)/12.7 \text{ [18]}$$

CP – contenido de fósforo (% en peso)

La porosidad es la característica que más influye en el comportamiento de la aleación ante medios corrosivos, afectando también propiedades como la densidad y la ductilidad del recubrimiento. En general, se tienen que la porosidad de un recubrimiento depositado por baños de hipofosfito de sodio disminuye al aumentar el espesor del recubrimiento, al disminuir la rugosidad del sustrato y al disminuir la alcalinidad del baño. Se encuentran publicados algunos valores referentes a la porosidad por unidad de área del orden de entre 5x10³ a 19x10³ poros por metro cuadrado.

2.3.3.3 Propiedades mecánicas.

La dureza de los recubrimientos Ni – P se reporta en valores de microdureza Vickers o Knoop, donde la última se prefiere para recubrimientos de espesor mayor a 25 μm. La dureza de los recubrimientos Ni – P es fuertemente dependiente del contenido de fósforo. Recubrimientos con contenidos entre 6 y 7% en peso de carbono, estructura nanocrystalina, reportan valores entre 500 y 700 HV, mientras recubrimientos con contenidos entre 10 y 13% en peso, de naturaleza amorfa, tienen una microdureza de alrededor de 500 HV [18]. Cabe mencionar que la dureza de los recubrimientos Ni – P puede ser fuertemente incrementada mediante tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 250° C, alcanzando valores de hasta 1100 HV [19].

El módulo de elasticidad para los recubrimientos Ni – P es de 200 GPa [19], sin embargo, se tienen valores reportados de 50 GPa para contenidos de fósforo entre 1 y 3% en peso y de 50 a 70 GPa para contenidos de entre 7 y 12% en peso de fósforo [18].

La ductilidad, a diferencia de la mayoría de las propiedades, es poco dependiente del contenido de fósforo, teniendo valores de 1 a 2.5%.

Uno de los parámetros más importantes es la presencia de esfuerzos internos, debidos a imperfecciones en la red atómica. Los esfuerzos internos no sólo afectan la adhesión del recubrimiento y sus propiedades mecánicas, sino soldabilidad y resistencia a la corrosión. El tipo de esfuerzos internos, compresión o tensión, y la magnitud de los mismos dependerán del contenido de fósforo en el recubrimiento, la naturaleza del sustrato y los parámetros de deposición. Como una regla general, entre mayor es el contenido de fósforo mayor será la posibilidad de un esfuerzo en compresión. Se encuentra publicado que recubrimientos Ni – P con contenidos cercanos a 6% en peso

de fósforo exhiben esfuerzos de compresión cercanos a los 35 MPa, mientras aquellos con valores cercanos al 10.5% en peso de fósforo están libres de esfuerzos internos [18].

2.3.3.4 Propiedades tribológicas.

La resistencia al desgaste de los recubrimientos Ni – P es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales y métodos de prueba. Se ha argumentado la dependencia de la resistencia al desgaste al contenido de fósforo presente, recubrimientos con bajos contenidos de este elemento presentan mejor respuesta ante el desgaste [20]. Cabe señalar que el endurecimiento alcanzado por tratamiento térmico del recubrimiento no mejora la resistencia al desgaste.

2.3.3.5 Resistencia a la corrosión en soluciones salinas.

La resistencia de un recubrimiento Ni – P a la corrosión depende de su porosidad, del espesor, del contenido de fósforo, del tipo y estructura del sustrato, de las condiciones de deposición y del medio corrosivo.

La resistencia a la corrosión del recubrimiento aumenta con el incremento en la cantidad de fósforo. Este efecto se atribuye al cambio de una estructura nanocristalina hacia una estructura amorfa al aumentar el contenido de carbono. La estructura amorfa del recubrimiento con alto contenido de fósforo, al no contener límites de grano, no presenta sitios preferenciales donde se inicie la corrosión. Depósitos con 3% en peso de fósforo y 25 μm de espesor han calificado con 6.8 en la escala ASTM, mientras aquellos con 9% en peso de fósforo con 9 [18]. Cabe aclarar que en la escala ASTM califican como cero aquellas probetas donde más del 50% de la superficie presenta corrosión, mientras las que no presentan ningún rastro de corrosión califican con diez.

La porosidad y el espesor del recubrimiento son parámetros muy relacionados entre sí. En general, la porosidad de un recubriendo disminuye al aumenta el espesor del mismo. Como es de suponer, recubrimientos con baja porosidad tienen mejor desempeño ante medios corrosivos. Algunos estudios señalan que se requiere de un espesor de recubrimiento de al menos 25 μm para proporcionar una resistencia adecuada a la corrosión en medios salinos. El aumento en el espesor tiene una marcada influencia en la mejora ante la corrosión hasta espesores de 50 μm , sin embargo, aumentos posteriores no muestran mayor mejora en esta propiedad.

Las condiciones de deposición y las características del sustrato también influyen en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni – P. Sustratos altamente rugosos, con defectos y contaminantes provocan recubrimientos altamente porosos y con defectos, lo que ocasiona un pobre desempeño en medios corrosivos. Prácticas descuidadas de deposición y algunos elementos utilizados como estabilizadores del baño también afectan de manera negativa la resistencia a la corrosión. Algunos estudios muestran que recubrimientos, entre 25 y 30 μm , que mostraban buen desempeño, disminuyeron su resistencia a la corrosión al ser depositados con baños utilizados más de 6 veces [18]. Elementos estabilizadores, como el Pb y el Cd, han mostrado disminuir la resistencia a la corrosión hasta 40 veces [18].

2.3.4 Aplicaciones de los recubrimientos Níquel – Fósforo.

El gran uso de los recubrimientos Ni – P en la industria se debe, en general, a alguno de los siguientes aspectos:

- Sustratos blandos con baja resistencia a la abrasión pueden ser dotados de dureza superficial y resistencia al desgaste.
- Sustratos como el acero pueden ser protegidos contra la corrosión.

- Sustratos no conductores pueden ser recubiertos para hacerlos conductores.
- Los sustratos pueden ser recubiertos con fines decorativos.
- Algunos materiales se pueden soldar de manera más sencilla después del proceso de niquelado.
- En algunos casos se utiliza como sustituto de recubrimientos de cromo, especialmente en piezas de geometrías difíciles.

La tabla 2.6 resume algunas aplicaciones de los recubrimientos por niquelado químico de acuerdo con el sector industrial en que son utilizados.

<i>Industria.</i>	<i>Aplicaciones.</i>
<i>Automotriz.</i>	<i>Flechas, carburadores, engranes, elementos decorativos.</i>
<i>Aeroespacial.</i>	<i>Componentes hidráulicos, cople, compresores, rodamientos.</i>
<i>Química.</i>	<i>Tuberías, bombas, contenedores, filtros.</i>
<i>Electrónica.</i>	<i>Discos, resistencias, condensadores, carcasas.</i>
<i>Manufacturera.</i>	<i>Dados, moldes, rodamientos, engranes.</i>
<i>Minera.</i>	<i>Brocas, componentes hidráulicos.</i>
<i>Petrolera.</i>	<i>Válvulas, tuberías, estructuras.</i>
<i>Militar.</i>	<i>Cámaras de explosivos, láser, equipo marino.</i>
<i>Textil.</i>	<i>Agujas, toberas, filamentos.</i>
<i>Alimentos.</i>	<i>Cuchillas, ganchos, cadenas, rodillos.</i>

Tabla 2.5. Aplicaciones industriales.

2.3.4.1 Fundiciones nodulares austemperizadas niqueladas químicamente.

El interés por encontrar recubrimientos adecuados que mejoren las propiedades superficiales del ADI señala al niquelado químico como una opción interesante, debido al enorme campo de aplicaciones que tiene este recubrimiento sobre aceros. Sin embargo, la cantidad de publicaciones científicas en este campo aún es pequeña. En el presente trabajo se muestra el comportamiento de esta aleación recubierta, en desgaste y corrosión, y se hace referencia a los datos publicados por otros autores.

3 Procedimientos experimentales.

3.1 Material de partida.

El material de partida se realizó a partir de acero de troquel, chatarra de hierro reciclado, carburante, ferro manganeso, cobre, noduloy R6 e inoculante en diez moldes de arena de 2.5 cm de diámetro por 15 cm de altura. Una vez obtenida la fundición, ésta fue sometida a un análisis químico por espectrometría de emisión atómica y a un estudio metalográfico basado en las normas ASTM E3 -95 [24] y ASTM A247-67 [25]. Posteriormente, el material fue sometido a un tratamiento térmico de recocido, con el fin de aumentar el porcentaje de ferrita en la fundición nodular. Dicho tratamiento se realizó a 950° C por una hora, con posterior enfriamiento al aire.

A partir de ese momento se consideró como material de partida para la experimentación de la presente tesis.

3.2 Caracterización de la fundición nodular.

3.2.1 Caracterización del grafito.

La caracterización del grafito se basó en la norma ASTM 247-67 [25], la cual clasifica el tipo, distribución y tamaño del grafito presente en la fundición. La caracterización consiste en la evaluación de una micrografía, tomada a 100x de aumentos, sin ataque químico. La forma, el tamaño y la distribución del grafito son encontradas al comparar la micrografía obtenida con imágenes publicadas por la ASTM en la norma mencionada.

Las muestras se tomaron directamente de la fundición. Se cortaron dos muestras cilíndricas de 25 mm de diámetro y 15 mm de altura. Posteriormente, éstas fueron preparadas para metalografía siguiendo los procedimientos descritos en la norma ASTM E 3 – 95 [24] poniendo especial atención en no modificar los nódulos de grafito.

3.2.2 Caracterización de la microestructura.

Una vez terminada la evaluación del grafito las muestras fueron atacadas químicamente de acuerdo con la norma ASTM E407-99 [26] con nital al 2% por 6 segundos. La caracterización de la microestructura se realizó mediante comparación visual entre las imágenes obtenidas por microscopía óptica y el software de adquisición de imágenes Image ProPlus y las imágenes publicadas por The American Foundrymen's Society [27]. La dureza de la matriz fue evaluada mediante un ensayo Rockwell C, con los parámetros de la norma ASTM E18-98 [31].

3.3 Tratamiento térmico de austemperizado.

Se cortaron seis probetas cilíndricas de 25 mm de diámetro y 15 mm de altura las cuales se utilizarían para la posterior caracterización del material y para ser recubiertas por niquelado químico. Además, se maquinaron dos probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro y 40 mm de altura las cuales se usarían en la prueba mecánica de desgaste.

Las piezas se llevaron a temperatura de austenitizado en una mufla Sybron Thermolyne 2000. El tratamiento isotérmico se realizó en un baño de sales Lindberg Blue M.

Se precalentó la mufla a 920° C por 2 horas para asegurar uniformidad de temperatura en la cámara. Además, el horno con el baño de sales se precalentó a 350° C por 3 horas para asegurar la uniformidad de la temperatura del baño. Las piezas se austenitizaron a 920° C por 45 minutos para después ser sumergidas inmediatamente

en el baño de sales a 350° C por 35 minutos. Finalmente las probetas se dejaron enfriar al aire. El esquema del tratamiento térmico se muestra en la figura 3.1.

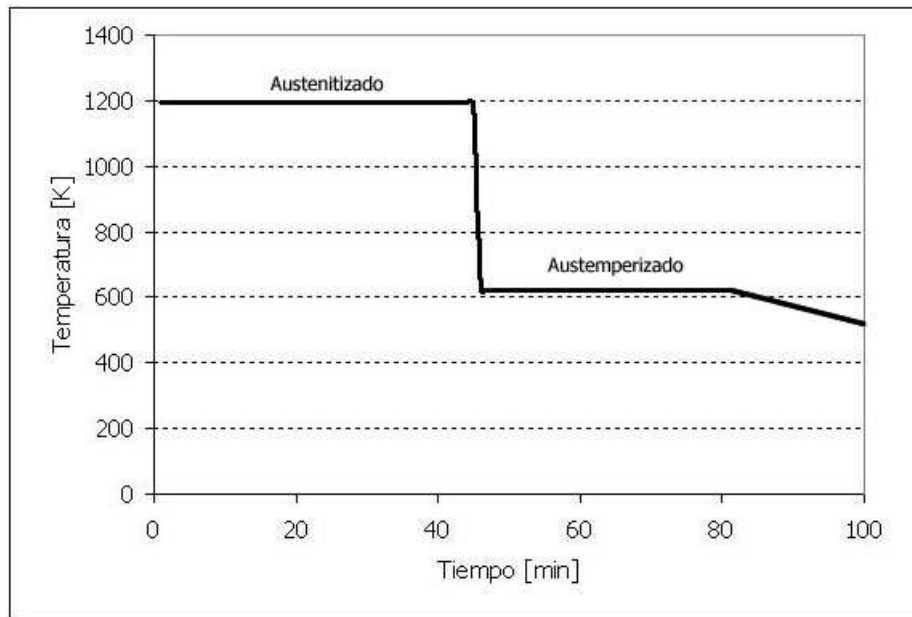


Figura 3.1. Diagrama de austemperizado.

3.4 Caracterización de la fundición nodular austemperizada.

Dos de las probetas cilíndricas de 25 mm de diámetro y 15 mm de altura fueron cortadas a través de su diámetro con el fin de evaluar la microestructura en la zona de corte. Al igual que las probetas de fundición nodular, éstas fueron preparadas para metalografía de acuerdo con los procedimientos descritos en la norma ASTM E 3 – 95 [24] y atacadas con nital al 2% por 6 segundos. Las piezas fueron analizadas por microscopia óptica y sometidas a prueba de dureza Rockwell C, siguiendo los parámetros descritos en la norma ASTM E18-98 [31].

3.5 Recubrimiento por niquelado químico.

3.5.1 Preparación del sustrato.

Se prepararon muestras de hierro nodular en dos geometrías distintas, cada una con un fin diferente:

- Una probeta semicircular de 12.5 mm de radio y 15 mm de espesor para ser utilizada en la caracterización por microscopia electrónica de barrido del recubrimiento obtenido.
- Tres probetas semicirculares de 12.5 mm de radio y 15 mm de espesor para ser utilizadas en el ensayo de corrosión.
- Una probeta cilíndrica de 6 mm de diámetro y 40 mm de altura para la prueba mecánica de desgaste.

Se prepararon muestras de hierro nodular austemperizado (ADI) con las mismas geometrías y en el mismo número que las anteriores de hierro nodular.

Todas la probetas recibieron una limpieza preliminar por inmersión en alcohol etílico y con papel abrasivo de grano fino. Posteriormente, fueron sumergidas por 2 minutos en HCl al 5% en volumen, con el fin de eliminar cualquier traza de óxido presente y activar la superficie para el proceso de niquelado químico.

3.5.2 Preparación del baño.

La preparación del baño, que contiene sulfato de níquel como fuente de iones de níquel, hipofosfito de sodio como agente reductor, ácido láctico y ácido propiónico como agentes que forman complejos, plomo como estabilizador y acetato de sodio como agente regulador (buffer), fue realizada variando las concentraciones en los rangos detallados en la tabla 3.1.

<i>NiSO₄ 6H₂O g/L</i>	<i>30 – 40</i>
<i>NaH₂PO₂ H₂O g/L</i>	<i>20 – 30</i>
<i>C₃H₆O₂ al 99% en peso g/L</i>	<i>5</i>
<i>C₃H₆O₃ al 85% en peso g/L</i>	<i>-</i>
<i>CH₃COONa g/L</i>	<i>30</i>
<i>Pb ppm</i>	<i>1</i>

Tabla 3.1. Rango de composiciones del baño.

Las concentraciones finales utilizadas se resumen en la tabla 3.2. Los compuestos fueron añadidos en un recipiente a temperatura ambiente, cuidando su completa disolución en agua desionizada mediante agitación continua.

<i>NiSO₄ 6H₂O g/L</i>	<i>37</i>
<i>NaH₂PO₂ H₂O g/L</i>	<i>-</i>
<i>C₃H₆O₂ al 99% en peso g/L</i>	<i>5</i>
<i>C₃H₆O₃ al 85% en peso g/L</i>	<i>-</i>
<i>CH₃COONa g/L</i>	<i>30</i>
<i>Pb ppm</i>	<i>1</i>

Tabla 3.2. Composición del baño.

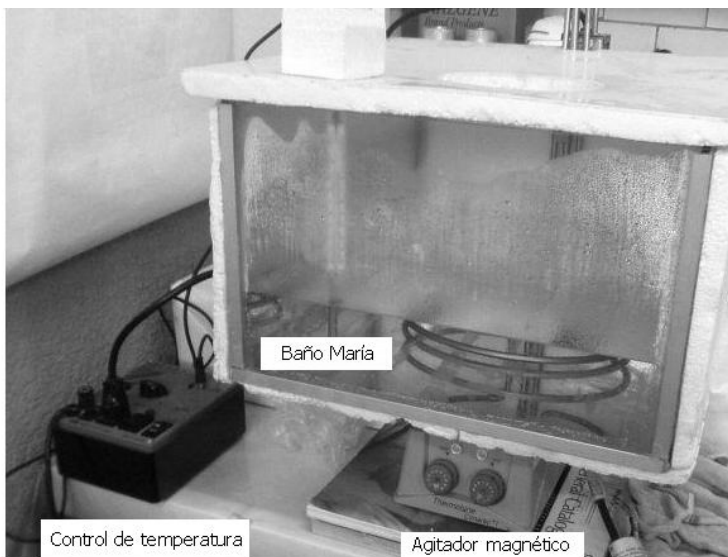
3.5.3 Niquelado químico de las probetas.

El baño se calentó en baño maría hasta 85° C en un recipiente cuya temperatura era regulada con un control encendido / apagado. Las piezas fueron niqueladas por 3 horas. Durante todo el proceso el baño recibió agitación continua con el fin de favorecer el depósito del recubrimiento.

La temperatura utilizada corresponde a la de máxima velocidad de deposición a la composición utilizada, cuidando que el baño no sufra de descomposición. Este mostró una velocidad de deposición de 10 µm / hora, por lo que se eligieron 3 horas de proceso para tener un espesor de recubrimiento adecuado para su caracterización posterior. La figura 3.2 muestra el equipo utilizado en el proceso.



Probetas en baño



Baño María

Control de temperatura

Agitador magnético

Figura 3.2. Equipo utilizado para el niquelado químico de las probetas.

3.6 Caracterización del recubrimiento.

3.6.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Se tomaron dos probetas niqueladas, una de hierro nodular y una de hierro nodular austemperizado. Éstas fueron cortadas con disco de diamante con una máquina Buehler Ltd 10-1000 Cutter. Posteriormente, fueron montadas en baquelita y preparadas para metalografía de acuerdo con la norma ASTM E 3 – 95 [24]. Las probetas fueron atacadas con nital al 2% por 6 segundos.

Las muestras fueron analizadas con ayuda de un microscopio electrónico de barrido Philips XL-20. Se tomaron imágenes de electrones secundarios y retrodispersados del recubrimiento y la matriz, además de realizar un análisis químico del recubrimiento mediante un sistema EDS.

3.6.2 Microdureza Vickers.

Las probetas niqueladas, de hierro nodular y de hierro nodular austemperizado, fueron sometidas a ensayo de microdureza Vickers en un equipo Shimadzu HMV-2 ASSY, de acuerdo con la norma ASTM E384 [30]. Los parámetros utilizados en la prueba se detallan en la tabla 3.3.

Carga [N]	1.961
Tiempo [s]	15

Tabla 3.3. Parámetros prueba Vickers.

3.7 Prueba mecánica de desgaste adhesivo.

3.7.1 Preparación de las muestras.

Se maquinaron ocho probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro y 20 mm de altura para ser sometidas a prueba de desgaste adhesivo. Cuatro de las muestras fueron maquinadas a partir de hierro nodular y cuatro a partir de hierro nodular austemperizado (ADI). De cada material se tomaron la mitad de las probetas para ser recubiertas por niquelado químico antes de ser sometidas al ensayo.

Las muestras fueron limpiadas en dos etapas. La primera etapa consistió de una limpieza con papel abrasivo de grano fino para eliminar restos de óxido y otros

contaminantes. En la segunda etapa las probetas fueron sumergidas en alcohol etílico para eliminar restos de grasa. Finalmente, las muestras fueron perfectamente secadas y pesadas, en una balanza analítica Satorius BP210-5 calibrada, hasta cuatro cifras decimales.

3.7.2 Equipo utilizado y desarrollo de la prueba.

El equipo utilizado, mostrado en la figura 3.3, consiste de un cilindro de acero templado de 6 cm de diámetro y 20 cm de altura y un brazo de sujeción que permite colocar la muestra de manera perpendicular al eje que atraviesa los centros de caras circulares del cilindro. El cilindro gira sobre el eje antes mencionado gracias a un motor de corriente alterna acoplado directamente mediante una junta mecánica. El equipo permite controlar la velocidad de giro o rpm variando la corriente administrada al motor.

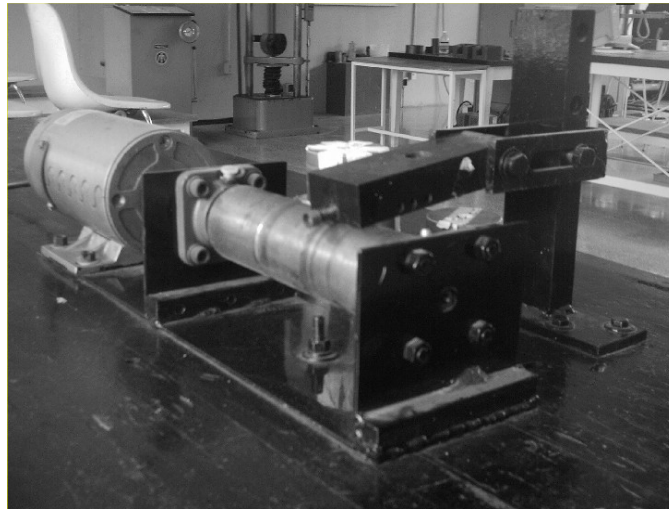


Figura 8. Máquina de desgaste.

La prueba se desarrolló siguiendo las condiciones mostradas en la tabla 3.4.

Carga [N]	65.7
Velocidad angular [RPM]	400

Tabla 3.4. Características prueba de desgaste.

Las probetas sin recubrimiento se sometieron al siguiente ciclo de prueba:

- Se tomó el peso inicial hasta cuatro cifras decimales.
- Se sometía la probeta a desgaste en la máquina por 20 minutos.
- Se volvía a pesar la probeta y se registraba el cambio de peso.
- La probeta se sometía a otros 20 minutos de desgaste.
- El cambio de peso era registrado nuevamente.
- El ciclo se repitió hasta cumplir 6 horas de prueba por cada probeta.

Las probetas recubiertas fueron sometidas a un ciclo de prueba similar, sin embargo, los intervalos de desgaste fueron variables (entre uno y veinte minutos). El tiempo total de la prueba de desgaste de las probetas recubiertas fue de 2 horas.

3.8 Ensayo de corrosión por inmersión.

3.8.1 Preparación de las muestras.

Se prepararon 12 probetas de forma similar a un cuarto de cilindro, cortado por la tapa. Seis de las probetas estaban recubiertas por niquelado químico, de las cuales la

mitad eran de ADI y la otra mitad de fundición nodular. De las seis probetas restantes, tres eran de fundición nodular y tres de fundición nodular austemperizada, todas ellas sin recubrimiento.

Las probetas recibieron una limpieza superficial con alcohol etílico, enjuagadas con agua desionizada y bañadas con acetona de grado industrial.

Las probetas fueron pesadas en una balanza analítica por triplicado y su peso registrado hasta 4 cifras decimales. Además, las probetas fueron medidas y claramente identificadas para su posterior identificación.

3.8.2 Desarrollo de la prueba.

Las muestras fueron sumergidas en dos litros de solución de NaCl al 3% en peso, cuidando que éstas fueran recubiertas en su totalidad y a la vez quedaran a una distancia del fondo de la mitad del nivel total del líquido. Lo anterior con el fin de asegurar que todas las superficies estuvieran igualmente expuestas al medio. Además, se tuvo especial atención en que las muestras quedaran lo suficientemente separadas para que no interfirieran unas con otras. La prueba se desarrollo a temperatura ambiente y tuvo una duración de 912 horas (38 días).

3.8.3 Tratamiento posterior a la prueba.

Una vez transcurridas las 912 horas las probetas fueron sometidas a tres ciclos de limpieza, con el fin de eliminar los productos de corrosión y poder registrar la pérdida de peso de cada una de las muestras. Cada ciclo consistió en la inmersión de cada en una solución de HCl por 2 minutos, limpieza con agua desionizada, secado con ayuda de acetona y pesado por triplicado, registrando la pérdida de peso hasta 4 cifras decimales.

Al finalizar el periodo de 912 horas de prueba se observó que todas las probetas presentaban corrosión localizada. Ésta fue evaluada con ayuda de la norma ASTM G 46 – 94 [34]. La evaluación de la corrosión localizada se realizó con ayuda de un Vernier, utilizado para obtener las dimensiones de todas las zonas de corrosión localizada. Además, se observaron las zonas corroídas con ayuda del microscopio electrónico de barrido y se analizó la composición química de los productos de corrosión mediante un sistema EDS.

4 Resultados, análisis y conclusiones.

4.1 Caracterización de la fundición nodular.

La composición química de la fundición de la fundición nodular se muestra en la tabla 4.1.

Composición química.

<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>
3.440	2.602	0.438	0.021	0.012	0.043	0.026	0.017	0.934	0.026	Balance

Tabla 4.1. Composición química de la fundición nodular.

4.1.1 Caracterización del grafito.

Las imágenes utilizadas en la caracterización del grafito se muestran en la figura 4.1.

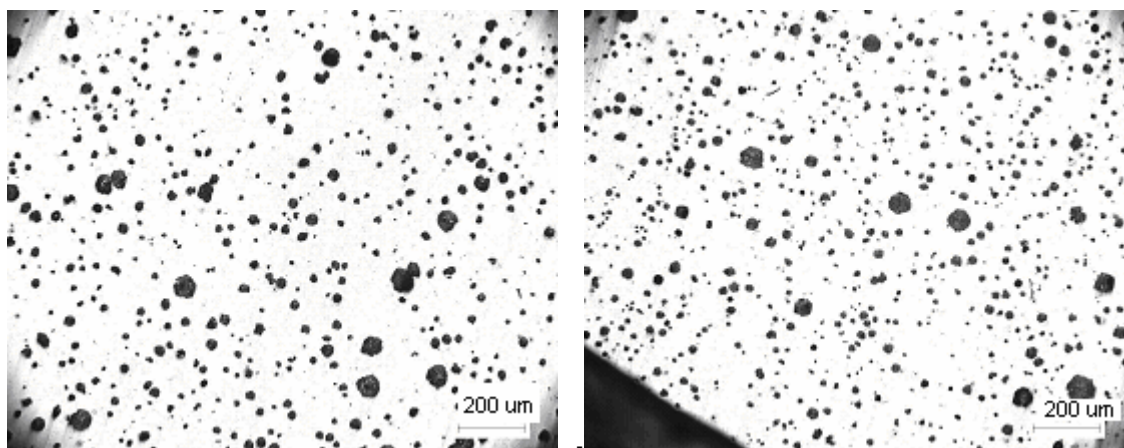


Figura 4.1. Fundición nodular. Imágenes por microscopía. Sin ataque. A la derecha zona centro de la probeta. A la izquierda orilla de la probeta.

Se observan solamente nódulos de grafito de Tipo I, es decir, grafito esferoidal o nodular y un pequeño porcentaje de grafito Tipo IV, también llamado grafito explotado. Los porcentajes de cada tipo de grafito se detallan en la tabla 4.2.

	Centro colada	Orilla colada
Grafito Tipo I	98.7%	99.0%
Grafito Tipo IV	1.3%	1.0%

Tabla 4.2. Tipo de grafito.

El grado de nodularidad, de acuerdo con los patrones de la American Foundrymen's Society [27], es del 95%. Se observan tres tamaños de nódulos. Los mayores de aproximadamente 80 μm de diámetro, los segundos de 35 μm y los más pequeños de 15 μm . El porcentaje del total de acuerdo a los tamaños se resume en la tabla 4.3. En comparación con las referencias dadas en la norma ASTM A 247 – 67 [25] los nódulos de 80 μm pertenecen a la clase 6, los de 35 μm a los de la clase 7 y los de 15 μm a la clase 8.

<i>Tamaño</i>	<i>Centro colada</i>	<i>Orilla colada</i>	<i>Clase ASTM</i>
80 μm	5%	3%	6
35 μm	35%	25%	7
15 μm	60%	72%	8

Tabla 4.3. Tamaño de nódulos.

De acuerdo con la norma ASTM utilizada el hierro nodular empleado puede clasificarse como **60% 18 35% 17 5% IV6**, ya que los nódulos de clase 7 y 8 son del tipo I y los de clase 6 son de tipo IV.

4.1.2 Caracterización de la microestructura.

La matriz se comparó para su caracterización con imágenes por microscopía óptica publicadas en Foundrymen's Guide to Ductile Iron Microstructures [27]. Ésta pertenece a una matriz 90% perlítica y 10% ferrítica. La figura 4.2 muestra la microestructura de la fundición nodular utilizada.

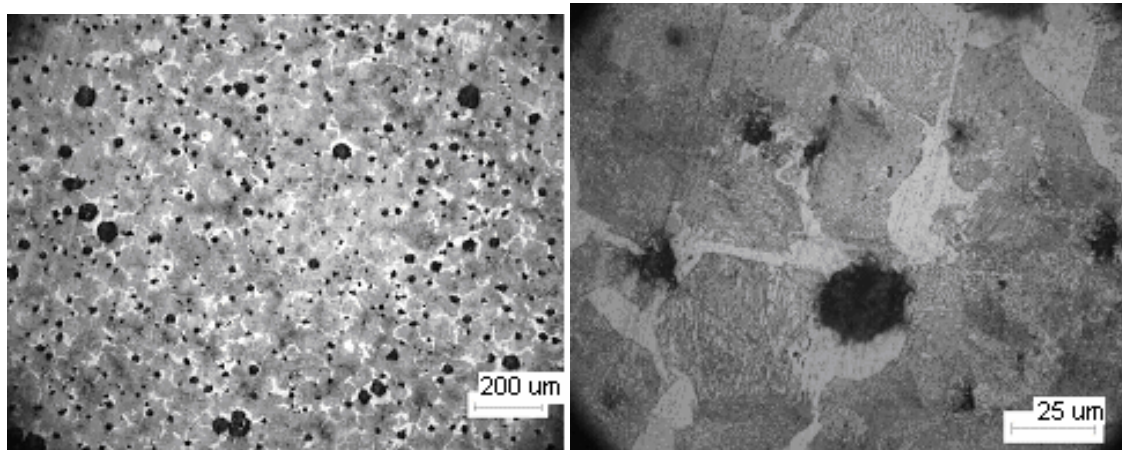


Figura 4.2. Fundición nodular de matriz 90% perlítica y 10% ferrítica. Imágenes por microscopía. Atacada con nital al 2% por 6 segundos.

La dureza promedio de la fundición nodular fue de 20 RHC, con desviación estándar de 1 RHC. Los valores de dureza reportados se encuentran en un rango entre los 150 y 250 BHN (7 - 25 RHC) [5], dependiendo de la microestructura de la fundición nodular. La microestructura de la fundición nodular estudiada (figura 4.2) es de naturaleza 90% perlítica. Además, se observa que la perlita presente es muy fina lo que explica que la dureza de la fundición nodular se encuentre en los límites superiores reportados. Se observa una distribución uniforme del valor a lo largo de la probeta, característica atribuida a la uniformidad de la matriz (figuras 4.2 y 4.3).

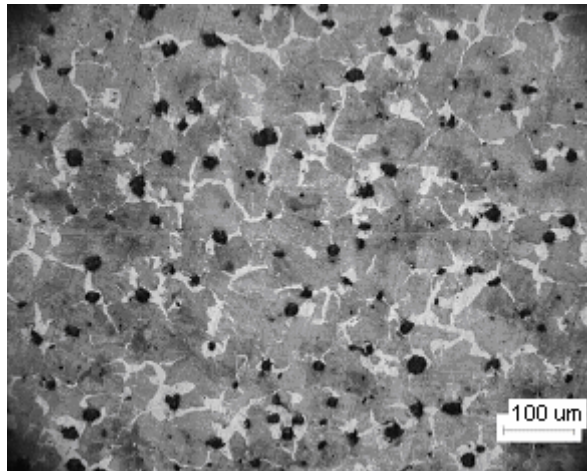


Figura 4.3. Fundición nodular de matriz 90% perlítica y 10% ferrítica. Imágenes por microscopía óptica. Atacada con nital al 2% por 6 segundos.

4.2 Caracterización de la fundición nodular austemperizada.

4.2.1 Caracterización de la microestructura.

Se puede observar en la figura 4.4 que la microestructura consiste en nódulos de grafito embebidos en una matriz de ferrita acicular y austenita de alto carbono, es decir, ausferrita.

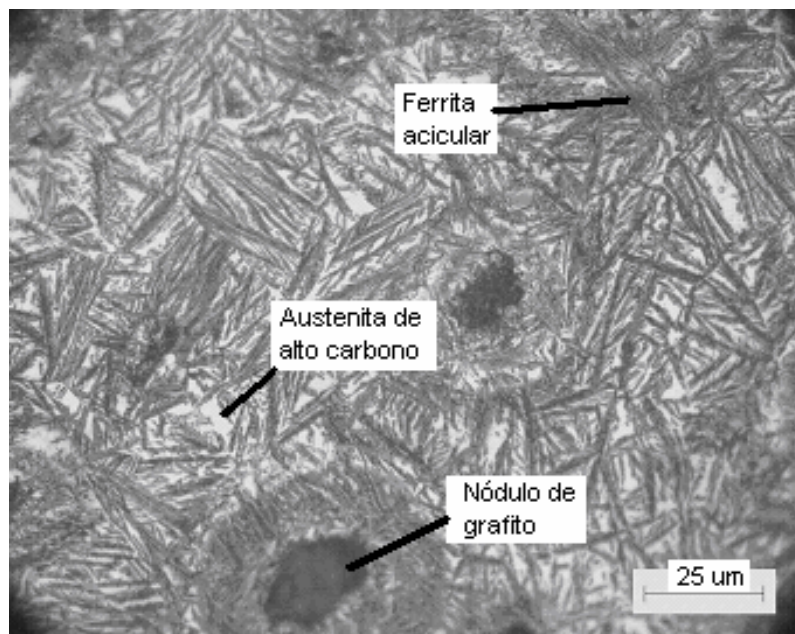


Figura 4.4. ADI. Imagen por microscopía óptica. Probeta austenitizada a 920° C y austemperizada a 350° C por 35 minutos. Atacada con nital al 2% por 6 segundos.

La microestructura publicada por Hsu Cheng-Hsun et. al. (figura 4.5) presenta una mayor cantidad de ferrita acicular y menos zonas de blancas de austenita alta en carbono. Como se explicó en el capítulo de introducción, en las fundiciones nodulares austemperizadas la microestructura, y en consecuencia las propiedades, dependen de las condiciones de tratamiento térmico y la composición de la aleación. Las probetas estudiadas en el presente trabajo y las de Hsu Cheng-Hsun et. al. tienen condiciones

de tratamiento térmico muy similares. Sin embargo, tienen una diferencia importante en composición. La presencia de cobre en la composición de las probetas de la presente tesis modifica su ventana de proceso, permitiendo realizar el tratamiento a 350° C en sólo 35 minutos, en comparación con las 2 horas de proceso de la aleación de Hsu Cheng-Hsun, y produciendo una microestructura ausferrítica más gruesa a condiciones de tratamiento térmico similares.

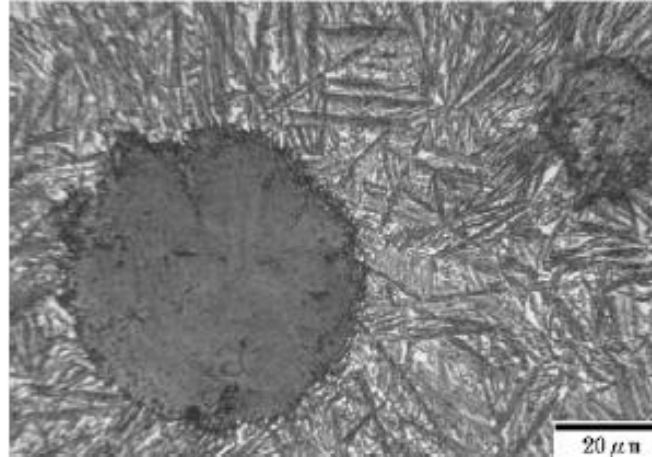


Figura 4.5. ADI. Imagen por microscopía óptica publicada por Hsu Cheng-Hsun et. al. Probeta austenitizada a 900° C y austemperizada a 360° C por 2 horas.

Se puede observar en la figura 4.6, la influencia de la densidad de nódulos como sitios preferenciales de nucleación de ferrita acicular, esto coincide con los estudios publicados por Babu [35].

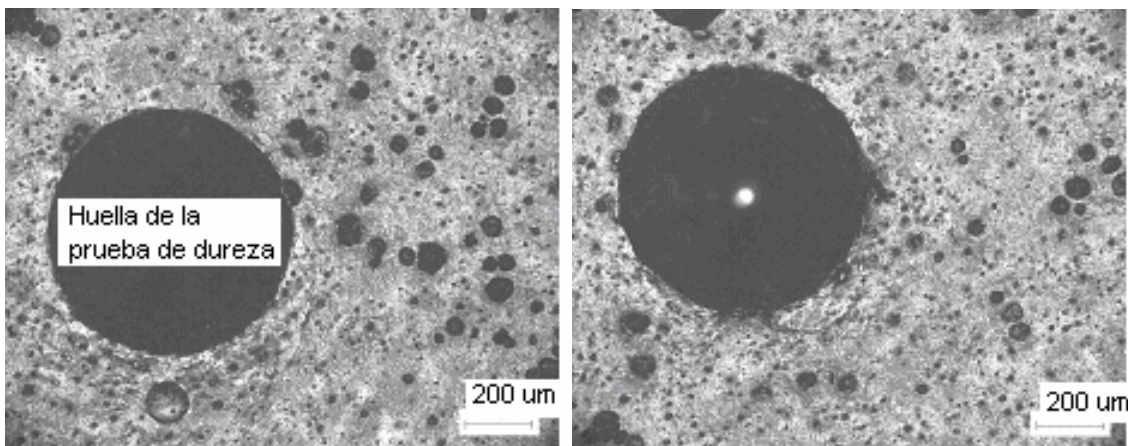


Figura 4.6. ADI. Imágenes por microscopía óptica. Probetas austenitizadas a 920° C y austemperizadas a 350° C por 35 minutos. Atacadas con nital al 2% por 6 segundos. A la derecha zona cercana a la medición 2 de la prueba de dureza. A la izquierda zona cercana a la medición 3. Nota: Se observa la huella dejada por la prueba de dureza en ambos casos.

La dureza promedio de la fundición nodular austemperizada fue de 28 HRC con una desviación estándar de 3 HRC. Este valor es un poco distinto al valor publicado por Refaey [12] de 33 HRC y contrasta con el valor de 40 HRC (396 HV) obtenido por Hsu Cheng-Hsun [23].

Al comparar la microestructura publicada por Hsu Cheng-Hsun (figura 4.5) con la microestructura obtenida en el presente trabajo (figuras 4.4 y 4.6) se observa que la primera presenta mayor concentración por unidad de área de ferrita acicular y menor cantidad de austenita de alto carbono. De acuerdo con Bahmani et al [14] agujas de ferrita finamente dispersas y bajos niveles de austenita de alto carbono aumentan la

resistencia y la dureza. A pesar de que los parámetros de tratamiento térmico son muy similares, la diferencia en microestructura puede atribuirse a la composición de las aleaciones mencionadas. La aleación utilizada por Hsu Cheng-Hsun tiene una composición (en % en peso) de 3.56 de C, 2.83 de Si y 0.22 de Mn, mientras la del presente estudio es de 3.44% de C, 2.60% de Si, 0.43% de Mn y 0.93% de Cu, todos porcentajes en peso. El elemento clave en este caso es el cobre el cual según estudios publicados por Waanders et al [8] provoca poco endurecimiento de la fundición nodular austemperizada.

El valor reportado por Refaey de 33 HRC fue obtenido al austenitizar a 930° C y austemperizar a 450° C por 30 minutos, a pesar de la alta temperatura de austemperizado, lo que haría esperar un valor de dureza menor al compararla con una fundición austemperizada a baja temperatura. El bajo endurecimiento de la aleación utilizada se debe, una vez más, a la presencia de cobre en la composición. La fundición de Refaey tiene una composición (en % en peso) de 3.45 C, 2.43 Si y 0.089 Mn.

4.3 Caracterización de las fundiciones nodulares y las fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico.

4.3.1 Caracterización macroscópica del recubrimiento.

Por inspección visual, se aprecia un recubrimiento uniforme en color y superficie. El color es ligeramente dorado con un intenso brillo metálico. La superficie es lisa y copia los defectos superficiales de la superficie en que fue depositado, figura 4.7.



Figura 4.7. Aspecto final de las probetas niqueladas.

4.3.2 Caracterización microestructural de la matriz posterior al recubrimiento por niquelado químico.

La figura 4.8 muestra la microestructura de la fundición nodular niquelada químicamente. Se observa que la probeta no modificó su estructura al someterse al proceso de recubrimiento, es decir, se mantiene el grafito nodular y la perlita fina como constituyentes. El resultado es esperado debido a que las fundiciones nodulares, a diferencia del ADI, si pueden tratarse superficialmente mediante procesos a altas temperaturas. Por lo que resulta evidente que un proceso a baja temperatura, como el niquelado químico, no modificará la microestructura.

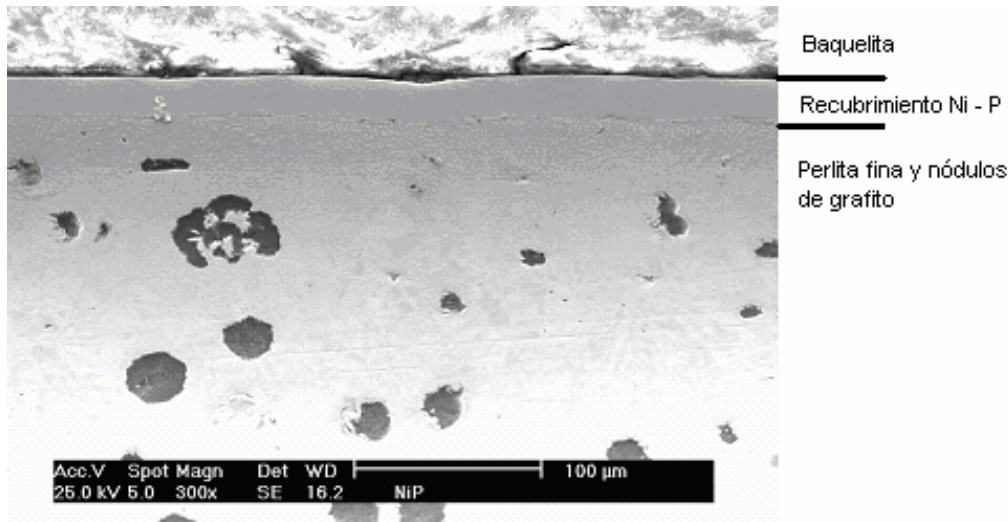


Figura 4.8. Fundición nodular recubierta por níquelado químico. Imagen por microscopía electrónica de barrido. Imagen por electrones secundarios. Atacada con nital al 2% por 6 segundos. Se observan los nódulos de grafito y la microestructura perlítica por debajo del recubrimiento de níquel – fósforo.

La microestructura del ADI níquelado químicamente se muestra en la figura 4.9. Se observa que la microestructura ausferrítica no se modificó después del recubrimiento químico a 85° C por 3 horas. El resultado coincide con el publicado por Hsu Cheng-Hsun et al [22,23] quién realizó el proceso por níquelado químico a 90° C. Se observa que el tratamiento por níquelado químico resulta adecuado para tratar superficialmente las fundiciones nodulares austemperizadas.

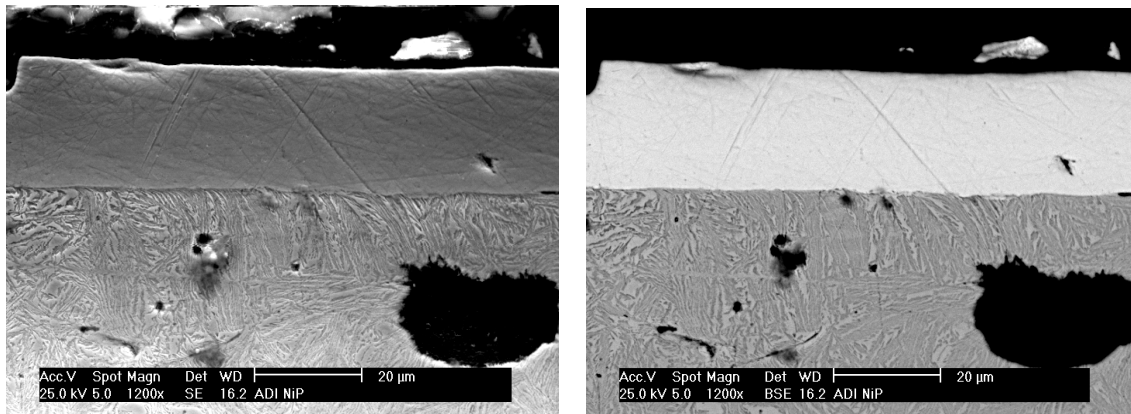


Figura 4.9. Fundición nodular austemperizada recubierta por níquelado químico. Imágenes por microscopía electrónica de barrido. Imagen por electrones secundarios (izquierda) y por electrones retrodispersados (derecha). Atacada con nital al 2% por 6 segundos. Se observa la microestructura ausferrítica del ADI por debajo del recubrimiento Ni – P.

4.3.3 Caracterización del recubrimiento.

4.3.3.1 Microdureza Vickers.

La microdureza promedio del recubrimiento en las probetas de fundición nodular fue de 627 HV (200 gf) con una desviación estándar de 110, mientras la microdureza promedio del recubrimiento en las probetas de fundición nodular austemperizada fue de 757 HV (200 gf) con una desviación estándar de 115.

La dureza promedio de la fundición nodular sin recubrimiento es de 20 HRC (238 HV) aumentando un 260% (627 HV) en su superficie. La dureza promedio de la fundición nodular austemperizada es de 28 HRC (286 HV) aumentando también un 260% (757 HV). Este resultado era esperado, ya que como se reportó e el capítulo de marco teórico las durezas de los recubrimientos por niquelado químico están entre los 500 y 700 HV. El valor encontrado difiere en gran medida con el valor de microdureza del ADI niquelado publicado por Hsu Cheng-Hsun de 409 HV [22]. Sin embargo, es importante señalar que los valores de dureza de los recubrimientos Ni – P son fuertemente dependientes del contenido de fósforo. El artículo publicado por Hsu Cheng-Hsun et al [22] no detalla la naturaleza del recubrimiento obtenido por niquelado químico, sin embargo, en el presente estudio el recubrimiento tiene 4.75% en peso de fósforo lo que explica los valores de microdureza encontrados en los recubrimientos tanto de la fundición nodular como del ADI.

4.3.3.2 Espesor.

Mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se pudo observar que el espesor del recubrimiento obtenido bajo las condiciones experimentales dadas es en promedio 26 μm (figura 4.10).

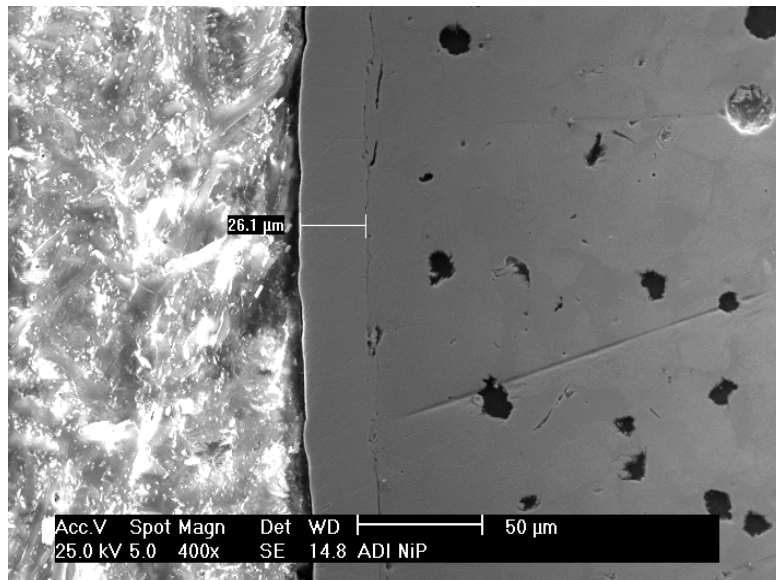


Figura 4.10. Fundición nodular recubierta por niquelado químico. Imagen por microscopía electrónica de barrido. Imagen por electrones secundarios. Atacada con nital al 2% por 6 segundos. Medida del espesor del recubrimiento.

La velocidad de deposición del recubrimiento depende de un número amplio de parámetros, como la temperatura de deposición, el pH del baño, la composición del baño, la agitación del baño, etc. Por lo que, lo único que se puede concluir es que a las condiciones experimentales utilizadas la velocidad promedio de deposición es de 9 μm / hora. Cabe señalar que el espesor del recubrimiento es constante en todo momento, característica importante de los recubrimientos obtenidos por niquelado químico.

4.3.3.3 Adherencia.

La adherencia del recubrimiento fue evaluada con ayuda de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En las imágenes evaluadas se observa una adherencia adecuada (figuras 4.8 y 4.9), sin embargo, si se encontraron algunos puntos con problemas (figura 4.11).

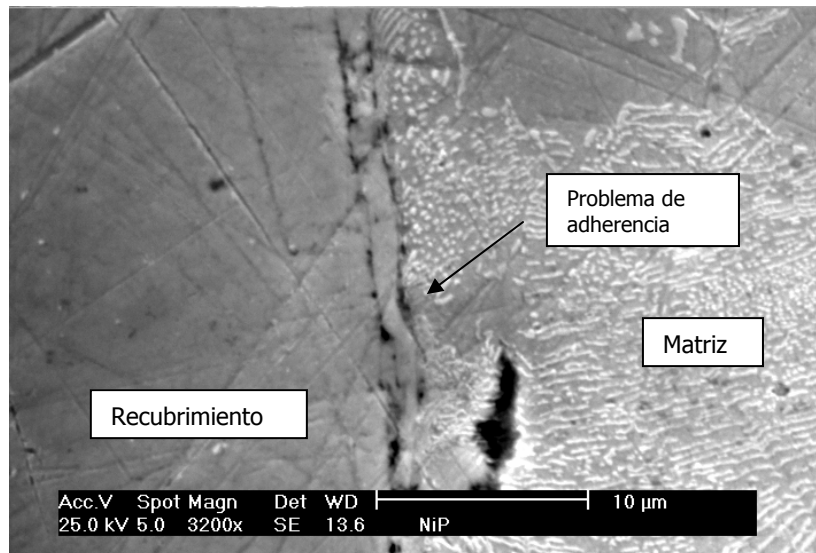


Figura 4.11. Fundición nodular recubierta por niquelado químico. Imagen por MEB. Imagen por electrones secundarios. Atacada con nital 2% por 6 segundos. Se observa el recubrimiento (izquierda) y la matriz (derecha) con algunos problemas de adherencia.

4.3.3.4 Análisis químico.

El porcentaje de fósforo presente en un recubrimiento obtenido por niquelado químico es un parámetro muy importante, ya que a través de él podemos predecir, en alguna medida, sus propiedades mecánicas (dureza, módulo elástico, tenacidad a la fractura, etc.) y su estructura atómica (naturaleza cristalina o amorfa). El espectro obtenido para el recubrimiento obtenido se presenta en la figura 4.12.

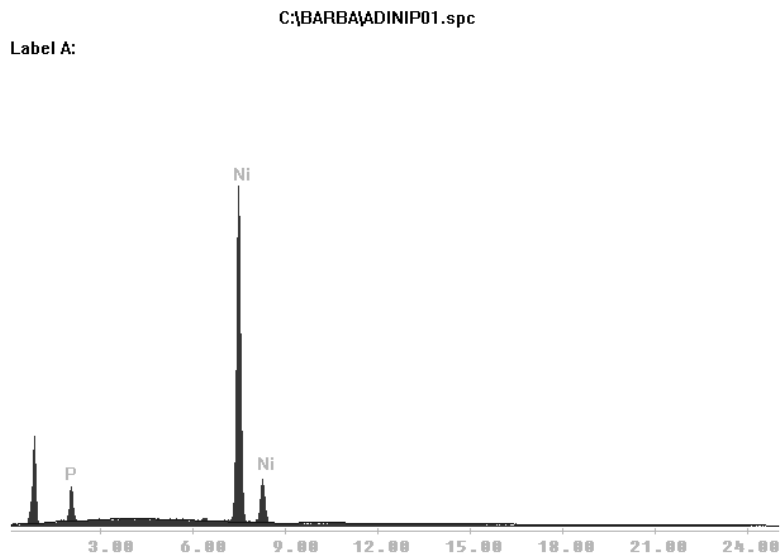


Figura 4.12. Espectro de composición química. Obtenido mediante un sistema EDS.

La composición química del recubrimiento obtenido en las condiciones experimentales presentadas se muestra en la tabla 4.4.

Elemento	% en peso	% At
P K	4.75	8.63
Ni K	95.25	91.37
Total	100	100

Tabla 4.4. Composición química del recubrimiento.

El 4.75% en peso de fósforo confirma la dureza de 627 y 757 HV obtenidas en los recubrimientos. A partir del porcentaje de fósforo presente (4.75% en peso) se puede decir que la estructura atómica del recubrimiento será de naturaleza nanocrystalina. De acuerdo con resultados publicados por Ostwald [18] los recubrimientos con porcentajes menores a 8.5% en peso tendrán naturaleza nanocrystalina, mientras por arriba de este valor serán muy probablemente amorfos. De acuerdo con los resultados obtenidos por Matsuoka et al. [18] los cristales en recubrimientos con porcentajes entre 3 y 7.3% en peso tienen entre 1.4 y 11.9 nm.

4.3.3.5 Análisis de la superficie.

La superficie del recubrimiento fue evaluada con ayuda de imágenes de microscopía electrónica de barrido, figura 4.13.

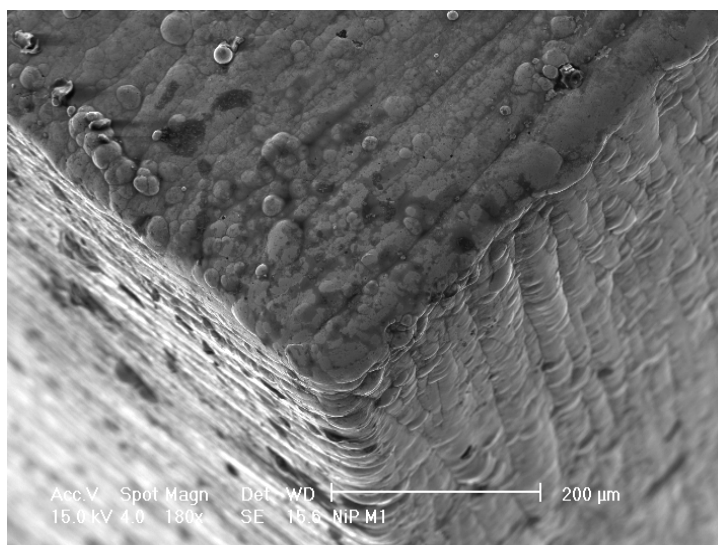


Figura 4.13. Superficie de recubrimiento por niquelado químico. Imagen por MEB. Sin ataque.

Se observa que la superficie se encuentra formada por esferoides distribuidos a lo largo de la superficie niquelada. Éste tipo de crecimiento coincide con el mecanismo descrito por Petukhov [36], donde el tamaño de los esferoides es función de las condiciones de deposición y la composición del baño.

4.4 Prueba mecánica de desgaste adhesivo.

4.4.1 Desgaste adhesivo en fundiciones nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas.

Los resultados de la prueba de desgaste adhesivo para las fundiciones sin recubrimiento, descrita en el capítulo de procedimientos experimentales, se resumen en la figura 4.14.

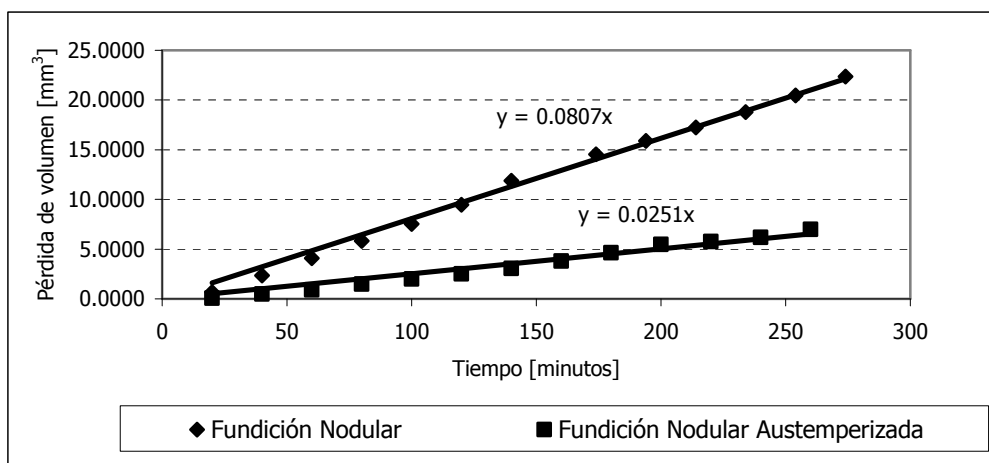


Figura 4.14. Pérdida de volumen en función del tiempo. Prueba de desgaste a 400 rpm, 65.7 N de carga..

Las fundiciones nodulares tienen una resistencia media al desgaste. En general una matriz de perlita fina en la fundición nodular presentará mejor resistencia al desgaste que una fundición de matriz ferrítica. Tal es el caso de la fundición nodular empleada en el presente estudio.

La pérdida de volumen disminuye en casi un 70% al tener una matriz ausferrítica en la probeta de desgaste. Éste resultado coincide con los comportamientos publicados por Refaey et al. [12], la figura 2.19 muestra el comportamiento de una fundición nodular (convencional) y una fundición nodular austemperizada para una carga de 265 N y una velocidad lineal de 0.95 m/s [5]. El comportamiento es congruente con el publicado por Lerner et al. [15] en donde a velocidades de 31 m/s y 7.5 MPa de carga se observa que la pérdida de masa del ADI es sólo un cuarto de la pérdida en una fundición nodular de matriz perlítica.

La mejora en la resistencia al desgaste se atribuye a la matriz ausferrítica la cual posee una combinación de resistencia y tenacidad excelente para las condiciones presentes en el desgaste adhesivo.

En las condiciones de desgaste empleadas en la prueba se observa un comportamiento lineal de pérdida de volumen en las dos fundiciones. Esta observación es muy similar a los comportamientos publicados por Refaey [12], en donde encontró que a cargas pequeñas (180 y 265 N) aplicadas a una probeta de 8 mm el comportamiento es lineal. Además, a velocidades cercanas a 1.53 m/s y 265 N éste comportamiento lineal es muy evidente. Cabe señalar que la carga utilizada en el presente ensayo es de 61.7 N y la velocidad lineal de 1.26 m/s sobre una probeta de 6 mm de diámetro, es decir, condiciones muy similares de prueba.

4.4.2 Desgaste adhesivo en fundiciones nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas con recubrimiento por niquelado químico.

Los resultados de la prueba de desgaste adhesivo, en las probetas recubiertas por niquelado químico, se resumen en la figura 4.15.

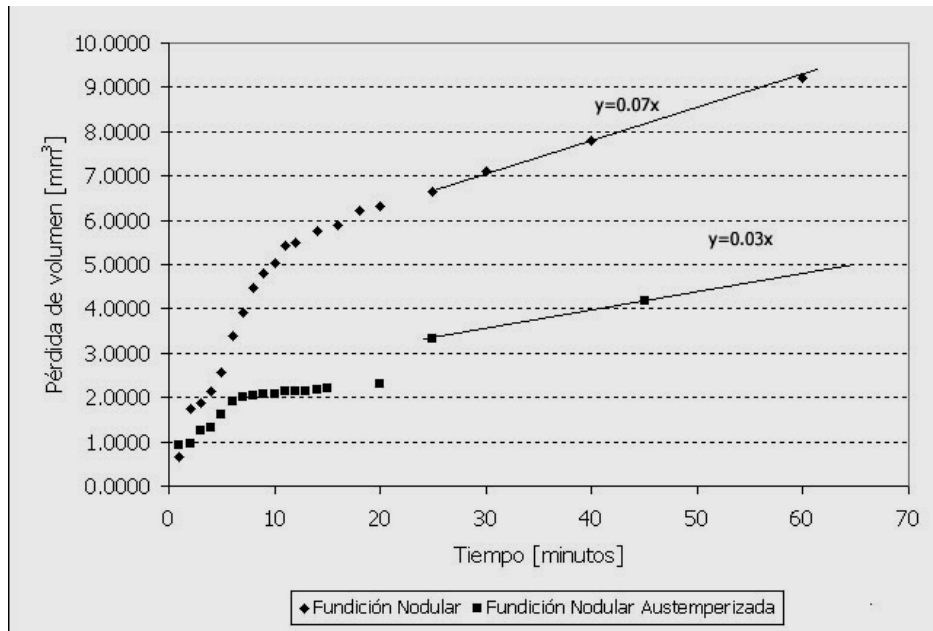


Figura 4.15. Pérdida de volumen en función del tiempo. Prueba de desgaste a 400 rpm, 65.7 N de carga.

Se observa que en los primeros veinte minutos de prueba se pierde por completo el recubrimiento de las dos fundiciones. Después de este tiempo la prueba sigue el mismo comportamiento de las probetas sin recubrimiento. El recubrimiento de la fundición nodular austemperizada respondió mejor a las condiciones de desgaste. Este mejor desempeño puede ser atribuido a una mejor adherencia del recubrimiento Ni – P en la matriz ausferrítica. No se tienen parámetros de comparación en este ensayo, debido a que hasta ahora no hay publicaciones de desgaste en fundiciones nodulares ni en fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico.

Es marcado el comportamiento no lineal de la pérdida de volumen en función del tiempo de prueba para las dos fundiciones. En un inicio hay una marcada pérdida de volumen y después de unos minutos la pérdida de volumen se estabiliza (comportamiento lineal) hasta que se acaba el recubrimiento por completo.

4.5 Ensayo de corrosión por inmersión.

El cálculo de la velocidad de corrosión se realizó siguiendo la relación planteada en la norma ASTM G – 1 [32].

$$\text{Velocidad de corrosión} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad [\mu\text{m} / \text{año}]$$

Donde

- K = $8.76 \times 10^7 \mu\text{m} / \text{año}$
- W pérdida de masa en gramos
- A área total de la probeta en cm^2
- D densidad del material en g/cm^3
- T tiempo de exposición en horas

Las áreas totales de las doce probetas se resumen en la tabla 4.5.

			Área [cm²]	
Sin recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	5.45	
		Probeta B	5.53	
		Probeta C	4.39	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	4.47	
		Probeta B	5.06	
Probeta C		5.10		
Con recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	6.05	
		Probeta B	6.20	
		Probeta C	6.17	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	5.35	
		Probeta B	5.11	
Probeta C		5.56		

Tabla 4.5. Áreas totales.

Para cada ciclo de limpieza se reportó la pérdida de masa. Posteriormente, se graficó la pérdida de masa en función del número de ciclos. La pérdida de masa utilizada en el cálculo se obtiene al extrapolar a cero el número de ciclos de limpieza, tal y como se muestra en la figura 4.16.

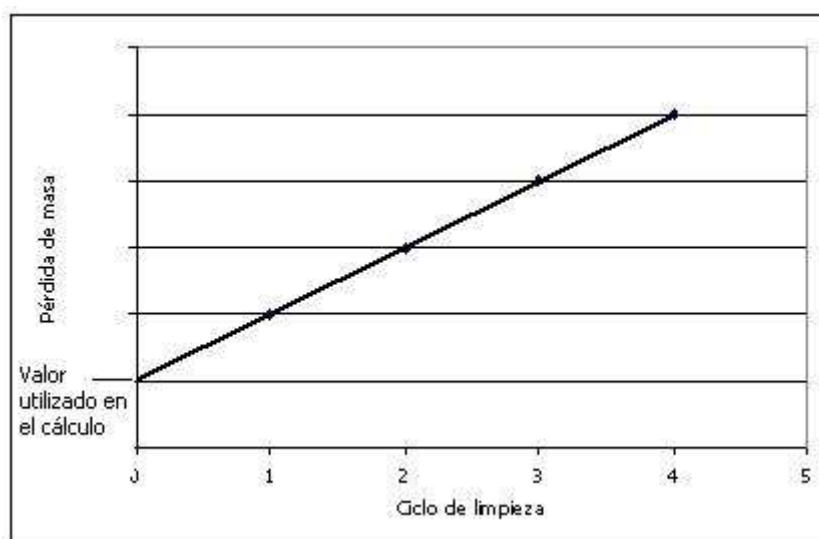


Figura 4.16 Esquema de cálculo de pérdida de masa utilizada en el cálculo de velocidad de corrosión.

Las pérdidas de masa utilizadas para el cálculo de velocidad de corrosión se reportan en la tabla 4.5.

			Pérdida de masa [g]	
Sin recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	0.0277	
		Probeta B	0.0286	
		Probeta C	0.0232	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	0.0249	
		Probeta B	0.0227	
Probeta C		0.0286		
Con recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	0.0163	
		Probeta B	0.0199	
		Probeta C	0.0205	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	0.0226	
		Probeta B	0.0215	
Probeta C		0.0190		

Tabla 4.5. Pérdida de masa.

Finalmente, se realizó el cálculo de la velocidad de corrosión tomando en cuenta que la densidad de la fundición nodular y la fundición nodular austemperizada es de 7.1 g/cm³ [5] y la densidad del recubrimiento Ni - P es de 8.6 g/cm³ [18].

Las velocidades de corrosión para cada probeta se reportan en la tabla 4.6.

			Velocidad de corrosión [μm /año]	
Sin recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	68.71	
		Probeta B	69.99	
		Probeta C	71.53	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	75.41	
		Probeta B	60.72	
Probeta C		75.83		
Con recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	Probeta A	30.24	
		Probeta B	36.04	
		Probeta C	37.33	
	Fundición nodular austemperizada	Probeta A	47.47	
		Probeta B	47.28	
Probeta C		38.40		

Tabla 4.6. Velocidades de corrosión.

Las velocidades de corrosión promedio se resumen en la tabla 4.7.

		Velocidad de corrosión [$\mu\text{m}/\text{año}$]
Sin recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	70
	Fundición nodular austemperizada	71
Con recubrimiento Ni - P	Fundición nodular	35
	Fundición nodular austemperizada	44

Tabla 4.7. Resumen de velocidades de corrosión.

La velocidad de corrosión en la fundición nodular y en la fundición nodular austemperizada presentan valores muy similares, 70 y 71 $\mu\text{m}/\text{año}$ respectivamente. Este resultado difiere con los observaciones de Hsu Cheng-Hsun et al donde se observa que la fundición nodular tiene menor resistencia a la corrosión que la fundición nodular austemperizada [22]. No se encontraron publicaciones con valores de velocidad de corrosión en soluciones salinas para fundiciones nodulares austemperizadas. Para fundiciones nodulares de matriz perlítica se tiene un valor de referencia de 0.029 ipy (740 $\mu\text{m}/\text{año}$) [7], valor diez veces mayor que el encontrado en el ensayo realizado. Esto se puede atribuir a que el ensayo publicado fue desarrollado bajo condiciones de saturación de aire y las piezas eran movidas a 16 pies / minuto durante un lapso de 7 días. El experimento realizado en el presente trabajo se dio en circunstancias de inmersión estática en un recipiente tapado, por lo que la velocidad de corrosión de la fundición nodular fue mucho menor.

La velocidad de corrosión de las fundiciones recubiertas disminuyó 50% para el caso de la fundición nodular y 40% para el caso de la fundición nodular austemperizada. La fundición nodular recubierta por niquelado químico tuvo la menor velocidad de corrosión, 35 $\mu\text{m}/\text{año}$, mientras la de la fundición nodular austemperizada recubierta fue de 44 $\mu\text{m}/\text{año}$. Este último resultado coincide con el comportamiento presentado por Hsu Cheng-Hsun et al donde la fundición nodular austemperizada recubierta por niquelado químico presentó una mejor resistencia contra la corrosión. En la publicación de Hsu Cheng-Hsun no se presenta el contenido de fósforo del recubrimiento, el cual tiene un gran valor al momento de predecir el comportamiento ante medios corrosivos. No se tienen valores publicados de velocidades de corrosión en fundiciones nodulares recubiertas por niquelado químico ni de fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico.

Se tienen valores reportados de recubrimientos por niquelado químico cuya velocidad de corrosión en una solución de NaCl al 26% en peso es de 2 $\mu\text{m}/\text{año}$ [18]. Sin embargo, este valor de velocidad de corrosión se tiene en un recubrimiento con 12% en peso de fósforo. La resistencia a la corrosión aumenta al aumentar el contenido de

fósforo del recubrimiento debido al arreglo atómico resultante, contenidos bajos de fósforo dan lugar a estructuras microcristalinas mientras contenidos superiores a 8.5% en peso de fósforo dan lugar a estructuras amorfas más resistentes a ambientes corrosivos. Además, se encuentra publicado que contenidos de fósforo superiores a 11% en peso tienen mejor resistencia a la corrosión que recubrimientos con contenidos bajos de fósforo y contaminados con plomo [18]. El recubrimiento obtenido en el presente trabajo tiene contenidos bajos de fósforo (4.75% en peso) y contaminación por el plomo presente en la composición del baño.

La porosidad de un recubrimiento, la cual influye en gran medida en su resistencia a la corrosión, es función de su espesor. Se encuentra publicado, que al menos se necesita una capa de 25 μm para proveer de una resistencia a la corrosión moderada [18]. El recubrimiento obtenido en este trabajo tiene apenas un espesor de 26 μm , por lo que podría presentar algunos problemas de resistencia a la corrosión.

Recubrimientos con 3% en peso de fósforo y 25 μm de espesor han calificado con 6.8 en la escala ASTM, siendo la calificación más alta 10 (probetas sin rastro de corrosión) [18]. El recubrimiento obtenido en el este estudio tiene 4.75% en peso de fósforo y 26 μm de espesor, por lo que calificaría de manera muy similar al recubrimiento anterior, es decir, resistencia moderada ante la corrosión.

Resulta evidente la aparición de corrosión localizada en las probetas. Según estudios publicados [18], la aparición de defectos en los recubrimientos está fuertemente relacionada con asperezas presentes en la superficie antes del proceso de niquelado químico. La preparación previa del sustrato utilizó dañó algunas superficies del sustrato, éstas se detallan en la siguiente sección.

4.5.1 Evaluación de la corrosión localizada.

4.5.1.1 Caracterización de acuerdo a la norma ASTM G46-94.

La evaluación de la corrosión localizada, en las probetas sometidas al ensayo por inmersión, se realizó siguiendo los lineamientos descritos en la norma ASTM G 46 – 94 [34]. Todas las probetas con recubrimiento Ni – P presentaron corrosión localizada en los puntos donde se unen dos o tres superficies, es decir, en esquinas y bordes (figura 4.17).

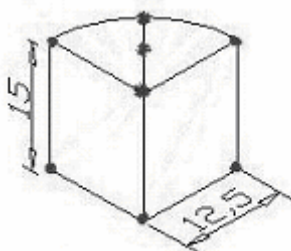


Figura 4.17. Esquema de localización de las picaduras en las probetas recubiertas por niquelado químico.

No se observa una diferencia fuerte en la cantidad de zonas de corrosión localizada al comparar los recubrimientos de las fundiciones nodulares y las fundiciones nodulares austemperizadas.

Siguiendo las recomendaciones descritas en la norma se evaluó la corrosión localizada, la tabla 4.8 resume los resultados obtenidos.

		Número de zonas con corrosión localizada	Área total de la zona[cm ²]	Porcentaje del área total con corrosión localizada	Penetración promedio [mm]
Fundición nodular	Probeta 1	13	0.3551	5.9%	0.06
	Probeta 2	21	0.3379	5.5%	0.08
	Probeta 3	13	0.2907	4.7%	0.09
	Promedio	16	0.3279	5.3%	0.07
Fundición nodular austemperizada	Probeta 1	12	0.3085	5.8%	0.09
	Probeta 2	7	0.3352	6.6%	0.08
	Probeta 3	7	0.2124	3.8%	0.11
	Promedio	9	0.2854	5.4%	0.10

Tabla 4.8. Evaluación de la corrosión localizada.

Se observa un número reducido de zonas con corrosión localizada por unidad de área, sin embargo, la extensión de cada una de ellas es grande. En todas las probetas las zonas se encuentran localizadas en los puntos descritos en la figura 4.17. El porcentaje del área que presenta zonas de corrosión localizada es muy similar en las dos fundiciones, siendo un poco mayor para las fundiciones nodulares austemperizadas. La penetración promedio mayor en las fundiciones nodulares austemperizadas. No se tienen valores de referencia publicados de corrosión localizada en fundiciones nodulares ni fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por niquelado químico.

4.5.1.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Las zonas con corrosión localizada y las superficies niqueladas posteriores al ensayo por inmersión fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido.

Las zonas donde se unen dos o tres superficies presentan corrosión localizada apreciable sin la ayuda de ningún tipo de magnificación. Estas zonas al ser examinadas por MEB muestran un grado avanzado de corrosión y pérdida total del recubrimiento Ni – P (figura 4.18).

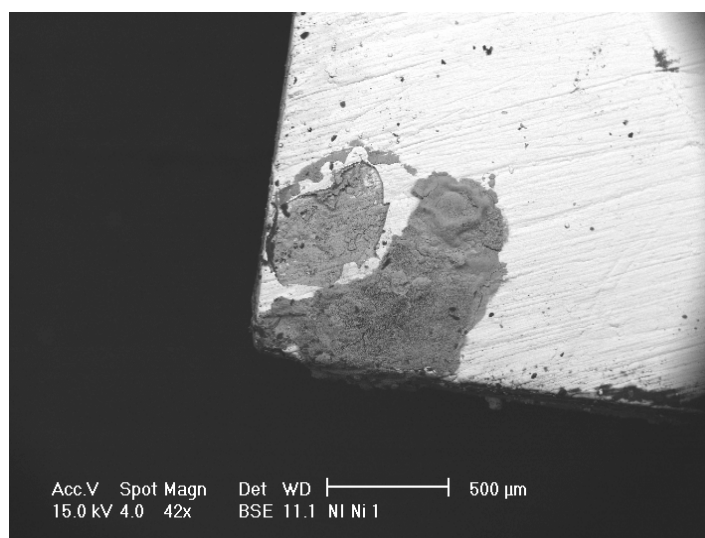


Figura 4.18. Recubrimiento por niquelado químico después del ensayo de corrosión por inmersión. Ensayo en una solución de NaCl al 3% en peso por 912 horas. Imagen por MEB . Imagen por electrones retrodispersados. Se observa la pérdida del recubrimiento en una de las esquinas de la probeta.

Al seguir analizando las zonas en donde se presenta corrosión localizada se aprecia el ataque del sustrato, tanto de la fundición nodular como el ADI. Las imágenes obtenidas sugieren el ataque del sustrato, por debajo del recubrimiento, a través de alguna porosidad, defecto en el recubrimiento o zona destruida por la corrosión del recubrimiento en sí. Los productos de corrosión, al aumentar por debajo del recubrimiento, ejercen presión hacia el exterior lo que fractura el recubrimiento y expone el sustrato al medio (figura 4.19).

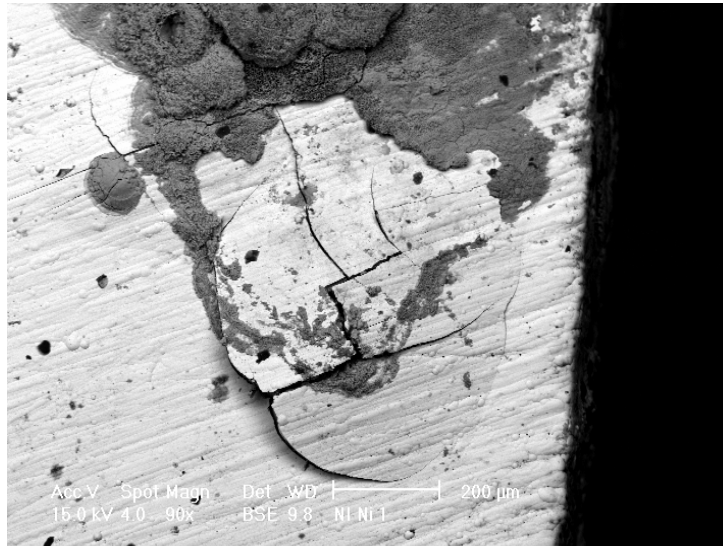


Figura 4.19. Recubrimiento por niquelado químico después del ensayo de corrosión por inmersión. Ensayo en una solución de NaCl al 3% en peso por 912 horas. Imagen por MEB . Imagen por electrones retrodispersados. Se observa como los productos de corrosión fracturan el recubrimiento Ni – P.

Las superficies, al ser examinadas por inspección visual, no presentan muestras de corrosión después de 912 horas de prueba. Sin embargo, al realizar un análisis con ayuda del microscopio electrónico de barrido se observan indicios de inicio de corrosión (figura 4.20).

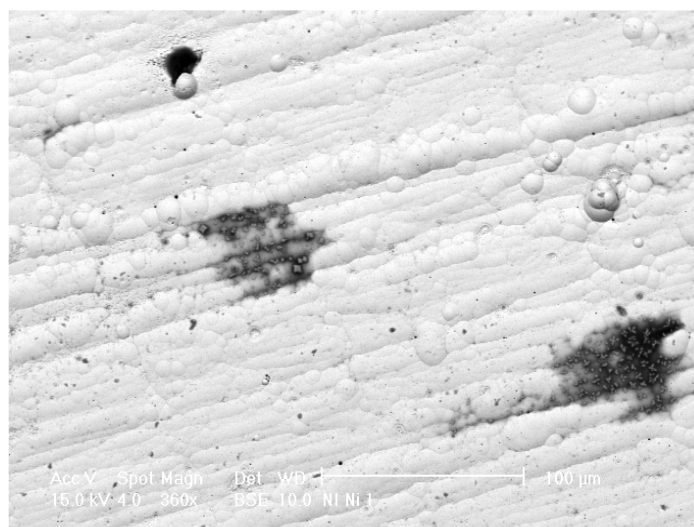


Figura 4.20. Recubrimiento por niquelado químico después del ensayo de corrosión por inmersión. Ensayo en una solución de NaCl al 3% en peso por 912 horas. Imagen por MEB. Imagen por electrones retrodispersados. Se observan indicios de inicio de corrosión en la superficie.

Se examinaron los productos de corrosión presentes en las zonas de corrosión localizada con el fin de mostrar su morfología y composición. La figura 4.21 muestra la forma de los productos de corrosión encontrados.

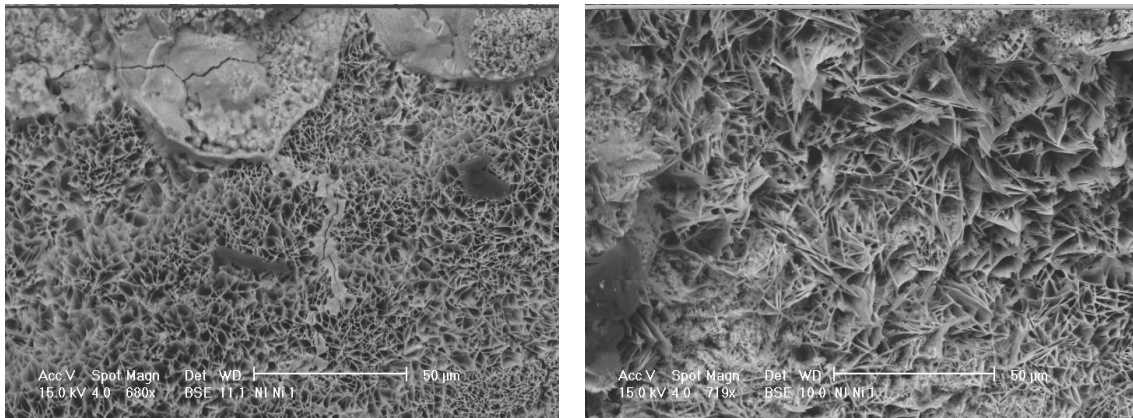
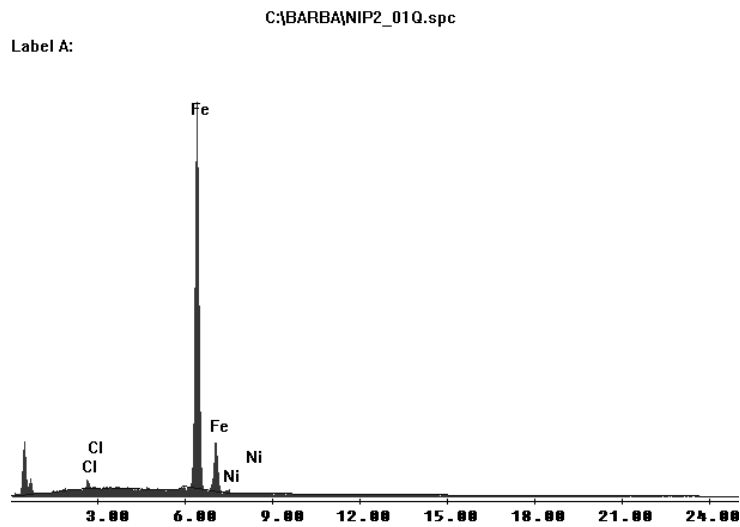


Figura 4.21. Productos de corrosión. Imagen por MEB. Imágenes por electrones retrodispersados.

La figura 4.22 muestra el análisis químico de la zona donde se localizan los productos de corrosión.



Elemento	% en peso	% At
Cl	1.15	1.8
Fe	97.32	96.75
Ni	1.53	1.45
Total	100	100

Figura 4.22. Composición química de la zona donde se localizan los productos de corrosión. Se observa la presencia de cloro, níquel y hierro.

Los productos de corrosión encontrados muestran la coloración característica del óxido de hierro $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, mientras que la presencia de cloro en la composición indica la muy probable existencia de cloruros. El níquel presente puede provenir del

recubrimiento en sí o estar en forma de algún compuesto. No se tienen registros de estudios de productos de corrosión en fundiciones nodulares ni fundiciones nodulares austemperizadas recubiertas por níquelado químico.

5 Conclusiones generales.

La fundición nodular elaborada para la experimentación del presente trabajo logró un excelente grado de nodularidad (95%), con la gran mayoría (98.7%) de nódulos Tipo I. El tamaño de los nódulos varió entre 15 μm y 80 μm , siendo los más pequeños los más abundantes (72%). La densidad de nódulos fue de 300 nódulos / mm^2 y la designación ASTM para la fundición nodular utilizada es 60% I8 35% I7 5% IV6. No se observaron diferencias notables entre las paredes y el centro de las probetas, debido a que la velocidad de enfriamiento fue muy similar en toda la probeta durante la solidificación de la aleación.

La microestructura de la fundición nodular es 90% perlítica y 10% ferrítica, a pesar del tratamiento de recocido aplicado a la aleación para aumentar el porcentaje de ferrita. Se encontró que la presencia de cobre en la composición estabiliza la perlita en las funciones nodulares. La velocidad de enfriamiento fue suficientemente uniforme durante la solidificación y el tratamiento térmico, por lo que la probeta muestra uniformidad en su microestructura.

La dureza promedio de la fundición nodular es de 20 HRC, valor que se encuentra en el límite superior del intervalo de dureza publicado. La microestructura de perlita fina es responsable del alto valor de dureza, así como la uniformidad de la microestructura es causa de la uniformidad de esta propiedad en la fundición nodular.

Después de las condiciones de tratamiento térmico de austemperizado a las que fue sometida la fundición nodular se encontró que la microestructura resultante está constituida por nódulos de grafito embebidos en una matriz de ferrita acicular y austenita de alto carbono, conocida como ausferrita. La presencia de cobre en la fundición nodular permitió modificar la ventana de proceso del tratamiento térmico, permitiendo llevarlo a cabo en 35 minutos.

El valor de dureza promedio de la fundición nodular austemperizada es de 28 HRC, en contraste con valores publicados de hasta 40 HRC. El cobre presente en la composición de la aleación es responsable del bajo grado de endurecimiento de la fundición nodular. Además, se encontró una distribución moderada de la dureza a lo largo del material, lo que indica que se dio un perfil de velocidades de enfriamiento en la aleación durante el austemperizado. Al analizar la microestructura se encontró que los lugares de mayor dureza tienen una estructura de ferrita acicular más fina y menor cantidad de austenita de alto carbono. Se concluyó que, a composición constante, a mayor velocidad de enfriamiento se tiene una estructura acicular más fina y en consecuencia mayor dureza en el ADI. Se observó una mayor concentración de ferrita acicular alrededor de los nódulos de grafito, lo que los indica como sitios preferenciales de nucleación de la ferrita acicular.

Al someter ambas fundiciones al proceso de niquelado químico se encontró que el proceso, realizado a 85° C por tres horas, no modificó la microestructura.

Este punto resulta de gran importancia para el caso de las fundiciones nodulares austemperizadas, ya que para ésta gran parte de los procesos de endurecimiento superficial y recubrimientos modifican la microestructura ausferrítica afectando sus excelentes propiedades. El niquelado químico se presenta como un recubrimiento adecuado para ser utilizado en las fundiciones nodulares austemperizadas.

El recubrimiento obtenido tiene una dureza promedio de 627 HV para el caso de la fundición nodular y de 757 HV para el ADI. En ambos casos, el recubrimiento aumentó la dureza superficial de las aleaciones en un 260%. El espesor obtenido fue de 26 μm , dando una velocidad de deposición de 9 μm / hora a las condiciones de niquelado presentadas. El recubrimiento presentó algunos problemas de adherencia, relacionados con la diferencia de durezas entre el sustrato y el recubrimiento. El análisis químico del recubrimiento muestra un porcentaje de fósforo de 4.75% en peso, lo que hace

suponer que se trata de un recubrimiento nanocristalino. El análisis superficial muestra que el crecimiento del recubrimiento se da a través de esferoides adheridos a la superficie, dando cierta rugosidad a al recubrimiento. La clasificación ASTM del recubrimiento obtenido es Tipo IV, condición de servicio SC3 y Clase 1 [21].

La fundición nodular austemperizada resistió mucho mejor que la fundición nodular las condiciones de desgaste a las que fueron sometidas las probetas. La pérdida de volumen en función del tiempo de prueba disminuyó en casi 70% en las probetas con matriz ausferrítica. Ésta tiene una mayor resistencia al desgaste, a pesar de la baja diferencia de dureza entre ella y la matriz perlítica, debido a la tenacidad y resistencia de la matriz de ferrita acicular y austenita de alto carbono. Se observa un comportamiento lineal en la relación de pérdida de volumen contra tiempo de prueba para los dos materiales. Los 26 μm del recubrimiento de níquel – fósforo fueron totalmente desgastados en los primeros 20 minutos de la prueba de desgaste. El recubrimiento de la fundición nodular austemperizada presentó mejor desempeño en la prueba, debido a mejores condiciones de adherencia entre sustrato y recubrimiento. En ambos casos la relación entre pérdida de volumen y tiempo tiene un comportamiento no lineal.

La velocidad de corrosión en la fundición nodular y en la fundición nodular austemperizada presentan valores muy similares, 70 y 71 $\mu\text{m}/\text{año}$ respectivamente. Al recubrir por niquelado químico las dos fundiciones la velocidad de corrosión disminuye a 35 $\mu\text{m}/\text{año}$ en la fundición nodular y 44 $\mu\text{m}/\text{año}$ para la fundición nodular austemperizada. A pesar de que no se tienen valores publicados de desempeño de recubrimientos níquel – fósforo sobre fundiciones nodulares y ADI, los problemas de resistencia a la corrosión del recubrimiento obtenido se atribuyen a problemas de porosidad, debido al bajo espesor de 26 μm , problemas de acabado en el sustrato y a la naturaleza microcristalina del recubrimiento, causada por el bajo porcentaje de fósforo presente. Todas las probetas con recubrimiento presentaron corrosión localizada en las esquinas y ranuras de las piezas. Se encontró que las zonas con corrosión localizada afectaron un poco más del 5% del área total de las probetas con una penetración de hasta 0.10 mm. No se aprecia preferencia de corrosión localizada en ninguna de las fundiciones.

6 Trabajos a futuro.

Como se ha mostrado a lo largo del desarrollo de la presente tesis, las fundiciones nodulares austemperizadas son un material nuevo, por lo que presentan un enorme campo de desarrollo y estudio.

En particular se ha encontrado la ausencia de trabajos relacionados con el estudio de las propiedades tribológicas del ADI y de su resistencia a la corrosión en distintos medios.

Un estudio sistemático del desgaste adhesivo, como el que se presenta en esta tesis, variando condiciones de carga y velocidad resultaría de enorme utilidad en el estudio de las fundiciones nodulares austemperizadas. Cabe mencionar que tampoco se cuenta con datos relacionados con desgaste abrasivo.

El comportamiento del ADI ante medios corrosivos es aún poco conocido. Con excepción del trabajo de la presente tesis, y pocos artículos encontrados y citados en esta tesis, no se tienen publicaciones de la resistencia a la corrosión del ADI. Estudios del ADI expuesto al ambiente, soluciones salinas, agua, ácidos y bases son esenciales para el desarrollo científico y tecnológico de la aleación.

El mejoramiento de las propiedades superficiales de las fundiciones nodulares austemperizadas mediante recubrimientos de baja temperatura se encuentra en etapas iniciales. El estudio en este campo es todavía enorme, no sólo en la búsqueda de recubrimientos adecuados sino en la modificación de las propiedades superficiales por éstos y las posibles aplicaciones de la aleación.

En un futuro se espera se continúe con el estudio de esta particular aleación, la cual ha mostrado interesantes propiedades y promete útiles aplicaciones futuras.

7 Referencias.

7.1 Marco teórico.

7.1.1 Fundiciones nodulares.

- [1] *Radzikowska, Janina. Effect of specimen preparation on evaluation of cast iron microstructures.* Materials characterization 54. 2005. Páginas 287 – 304.
- [2] *Yescas-González, Miguel Angel. Modelling the microstructure and mechanical properties of austempered ductile irons.* Tesis doctoral. Universidad de Cambridge. Noviembre 2001. Páginas 1-25.
- [3] *Minkoff, I. The physical metallurgy of cast iron.* Wiley. 1983. Páginas 115 – 130.
- [4] *Pero-Sanz Elorz, José Antonio. Fundiciones férreas: materials para ingeniería.* Madrid. 1994. Página 70 - 98.
- [5] Ductile Iron Society. **Ductile Iron Data for Design Engineers.** Internet. <www.ductile.org>.
- [6] *Apraiz Barreiro, José. Fundiciones.* Madrid. 1998. Página 130 - 147.
- [7] Walton, Charles Francis. **Gray and ductile castings handbook. Gray and ductile iron founders' society.** 1971. Páginas 313 – 351.

7.1.2 Fundiciones nodulares austemperizadas.

- [8] *Waanders, F.B. Vorster S.W. Some mechanical properties of austempered ductile iron.* Hyperfine Interactions. Volumen 112. Números 1-4. Diciembre 1998. Páginas 143 – 146.
- [9] *Putatunda, Susil. Gadicherla, Pavan. Influence of austenitizing temperature on fracture toughness of a low manganese austempered ductile iron (ADI) with ferritic as cast structure.* Materials Science and Engineering. A268. 1999. Páginas 15 – 31.
- [10] *Burke C M, Moore D J and Rundman K B. Ausforming austempered ductile iron.* AFS Transactions, 1998. Páginas 92-97.
- [11] *Kovacs, B. Heat treating of austempered ductile iron,* AFS Trans. 91-75. 1991. Páginas 281–286.
- [12] *Refaey, A. Fatahalla, N. Effect of microstructure on properties of ADI and low alloyed ductile iron.* Journal of Materials Science 38. 2003. Páginas 351 – 362.
- [13] *Olivera, Eric. Jovanovic, Milan. The austempering study of alloyed ductile iron.* Materials and Design 27. 2006. Páginas 617 – 622.
- [14] *Bahmani, M. Elliott, R. The austempering kinetics and mechanical properties of an austempered Cu-Ni-Mo-Mn alloyed ductile iron.* Journal of materials science 32. 1997. Páginas 4783 – 4791.
- [15] *Lerner, Y.S. Kingsbury, G.R. Wear resistance properties of austempered ductile iron.* ASM International. 1997.
- [16] *Pérez, M.J. Cisneros M.M. Wear resistance of Cu-Ni-Mo austempered ductile iron.* Wear 260. 2006. Páginas 879 – 885.

[17] *Krawiec, H. Stypula, B.* **Corrosion behaviour and structure of the surface layer formed on austempered ductile iron in concentrated sulphuric acid.** Corrosion Science 48. 2006. Páginas 595 – 607.

7.1.3 Niquelado químico.

[18] *Riedel, Wolfgang.* **Electroless Nickel Plating.** ASM International. Berlín, 1989. Páginas 1 – 159, 261 – 281.

[19] *Baudrand, Donald.* **ASM Handbook. Surface Engineering.** Volume 5. Páginas 290 – 310.

[20] *Parkinson, Ron.* **Properties and applications of electroless nickel.** Nickel Development Institute.

[21] ASTM B 656 – 91. **Standard Guide for Autocatalytic (Electroless) Nickel – Phosphorus Deposition on Metals for Engineering Use.** ASTM International.

[22] *Cheng-Hsun, Hsu. Jung-Kai, Lu.* **Characteristics of duplex surface coatings on austempered ductile iron substrates.** Surface and Coating Technology 200. 2006. Páginas 5725 – 5732.

[23] *Cheng-Hsun, Hsu. Jung-Kai, Lu.* **Effects of low temperatura coating process on mechanical behaviors of ADI.** Materials Science and Engineering A 398. 2005. Páginas 282 – 290.

7.2 Procedimientos experimentales.

[24] ASTM E 3 – 95. **Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens.** ASTM International.

[25] ASTM A247 – 67. **Standard Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings.** ASTM International.

[26] ASTM E 407 – 99. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.** ASTM International.

[27] **Foundrymen's Guide to Ductile Iron Microstructures.** The American Foundrymen's Society. 1987.

[28] ASTM B 656 – 91. **Standard Guide for Autocatalytic Nickel Phosphorus Deposition on Metals for Engineering Use.** ASTM International.

[29] ASTM B 733 -97. **Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel Phosphorus Coating on Metal.** ASTM International.

[30] ASTM E 384 – 99. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.** ASTM International.

[31] ASTM E 18 – 98. **Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials.** ASTM International.

[32] ASTM G1 – 90. **Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens.** ASTM International.

[33] ASTM G31-72. **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.** ASTM International.

[34] ASTM G 46 – 94. **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**. ASTM International.

7.3 Resultados, análisis y conclusiones

[35] *Babu, Sudarsanam*. **The mechanism of acicular ferrite in weld deposits**. Solid State and Materials Science 8. 2004. Páginas 267 – 278.

[36] *Petukhov, I. V.* **Of the mechanism governing the growth of electrolessly deposited nickel – phosphorus coatings**. Russian Journal of Electrochemistry. 2007. Páginas 34 – 41.