



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

TESIS: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS PROYECCIÓN

TÉRMICA NÍQUEL QUÍMICO SOBRE ACEROS DE BAJO CARBONO.

ASESOR: DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN

INTEGRANTES:

MORALES SOTO JUAN ALBERTO 099190925

ROSAS ISLAS JUAN CARLOS 300233553

SUÁREZ JUÁREZ EDUARDO 300019775



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ÍNDICE

CAPITULO 1: FUNDAMENTOS DE NIQUELADO QUÍMICO	PAGS
Introducción.....	4
Nociones de corrosión.....	5
Concepto de recubrimiento.....	8
Historia y fundamento del recubrimiento por niquelado químico.....	14
Porque utilizar el níquel químico.....	19
Propiedades del depósito de níquel químico.....	22
Aplicaciones.....	28
CAPITULO 2: PROYECCIÓN TÉRMICA	
Historia y fundamento de los recubrimientos por proyección térmica.....	36
Los procesos de proyección térmica contra otros procesos de obtención de recubrimientos.....	39
Clasificación de los procesos de proyección térmica.....	41
Estructuras de los recubrimientos por proyección térmica, propiedades y materiales.....	46
Propiedades de los recubrimientos por proyección térmica.....	55
Aplicaciones de los recubrimientos por proyección térmica.....	57
Procesos de proyección térmica.....	65
Ventajas y desventajas generales de los procesos de proyección térmica.....	87
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Limpieza y preparación de la superficie a recubrir.....	91
Niquelado químico de las muestras.....	92
Proceso de proyección térmica con polvo.....	95
Metalografía.....	98
Ensayos electroquímicos de corrosión.....	101

CAPITULO 4: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Resultados de la microscopía óptica.....	108
Resultados de las pruebas de rugosidad.....	113
Resultados de las pruebas de corrosión.....	114
Conclusiones.....	117
Bibliografía.....	118

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos constituyen una de las posibilidades para intentar atenuar los problemas de corrosión y desgaste de muchos sistemas, piezas y equipos industriales. Existen muchas opciones para aplicarlos, sobre una amplia diversidad de sustratos metálicos y no metálicos.

Algunas tecnologías, pese a tener una serie de ventajas, muestran también algunas limitaciones en cuanto a diferentes aspectos. Es así que, por ejemplo, la proyección térmica mediante flama produce revestimientos que, frecuentemente presentan porosidad en algún grado y limitaciones en su adherencia. Particularmente, el que muestren porosidad permite que cuando deben responder ante medios corrosivos, pueda darse un mayor nivel de ataque, a través de dicha porosidad.

Por ello, en este trabajo, el objetivo es generar recubrimientos dúplex proyección térmica – níquelado químico con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos de aceros de bajo carbono. El trabajo ha consistido en producir recubrimientos de níquel químico, de proyección térmica mediante una aleación Ni-Cr-B-Fe-Si, de una combinación Níquel químico + proyección térmica y de Proyección Térmica + níquelado químico sobre acero AISI 1018 y evaluar el efecto de los diversos tipos de sistemas de recubrimientos en la resistencia a la corrosión en medio salino y así poder vislumbrar las posibilidades de los sistemas de revestimientos dúplex generados como medio para proteger contra la corrosión al acero de bajo carbono 1018.

Adicionalmente, las capas producidas se han caracterizado también empleando tecnologías de microscopía óptica y electrónica de barrido.

El trabajo contiene pues, una primera parte que incluye una serie de antecedentes teóricos sobre lo que son los procesos de proyección térmica y los de níquelado químico, para después pasar a describir los procedimientos experimentales y los parámetros de operación utilizados para obtener los diferentes sistemas de recubrimiento estudiados y hacia la parte final se indican los resultados más relevantes obtenidos y se realiza un análisis y discusión de los propios resultados a fin de derivar de ellos, las consecuentes conclusiones.

OBJETIVO

Evaluar el efecto de la presencia de una capa de níquel químico en las propiedades de recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS DE NIQUELADO QUÍMICO

1.1 NOCIONES DE CORROSIÓN [1]

La corrosión se puede definir como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de un ataque químico provocado por el medio ambiente. La forma más común en la que se presenta la corrosión en los metales es por medio de un ataque electroquímico, esto se debe a que los metales cuentan con electrones libres que forman celdas electroquímicas, ocasionando que, en cualquier momento, se lleve a cabo una reacción química. Los materiales no metálicos como los polímeros y las cerámicas, no sufren de corrosión por ataque electroquímico, pero pueden presentar deterioro debido a ataques químicos directos, por ejemplo, las cerámicas pueden ser atacadas químicamente a temperaturas elevadas por sales fundidas, los polímeros pueden ser atacados químicamente por solventes orgánicos.

Ya que la forma más común en la que se genera la corrosión es por medio de una reacción electroquímica, es importante entender los principales puntos de este fenómeno.

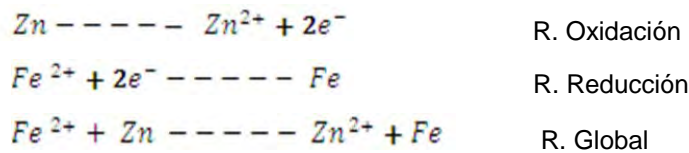
Reacción de Oxidación (Reacción Anódica): La reacción de oxidación consiste en producir electrones a partir de un metal que tiene electrones libres.



Reacción de Reducción (Reacción Catódica): La reacción de reducción consiste en el consumo de los electrones generados en la reacción de oxidación.



Reacción Global: La reacción de oxidación que es en la cual se generan electrones y la reacción de reducción que es en la cual se consumen, deben ocurrir al mismo tiempo y al mismo nivel para que se lleve a cabo la reacción electroquímica.



Debido a que la corrosión es el resultado de una reacción química, existen diversas condiciones que afectan el nivel de corrosión que experimenta un elemento, entre estas condiciones se encuentran: la temperatura, el tipo de ambiente, los esfuerzos a los que está sometido el elemento y la erosión. Es por esto que hoy en día la Ingeniería tiene como uno de sus propósitos principales controlar y prevenir la corrosión.

La corrosión se puede presentar de diferentes formas en un material, es por esto que a continuación, se presenta una clasificación de acuerdo a la apariencia que tiene sobre el material, además se da una breve explicación de cada una de ellas y algunas formas en las que pueden prevenirse.

a) Corrosión por Ataque Uniforme:

Éste se caracteriza debido a que se presenta como resultado de una reacción electroquímica o química en toda la superficie del material, que ha sido expuesta a un ambiente corrosivo. Este tipo de ataque representa el mayor problema de corrosión que presentan los metales (en especial los aceros), pero es relativamente fácil de controlar. Algunas de las recomendaciones para prevenir este tipo de corrosión son: utilizar recubrimientos protectores, además de poder usar protección catódica.

b) Corrosión Galvánica (corrosión de dos metales):

Esta corrosión se presenta debido a que dos metales en contacto con diferente potencial electroquímico son expuestos a un medio ambiente corrosivo. Esto se debe principalmente a la relación entre el área del ánodo y del cátodo. Si la relación del área del ánodo es muy grande en relación al área del cátodo, se presentará un ataque corrosivo rápidamente, por lo contrario si la relación del área del ánodo es pequeña respecto al área del cátodo, el ataque corrosivo se presentara de forma lenta. Una de las formas más sencillas de prevenir este tipo de corrosión es utilizando un aislante entre las superficies de los metales que se encuentran en contacto.

c) Corrosión por Picaduras:

Este tipo de corrosión, se encuentra en áreas específicas, esto es, que el ataque se presenta solo en ciertas zonas del material y produce hoyos o picaduras. Una de las principales causas por las que se presenta esta corrosión es que muchos de los materiales no son homogéneos en toda su superficie, lo que causa que ciertas zonas estén propensas a ser atacadas. Este tipo de corrosión es difícil de detectar, ya que en muchas ocasiones las picaduras que presenta el material son muy pequeñas lo que ocasiona que el problema tienda a agrandarse en la mayoría de los casos. Para prevenir este tipo de corrosión se recomienda usar recubrimientos además de utilizar materiales más resistentes a la corrosión.

d) Corrosión por Hendiduras:

La corrosión por hendiduras es un tipo de corrosión electroquímica localizada que ocurre en aquellos espacios (hendiduras) que se forman al unir dos materiales, de igual forma se presentan en lugares donde se estanque algún tipo de solución o líquido. Un claro ejemplo de este tipo de corrosión se observa al unir dos placas de diferente material por medio de tornillos, el ataque surgirá efecto en el espacio que quede entre el tornillo y la placa y en aquellos lugares en donde las dos placas no estén en total contacto una con otra. Para prevenir este tipo de corrosión se recomienda: Usar soldadura en lugar de atornillar y eliminar el estancamiento de cualquier tipo de sustancia.

e) Corrosión por Esfuerzo:

Este tipo de corrosión se presenta cuando el material está sometido a cierto esfuerzo en un ambiente corrosivo, lo que ocasiona que el material se rompa o se fracture. Una vez que aparece este tipo de corrosión las únicas formas de prevenirla es degradando los esfuerzos sobre el material, controlando las condiciones del ambiente o aplicar una protección catódica.

f) Corrosión por Erosión:

Ésta se puede definir como la aceleración que presenta el proceso de corrosión en un material debido a una sustancia corrosiva en movimiento sobre el material. La corrosión por erosión se puede detectar debido a deformaciones sobre la superficie del material que está en contacto con el fluido corrosivo en movimiento, tales como picaduras, hoyos, abultamientos, las cuales ocurren generalmente en la dirección a la que fluye la sustancia corrosiva.

g) Corrosión por Ataque Selectivo:

Este tipo de corrosión tiene como principal característica, que solo uno de los elementos que forman la aleación es atacado preferencialmente. Algunas de las características con las que se pueden observar este tipo de corrosión son: Cambio de color de la aleación, se presenta porosidad y, en algunas ocasiones, se empieza a picar. La protección catódica se recomienda para prevenir la corrosión por ataque selectivo.

Como se puede observar, la resistencia a la corrosión es una de las características más importantes con las que debe contar un material. Cuando este tipo de material es utilizado como biomaterial, es aun más grande la importancia que tiene esta característica, ya que se podrían generar grandes daños si el elemento sufriera de algún tipo de corrosión dentro del cuerpo humano.

1.2 CONCEPTO DE RECUBRIMIENTO [2]

Una de las muchas estrategias que existen para combatir la corrosión es el uso de recubrimientos. Un recubrimiento consiste en la aplicación de un material en estado líquido, sólido o gaseoso sobre una superficie u objeto que generalmente se denomina sustrato, sin que el primero llegue a difundirse sobre el material base. Dicho recubrimiento se aplica directamente o por transferencia a una o varias capas superficiales con el fin de obtener ciertas cualidades en el material de propiedades específicas y funcionales pero sin la transformación del sustrato, que en el caso del acero pueden ser la misma resistencia a la corrosión, al desgaste, a altas temperaturas, etc.

1.2.1 RECUBRIMIENTOS EN LA VIDA COTIDIANA [2]

La amplia gama de productos de acero con recubrimiento metálico forma parte íntegra de nuestra vida cotidiana: se utilizan en aplicaciones del hogar, trabajo e industria entre otros. Además, responden a necesidades en materia de solidez, durabilidad y estética. El acero con recubrimiento metálico registra un crecimiento considerable y constante. Se utiliza en aplicaciones cada vez más diversas, gracias a las excepcionales ventajas económicas y tecnológicas que ofrece.

En la actualidad el gran número de aplicaciones en todos los ámbitos ha venido creando una gran demanda de nuevos tipos de recubrimientos metálicos para poder satisfacer las necesidades de la industria en general, destacando algunos métodos realmente efectivos como lo son la proyección térmica, los recubrimientos electrolíticos, los cuales proveen protección contra daños ocasionados ya sea por la misma aplicación de la pieza en cuestión o simplemente por el entorno de trabajo en la que se encuentra.

En forma general se generan recubrimientos para satisfacer las siguientes necesidades:

- **Incrementar la vida útil de un componente.** La vida de un componente se puede alargar aumentando su resistencia frente a factores externos inherentes a su aplicación. Estos factores son, entre otros: a) el desgaste de material debido a la abrasión resultante de la fricción entre dos superficies en movimiento relativo o a la erosión por impacto con partículas; b) el ataque químico que puede ocurrir a cualquier temperatura y puede provenir de medios gaseosos y líquidos (acuoso o fundido); y c) las altas temperaturas, ya que ciertos recubrimientos se comportan como aislantes térmicos, protegiendo a componentes que, de no ser así, no podrían soportar las altas temperaturas requeridas por la aplicación correspondiente.
- **Cambiar el aspecto de un componente (estética).** Un gran número de recubrimientos tiene colores atractivos y suelen emplearse sobre vidrios arquitectónicos y en joyería para reemplazar a los metales preciosos como el oro.
- **Modificar las propiedades ópticas de un componente.** Ciertos recubrimientos pueden ser empleados como filtros contra radiación indeseada, como por ejemplo para gafas, cabinas de pilotos en aeronaves, etc. Por otra parte, hay ciertos materiales (en capa) que por sus emisividades y reflectividades pueden emplearse para control térmico, por ejemplo, en satélites.
- **Actuar como barrera frente al paso de especies indeseadas.** En el empaquetado de alimentos se emplean capas de ciertos materiales para impedir el paso del oxígeno y la humedad que conducirían a una degradación más rápida de estos últimos. Otra función es la de actuar como barreras de difusión impidiendo o retardando el paso de especies entre un recubrimiento y el sustrato.
- **Estimular procesos deseados.** Dos ejemplos típicos de esta aplicación son, por una parte, los recubrimientos de hidroxiapatita (fosfato de calcio) sobre implantes óseos para acelerar la regeneración del tejido óseo en implantes dentales, de cadera, rodilla, etc., y, por otra parte, los recubrimientos de TiO_2 sobre techados como catalizadores para la descomposición de compuestos orgánicos contaminantes presentes en la atmósfera mediante radiación ultravioleta.

1.2.2 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS [2]

Las diversas tecnologías ahora disponibles para conseguir las modificaciones superficiales no sólo incluyen técnicas que depositan un nuevo material sobre la superficie de un metal. Otras vías muy importantes también son las que realizan una conversión de material de la superficie de un

sustrato, como lo hace el anodizado que convierte aluminio de una aleación de esta familia en una capa protectora de óxido de aluminio; y las que emplean algún tipo de energía para lograr modificar la estructura y el estado del material que se encuentra en la superficie de un sustrato para, en algunos casos, aumentar la dureza y resistencia al desgaste a través, por ejemplo, del aprovechamiento de una transformación de fase. Una muestra de ello es el temple superficial de un acero.

Las modificaciones superficiales que conlleva el estudio de los recubrimientos se pueden clasificar de la siguiente forma según la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 Principales procesos de deposición de recubrimientos [2]

VÍA	PROCESO	MATERIAL DEPOSITADO
Acuosa	Electrodeposición <i>Electroless</i>	Ni, Cu, Cr, Cd, Zn, Ag, Pt, Aleaciones Ni (Ni-P, Ni-B)
Inmersión en metal fundido	Galvanizado <i>Hot Dip</i>	Zn, Zn-Al Sn, Al, Pb-Sn
Gaseosa	PVD, CVD	Óxidos, nitruros, carburos, metales
Sólida	Proyección Térmica (llama, arco, plasma, alta velocidad y detonación) Laser Soldadura	Metales, Cerámicos, Refractarios, Polímeros, Materiales compuestos
Suspensiones	Rociado Inmersión Electroless Brocha	Materiales compuestos

1.2.3 RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR ELECTRODEPOSICIÓN [2]

La electrodeposición consiste en un proceso electroquímico en el cual se hace pasar corriente eléctrica entre dos electrodos a través de un electrolito que contiene cationes del metal o metales a depositar y la pieza a recubrir se comporta como cátodo. Un buen ejemplo es el caso del acero electrocincado, éste se obtiene a través de un proceso de electrodeposición, también denominado electrogalvanizado. Este proceso permite aplicar un recubrimiento de elevada pureza con un espesor extremadamente regular, compuesto por una yuxtaposición de cristales de pequeño

tamaño, con un gran poder de recubrimiento, no arborescentes. Esto confiere al acero electrocincado una adecuada soldabilidad. El electrocincado permite obtener una elevada pureza química así como un excelente control del espesor del recubrimiento en todas las direcciones. Gracias al comportamiento de sacrificio del zinc, la protección contra la corrosión persiste, incluso si se daña el recubrimiento. Se trata de protección catódica. Además, la homogeneidad de este recubrimiento tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la corrosión (obsérvese en la tabla 1.1 la gama de materiales metálicos que pueden ser aplicados por este proceso).

En la industria siderúrgica, este recubrimiento se hace a través de complicados procesos que confieren al material una máxima uniformidad (véase figura 1.1).



Figura 1.1 Proceso por electrodeposición [2]

1.2.4 RECUBRIMIENTOS POR INMERSIÓN EN METAL FUNDIDO [2 y 3]

La inmersión en metal fundido o *hot dip* consiste, como su nombre lo indica, en la inmersión de la pieza a recubrir en el metal o aleación fundida. Se emplea para depositar zinc (galvanizado) o ZnAl, Al, AlSi, etc. Estos recubrimientos se emplean principalmente para la protección contra la corrosión medioambiental como se puede mostrar en la figura 1.2.

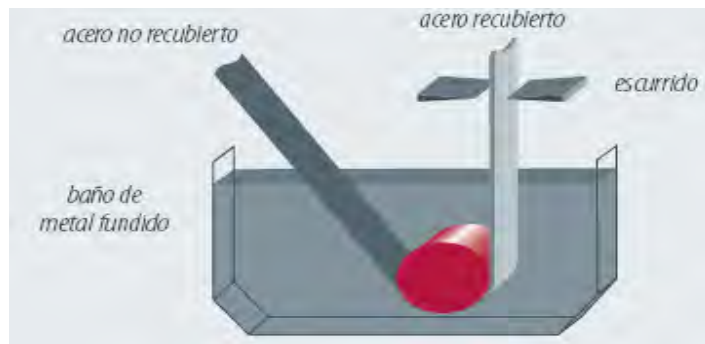


Figura 1.2. Proceso de recubrimiento por inmersión en metal fundido [2]

El acero galvanizado por inmersión en caliente está constituido por un sustrato de acero y un recubrimiento metálico de zinc aplicado de forma continua a través de un proceso de galvanizado por inmersión en un baño rico en zinc fundido. Los productos galvanizados por inmersión en caliente ofrecen una buena resistencia a la corrosión gracias a la protección catódica del zinc, así como buenas propiedades de conformación además el recubrimiento presenta un aspecto brillante, como se puede observar en la figura 1.3.



Figura 1.3. Proceso de galvanizado en caliente para grandes perfiles estructurales [3]

1.2.5 RECUBRIMIENTOS APLICADO POR PVD Y CDV [3]

PVD y CVD son términos ingleses que vienen de *Physical* y *Chemical Vapour Deposition*, respectivamente, y que se refieren a la deposición, a partir de la fase gaseosa, de algún material mediante procesos físicos o químicos, esencialmente. La técnica PVD implica la evaporación, por algún medio físico, del material a recubrir en atmósfera reducida inerte para depositar el mismo material, o reactiva (por ejemplo N_2 , O_2 , etc.) para depositar un compuesto del material evaporado (nitruro, óxido, etc.). Un ejemplo típico es la producción de TiN para reducir el desgaste de las herramientas de corte y conformado.

La técnica CVD, por su parte, consiste bien en la descomposición térmica de una especie gaseosa o bien en la reacción de dos especies, en ambos casos, sobre la superficie de la pieza a recubrir, resultando en un depósito sólido y en compuestos volátiles. La deposición de aluminio por CVD ($\text{AlCl}_3 + \text{H}_2$) sobre componentes de turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica se emplea como protección contra la oxidación y la corrosión a alta temperatura. La figura 1.4 muestra una turbina de gas para la generación eléctrica. Los álabes de esta clase de motores están recubiertos por medio de CVD con AlCl_3 para una mayor resistencia a la oxidación y corrosión a altas temperaturas.

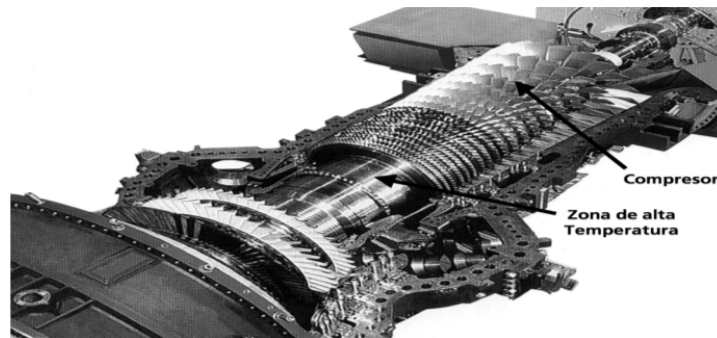


Figura 1.4 Turbina de gas [3]

1.2.6 RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR SUSPENSIÓN (PINTURAS) [3]

La aplicación de pinturas es una de las técnicas de deposición de recubrimientos más antiguas. No sólo tienen una función estética sino también protectora (principalmente contra la corrosión), militar (camuflaje), anti-incrustante en la industria náutica (frente a la fijación de crustáceos y algas en los cascos de barcos), etc. Las pinturas son suspensiones de pigmentos orgánicos o inorgánicos en aglutinantes y solventes que se aplican mediante rociado, brocha, electro-pintado, etc. Un caso particular de las pinturas son aquellas en las que el pigmento está constituido por partículas metálicas y que se conocen como *slurries*. Se emplean en la industria aeronáutica y química para protección contra la oxidación y corrosión medioambiental y alta temperatura.

1.2.7 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS APLICADOS SIN ELECTRICIDAD (ELECTROLESS) [4]

La deposición sin corriente eléctrica (*electroless*) es también un proceso electroquímico pero que no requiere electrodos ya que la superficie de las piezas a recubrir se activa para que catalice la deposición de un metal mediante una reacción electroquímica.

La deposición, sin corriente eléctrica, de los metales y aleaciones tiene una importancia práctica significativa en la tecnología moderna, especialmente en la producción de nuevos materiales para aplicaciones en electrónica, el desgaste y materiales resistentes a la corrosión, dispositivos médicos, tecnologías de baterías, etc. Esto complementa el proceso y en algunos casos reemplaza la electrodeposición por varias razones prácticas. Las soluciones para la deposición sin corriente eléctrica tienen un excelente poder de penetración y permiten revestir sobre artículos de formas muy complejas, y forrar a través de agujeros.

Al parecer todos los metales electroquímicamente depositables desde soluciones acuosas también pueden ser depositados sin corriente eléctrica bajo condiciones apropiadas (composición del baño, el pH, temperatura, y la correspondiente superficie catalítica), utilizando adecuados agentes de reducción.

Su característica más remarcable está basada principalmente en el hecho de que proporciona una protección contra la corrosión exactamente igual en todas las zonas de la pieza. Se diferencia del recubrimiento electrolítico en que el segundo deposita espesores muy diferentes de un punto a otro de la pieza, empezando la corrosión en éstas zonas dónde los depósitos son de menor espesor.

1.3 HISTORIA Y FUNDAMENTO DEL RECUBRIMIENTO POR NIQUELADO QUÍMICO [4]

La primera descripción científica de los procesos de deposición sin corriente eléctrica por Von Liebig, en 1835 estaba relacionada con la reducción de sales de Ag(I) por Ag metálica con aldehídos. Más tarde, en 1844, Wurtz señaló que los iones Ni_2^+ pueden ser reducidos por iones de hipofosfito. Sin embargo, obtuvo sólo un polvo negro. Este descubrimiento puede ser considerado como el comienzo del desarrollo del proceso de deposición sin corriente eléctrica

A pesar de su repentino inicio, el proceso de desarrollo en este campo sigue siendo lento hasta 1946, cuando Brenner y Riddell describen las condiciones adecuadas para la deposición sin corriente eléctrica de películas suaves de níquel de una solución acuosa conteniendo níquel e iones de hipofosfito.

El fundamento del proceso es el de conseguir la reducción química de iones de níquel que se encuentran en solución en un baño acuoso, sobre la superficie de un material que se intenta recubrir, sin el uso de una corriente eléctrica lográndolo a través de la acción de una sustancia reductora, (la más común de ellas es el hipofosfito de sodio). A partir de esta idea inicial, se han planteado una serie de variantes. Así, existen baños industriales de pH ácido (usualmente de 4 a 5) y baños de pH alcalino (que son los menos). Lo más común también es que se empleen temperaturas entre 80 y 95°C, aunque existen baños mediante los cuales se puede niquelar a temperaturas más bajas. Asimismo ha sido posible, a lo largo de todos estos años, generar

tecnologías de preparación que han permitido obtener capas sobre materiales metálicos, cerámicos, polímeros e inclusive materiales compuestos. Una variante que ya se aplica desde hace algunos años, aunque en menor escala que el empleo de hipofosfito de sodio, es el uso de compuestos de Boro como sustancias reductoras e incluso algunos otros tipos de medios.

Las principales características que han hecho atractivos este tipo de revestimientos, constituidos principalmente de aleaciones Ni-P o Ni-B, son:

1. Su capacidad de recubrir, con espesores homogéneos, superficies de geometrías muy diversas y complejas y prácticamente libres de porosidad.
2. Su excelente resistencia a la corrosión, especialmente cuando la capa es de condición amorfa, característica asociada fundamentalmente al pH de la solución.
3. La posibilidad, previo tratamiento apropiado, de recubrir toda una variedad de materiales.
4. La opción de poder tratar térmicamente los depósitos a fin de modificar la microestructura (básicamente cristalizar y provocar transformaciones de fase) y conseguir incrementos importantes de la dureza y la resistencia al desgaste.
5. La posibilidad de sustituir otros tipos de revestimientos que, en virtud de sus limitaciones de tipo ambiental, (como el cromado electrolítico o el cromado duro) se han venido sustituyendo

1.3.1 CONCEPTO DE NIQUELADO ELECTROLÍTICO [5]

El niquelado es un recubrimiento metálico de níquel 90% y fósforo 10% aproximadamente, realizado mediante baño electrolítico o químico, que se da a los metales; aluminios, aceros aleados, cobre, bronce y aleaciones especiales, para aumentar su resistencia a la oxidación, la corrosión (no es poroso), el desgaste y mejorar su aspecto.

Se aplica por vía química por lo que una de sus principales características es la uniformidad de la aleación manteniendo las tolerancias en todas las zonas tratadas.

1.3.2 TIPOS DE NIQUELADO [5]

Hay varios tipos de niquelado:

- Niquelado mate,
- Niquelado brillante
- Niquelado químico.

A continuación se describen cada uno.

1.3.3 EL NIQUELADO MATE [5]

Se realiza para dar capas gruesas de níquel sobre hierro, cobre, latón y otros metales (el aluminio es un caso aparte) es un baño muy concentrado que permite trabajar con corrientes de 8 - 20 amperios por decímetro cuadrado, con el cual se consiguen gruesas capas de níquel en tiempos razonables.

Los componentes que se utilizan en el niquelado electrolítico son: sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico.

1.3.4 EL NIQUELADO BRILLANTE [5]

Se realiza con un baño de composición idéntica al anterior al que se le añade un abrillantador que puede ser sacarina, por ejemplo. Para obtener la calidad espejo la placa base tiene que estar pulida con esa calidad. La temperatura óptima de trabajo está entre 40 y 50 °C, pero se puede trabajar bien a la temperatura ambiente.

En los baños de niquelado electrolítico se emplea un ánodo de níquel que se va disolviendo conforme se va depositando níquel en el cátodo. Por esto la concentración de sales en el baño en teoría no debe variar y esos baños pueden estar mucho tiempo en activo sin necesidad de añadirles sales.

1.3.5 EL NIQUELADO QUÍMICO [5]

El Niquelado químico es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación de Níquel-Fósforo sin ninguna fuente exterior de corriente, sobre un amplio espectro de materiales como por ejemplo: aluminio, acero inoxidable, aleaciones de aceros al carbono, cobre, latón, etc... El recubrimiento obtenido no es poroso y aumenta la dureza de material base. Las características del depósito variarán dependiendo del porcentaje en fósforo.

Hay varios tipos de níquel químico según su porcentaje de fósforo, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- **Bajo contenido en Fosforo**, es un recubrimiento con un bajo contenido de fosforo de 2-4 %.
- **Medio contenido en fósforo**, es un recubrimiento para aleaciones no férricas con un contenido de fósforo de 6- 8%, presenta una elevada dureza hasta 1000 HV, una resistencia a la corrosión de media a buena y una gran resistencia al desgaste y a la abrasión.

- **Alto contenido en fósforo:** es un recubrimiento con un contenido de fósforo de 10-14 %. Son los que más se utilizan, puesto que su principal propiedad es la elevada resistencia a la corrosión, al desgaste, a la abrasión y elevada dureza de 500-600 HV. La densidad disminuye así como la susceptibilidad magnética. Estos resultados se pueden mejorar con la aplicación de post-tratamientos.

Todos estos depósitos, son obtenidos por inmersión de la pieza a tratar en un baño donde no existe aporte de corriente, basándose en la reducción, en fase acuosa, de una sal de níquel mediante un hipofosfito alcalino. Dicha reducción requiere, en medio ácido, la presencia de un catalizador que inicialmente es el metal a recubrir y después el níquel depositado.

Los depósitos que se obtienen son totalmente uniformes en espesor, permitiendo de esta forma el tratamiento de piezas de cualquier dimensión de formas y complejas y de tolerancias muy severas.

El níquelado químico de los aceros al carbono de baja aleación y de las aleaciones de cobre, y de titanio se efectúa directamente sobre el metal base, sin ningún recubrimiento intermedio. Sobre las aleaciones de aluminio y las de magnesio hay que depositar primero una película de zinc y a continuación un ligero recubrimiento de níquel químico alcalino

1.4 PORQUÉ UTILIZAR EL NÍQUEL QUÍMICO [6]

La utilización del níquel químico conlleva las siguientes ventajas:

a) Un espesor uniforme.

Deposita uniformemente cualquiera que sea el perfil o la complejidad de las piezas a tratar: taladros, hilos, partes internas de piezas, canales, conos, rebordes, etc.

b) Protección anticorrosiva

Proporciona una protección contra la corrosión exactamente igual en todas las zonas de la pieza. Se diferencia del recubrimiento electrolítico en que éste deposita espesores muy diferentes de un punto a otro de la pieza, empezando la corrosión en estas zonas donde los depósitos son más débiles.

c) Resistencia al desgaste y a la abrasión

Los sistemas químicos de níquelado proporcionan características ideales de resistencia al desgaste para aplicaciones de automoción como frenos, sistemas de combustible y componentes de dirección. El níquelado químico también encuentra buenas oportunidades de aplicación en otras áreas como sistemas de suministro de aceites técnicos pesados y gas y componentes electrónicos

como teléfonos móviles. Estos procesos ofrecen un alto grado de flexibilidad para obtener el grado de dureza preciso y la lubricación correspondiente para reducir el desgaste de las piezas.

La influencia de los tratamientos térmicos se debe a que la deposición del níquel químico es una aleación, por lo que su estructura cambia en presencia de la temperatura.

Los depósitos de níquel químico pueden aplicarse sobre la mayoría de metales: cómo fundiciones, aceros al carbono y aleados, aceros inoxidables, aluminio, cobre, cobalto, monel, níquel y aleados, oro, plata, uranio, etc, incluso ciertas materias plásticas termoestables como la baquelita, melamina, cerámica, vidrio, siempre y cuando se aplique sobre su superficie una adecuada preparación.

No pueden recubrirse directamente el zinc, cadmio, plomo, bismuto, antimonio y estaño porque estos metales impiden el depósito de níquel por lo que se recubren con otro metal (ej.: cobre electrolítico) para su posterior niquelado. El níquel químico compite con el cromo duro en que no es necesario su posterior rectificado, pero podemos asociarlo utilizándolo como bajo-capa, o sea, dando una primera capa de níquel y seguidamente otra de cromo; el conjunto gana entonces en regularidad de espesor y conserva las excepcionales cualidades superficiales del cromo duro.

1.4.1 COMPONENTES DE LOS BAÑOS DE NÍQUEL SIN ELECTRICIDAD [7]

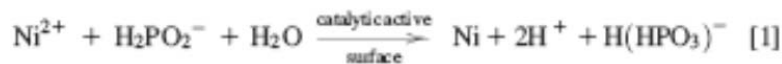
El niquelado sin corriente eléctrica se realiza mediante la inmersión de objetos con una capa catalítica en una solución que contiene iones de níquel y un reductor adecuado, que puede incluir hipofosfito, boro-hidruro, etc., a temperaturas superiores a 90 °C.

1.4.2 BAÑOS ÁCIDOS DE NI-P SIN CORRIENTE ELÉCTRICA [7].

Las soluciones ácidas son las más populares y bien investigadas. La composición química de las soluciones para el revestimiento de Ni tienen ciertas ventajas sobre las soluciones alcalinas. La velocidad de deposición es tan alta como 20 a 25 $\mu\text{m} / \text{h}$. La composición es más estable ya que no hay pérdida del complejante por evaporación. Los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones ácido son de mejor calidad.

Las propiedades de la aleación Ni-P sin corriente eléctrica, puede ser controladas fácilmente por medio de la cantidad de fósforo en el depósito. Por lo tanto, las soluciones en general se prefieren en muchas aplicaciones.

Las reacciones que se producen al depositar Ni sin corriente eléctrica con iones de hipofosfito como agente reductor pueden ser representadas como:



Así pues, la reacción avanza debido a los siguientes factores:

- Reducción de la concentración de iones de níquel,
- La conversión de hipofosfito a fosfato,
- Aumento de la concentración de iones de hidrógeno, y
- Adsorción de gas hidrógeno en el depósito.

Los amino-boranos también se utilizan como agentes reductores en lugar de hipofosfito en la deposición de níquel sin corriente eléctrica a partir de soluciones ácidas. Los depósitos obtenidos a partir de estas soluciones contienen boro, lo que aumenta la dureza del recubrimiento.

1.4.3 BAÑOS DE NI-P EN SOLUCIÓN ALCALINA SIN CORRIENTE ELÉCTRICA [7].

Las principales desventajas de las soluciones alcalinas son su elevada inestabilidad a temperaturas superiores a 90 °C y la pérdida de amoníaco, que se añade para elevar el pH del baño a esta temperatura. La reducción de níquel en soluciones alcalinas sigue el mismo patrón que en soluciones ácidas.

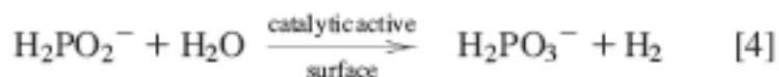
Otra diferencia de las soluciones ácidas es que la velocidad de la deposición de níquel incrementa con las concentraciones de hipofosfito. Sin embargo, concentraciones muy altas de hipofosfito hacen el baño inestable debido a la deposición homogénea en la mayor parte.

La temperatura influye en la velocidad de deposición de níquel del mismo modo que en soluciones ácidas. Sin embargo, las temperaturas por encima de 90 °C hacen que el control del pH sea muy difícil.

Boro-hidruro también es utilizado como agente reductor en baños alcalinos de recubrimiento de níquel sin corriente eléctrica. También son operados a bajas temperaturas, es decir, de 20 °C a 97 °C, la velocidad de deposición es menor a bajas temperaturas.

1.4.4 MECANISMO DE DEPOSICIÓN DE NÍQUEL SIN CORRIENTE ELÉCTRICA DE VARIOS AGENTES DE REDUCCIÓN [7].

La deposición de metales por el ion hipofosfito puede ser representado de forma simplificada mediante las siguientes ecuaciones. Todas estas reacciones tienen lugar en las superficies de actividad catalítica con el aporte de energía externa, ejemplo, a temperaturas altas ($60\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 95\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además de níquel metálico, M, algún hidrógeno molecular se forma también. Entonces, esta parte de hipofosfito se descompone con evolución de hidrógeno.

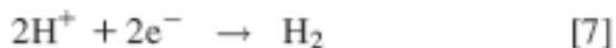


El mecanismo de reducción de iones metálicos por hipofosfito ha sido objeto de revisión constante en los últimos años. Un mecanismo electroquímico ha sido propuesta en la que se supone que de iones hipofosfito es catalíticamente oxidado y el níquel y los iones de hidrógeno se reduce en la superficie catalítica.

Reacción anódica:



Reacciones catódicas:



1.4.5 RAZONES PARA LA DESCOMPOSICIÓN ESPONTÁNEA DE BAÑOS DE NÍQUEL SIN CORRIENTE ELÉCTRICA [7].

- Sobrecalentamiento local.

- La rápida adición de hipofosfito de sodio.
- Alta concentración de fosfito.
- Rápida adición de un álcali.
- Depósitos excesivos de níquel en las paredes del tanque o sobre las bobinas de calentamiento.
- pH alto durante la preparación de baño, causando la precipitación de compuestos de níquel.
- Eliminación incompleta de paladio después del uso de la activación de paladio.
- Inestabilidad de los baños frescos.
- Bajas cargas de baño.
- Sobre uso de baños, que conduce a la precipitación de los fosfatos.

1.4.6 NIQUELADO QUÍMICO COMPUESTO [8]

El niquelado químico compuesto ha sido uno de los métodos más empleados en la protección de superficies metálicas. Este tipo de niquelado es un recubrimiento con adición de algún material sólido que se codeposita con el recubrimiento Ni-P y varía en función de las características que se deseen para el recubrimiento final (Resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, dureza, rugosidad, etc.)

Las partículas sólidas que se codepositan, tienden a sedimentar por efectos de la gravedad; para evitar esto se utilizan métodos diversos como pueden ser:

- La agitación y suspensión de partículas por aire o ultrasonido y
- La circulación o reflujo del baño, entre otras.

Por otra parte, debido a la incorporación de partículas duras, la rugosidad de la superficie se incrementa ya que debido a su tamaño sobresalen de la superficie. Por ello, el acabado final del sustrato, el tamaño de las partículas, su distribución, porcentaje en masa del depósito y espesor del recubrimiento, son variables que se deben de controlar durante el proceso de codepositación.

En los niquelados químicos compuestos la resistencia al desgaste es un factor que depende a su vez de la dureza y tamaños de las partículas que se incorporan, de la matriz y fracción de la fase dispersada, la lubricación y el acabado superficial. Por ejemplo, a mayor tamaño de partícula codepositada, disminuye el desgaste de los recubrimientos.

Algunos recubrimientos de niquelado químico compuesto han sido reportados, por ejemplo, con teflón entre 20-25% en volumen, para piezas sometidas a altas fricciones por deslizamiento, con partículas ultra finas de diamante, que aportan una dureza excepcional al material, alta resistencia a: la abrasión, al impacto y al desgaste. Otro tipo de recubrimiento de niquelado químico compuesto es con nitruro de boro, con estos se obtienen, sin reducir la dureza, bajos coeficientes de fricción, los contenidos de nitruro de boro varían entre 6 y 8% en peso.

1.5 PROPIEDADES DEL DEPÓSITO DE NÍQUEL QUÍMICO [7]

A) COMPOSICIÓN:

- Níquel 90 a 92%
- Fósforo 8 a 10%
- Carbono 0,04%
- Oxígeno 0,0023%
- Nitrógeno 0,0047%
- Hidrógeno 0,0016%

En la actualidad, el proceso de niquelado químico ha evolucionado sensiblemente consiguiendo depósitos de altas prestaciones que se pueden acoplar a la necesidad de cada pieza.

B) PROPIEDADES FÍSICAS

Los depósitos de níquel químico son de una gran resistencia y la ductilidad es limitada. El límite elástico a la atracción excede los 70 Kg y la ductilidad de los depósitos es de 4– 6 %, como se puede observar en la tabla 1.2

Aunque esto es menor que las mayorías de los metales de ingeniería, es suficiente para casi todas sus aplicaciones. Las capas de níquel químico pueden ser plegadas completamente sin rupturas, pudiendo ser usadas en el campo de las deformaciones mecánicas. Sin embargo, no deberá ser usado con este fin siendo las deformaciones severas causantes de la ruptura del depósito, siendo expuestas a la corrosión y a la abrasión.

Las propiedades físicas del níquel químico, son similares a las del acero inoxidable austénico:

- Su resistencia eléctrica es de aproximadamente 60 a 75 micro-ohms/cm, siendo mas elevada que la de conductores convencionales tales como el cobre.
- Su conductividad térmica es aproximadamente igual a 0,01 cal/cm.s.°C.

- Los tratamientos térmicos precipitan el fósforo de la aleación aumentando la conductividad térmica y eléctrica.
- Rugosidad Superficial: El níquel químico “copia” exactamente el material base. Teniendo en cuenta este detalle, podemos decir que hasta 15 micras, la rugosidad superficial del níquel químico será la misma que la del material base. A partir de 15 micras, el depósito tendrá una rugosidad superficial mínima.

Tabla 1.2 Propiedades Físicas [7]

PROPIEDAD FÍSICA		VALOR
Punto de fusión		890 °C (Ni puro =1.445 °C)
Peso específico		7,92 gr/cm ³ (Ni puro=8,9 gr/cm ³)
Resistividad eléctrica		60 micro-ohms/cm ² /cm a 15°C
Conductividad térmica		Débilmente ferromagnético (4%), los depósitos superiores al 8% en fósforo son amagnéticos, se transforman en magnéticos después de un tratamiento a 200°C durante 6 horas.
Módulo de elasticidad		2,00-0,10 X 10 ⁴ kg/mm ²
Ductilidad		La elongación máxima de un recubrimiento de 7-10% en fósforo y de 25 micras de espesor es del 2,2% sin agrietarse, y después de un T.T. puede alcanzar el 6%.
Adherencia	Aceros al carbón	40.000 - 60.000 psi
	Aluminio	15.000 - 35.000 psi

C) DUREZA

Una de las más importantes propiedades para la mayoría de las aplicaciones industriales es la dureza. La dureza del Níquel tal y como sale del baño es 480 a 550 Vickers =49 Rockwell C=470 Brinell HB. Esta dureza se puede elevar mediante un tratamiento térmico a 290°C durante 10 horas hasta los 1,100 Vickers = 67-69 Rockwell C, para depósitos a partir del 10% en fósforo como se puede observar en la figura 1.5.

Para piezas niqueladas que trabajan en movimiento, rozamiento, etc., se recomienda en general como temperatura límite los 200°C. En piezas estáticas, de 300 a 350°C.

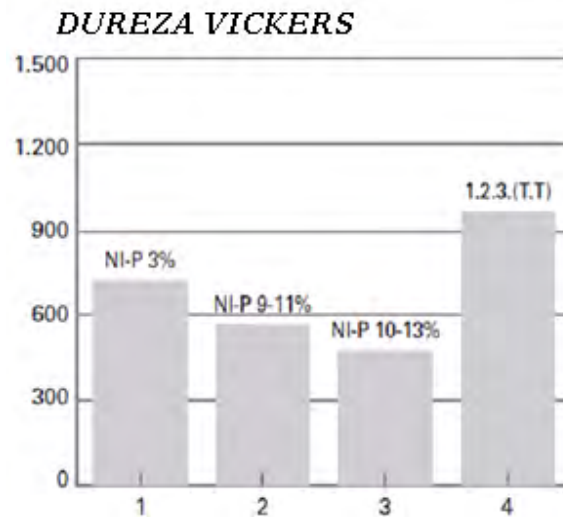


Figura 1.5. La dureza vickers en función de recubrimientos químicos de níquel [7].

En comparación con los materiales de construcción usuales, la dureza del Ni-P en estado de deposición es relativamente elevada. De todos modos, esta dureza puede aumentar mediante tratamiento térmico.

D) ADHERENCIA

Los depósitos de níquel químico se adhieren perfectamente a los sustratos siempre y cuando las superficies estén previa y correctamente preparadas. En muchos casos, un tratamiento térmico mejora la adherencia. La temperatura y duración del tratamiento depende del objeto buscado como se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Parámetros para mejorar la Adherencia [7]

**TEMPERATURAS Y DURACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS
TÉRMICOS PARA DEPÓSITOS QUÍMICOS DE NÍQUEL
(recomendado después de la norma NF A 91-105)**

EFFECTO BUSCADO	TEMP. ° C	DURACION HORAS
Mejora de adherencia sobre aleaciones ligeras	150	1
Mejora de adherencia sobre aceros aleados	200	1
Deshidrogenado	200	4
Dureza máxima	290	10
Mejora de adherencia sobre aleaciones de Titanio	400	1
Máxima resistencia al desgaste y a la corrosión	650	2

Los recocidos por encima de 300°C, deben ser efectuados en vacío. Las manchas ligeras que pueden aparecer sobre las piezas, después del tratamiento térmico, no pueden ser consideradas como causa de rechazo.

Esta resistencia alcanza su valor máximo después de un tratamiento térmico a 650 °C, lo que corresponde solamente a una dureza de 600 Vickers.

E) RESISTENCIA A LA ABRASIÓN

La gran dureza del recubrimiento se traduce, en general, en una buena resistencia al desgaste, máximo si la pieza está lubricada y la temperatura superficial de las zonas en contacto no es superior a los 200°C. El comportamiento frente al desgaste depende fundamentalmente del contenido en fósforo de la aleación depositada, como se muestra en la figura 1.6.

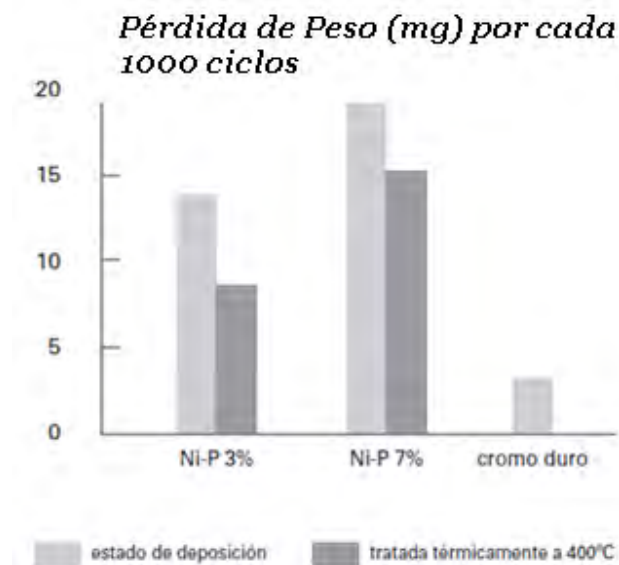


Figura 1.6 Comportamiento del Desgaste [7]

La resistencia al desgaste se puede determinar mediante el aparato TABER-ABRASER (cilindro de rozamiento CS 10, carga 9,8 N, 1.000 revoluciones).

Espesor de capa exigido, según resistencia al desgaste:

- Ligera resistencia al desgaste > 10 micras
- Resistencia media al desgaste > 25 micras
- Alta resistencia al desgaste > 50 micras

F) UNIFORMIDAD Y HOMOGENEIDAD DE LA CAPA

Con tal que la solución del baño pueda circular libremente, y alcanzar toda la superficie de la pieza, la deposición de la capa será perfectamente uniforme independientemente del contorno de la pieza. En los casos más desfavorables, las variaciones de espesor se encuentran en el intervalo de $\pm 10\%$, lo que implica en la mayoría de las ocasiones, que si la pieza está rectificada, después de niquelada, no precisará de un rectificado posterior.

Estas propiedades son muy de tener en cuenta en aquellas piezas que por complejidad no son factibles de proceder a su rectificado.

G) POROSIDAD

Debido a su estructura amorfa, el recubrimiento de níquel aplicado químicamente carece prácticamente de poros, siendo suficiente un depósito de 10 micras sobre una probeta de acero

perfectamente pulida, para que no se manifieste ninguna porosidad. En cuanto a la ausencia de poros en comparación con el espesor de capa, depende fundamentalmente del tipo de baño empleado.

Por otra parte, al ser la porosidad prácticamente nula en el níquel químico, se aporta una protección perfectamente eficaz al metal subyacente que justifica los resultados obtenidos. Según las condiciones a las que se sometan los recubrimientos y la configuración superficial de las piezas se pueden recomendar cuatro espesores de capa mínimos para los cuatro tipos de resistencia a la corrosión siguientes:

- I.- Muy poca resistencia a la corrosión > 2 μ
- II.- Poca resistencia a la corrosión >10 μ
- III.- Resistencia media a la corrosión >25 μ
- IV.- Resistencia elevada a la corrosión >50 μ

En las figuras 1.7 observamos como varía la corrosión, dependiendo el porcentaje de fósforo.

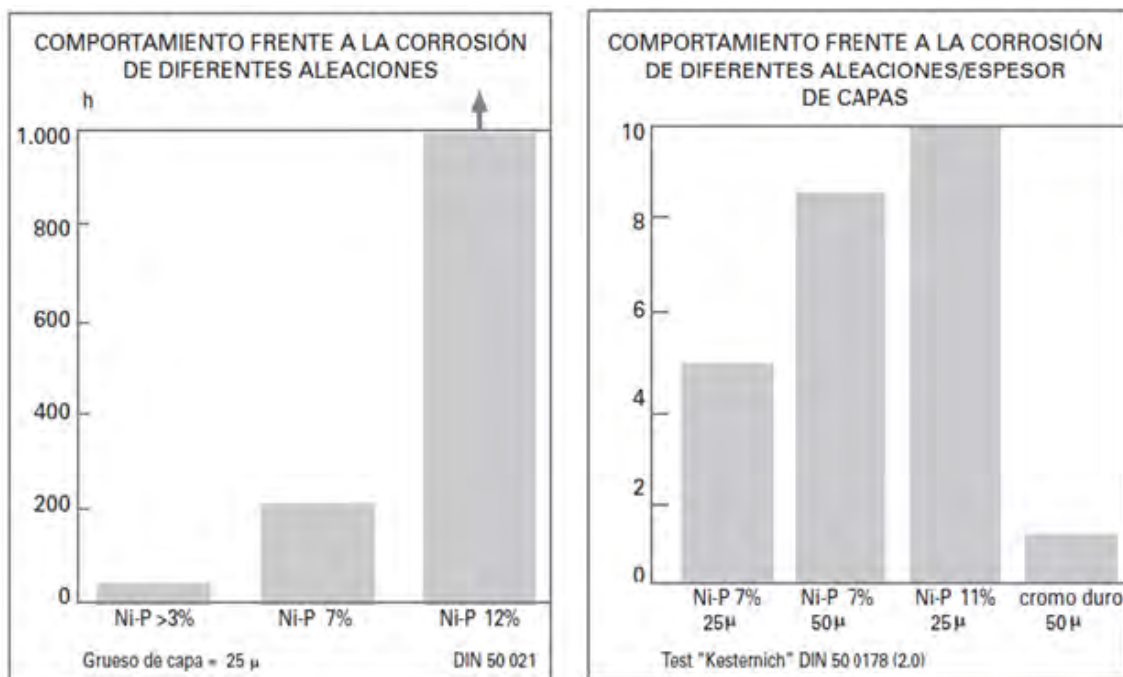


Figura 1.7 variación de la corrosión, dependiendo el porcentaje de fósforo [7]

En la figura 1.8 podemos observar los valores del grado de resistencia a la corrosión exigido y las capas de Ni-P depositadas de forma autocatalítica:

Figura 1.8 valores del grado de resistencia a la corrosión [7].

GRADO DE RESISTENCIA (Esp.)	DIN 50021		DIN 50018	
	S.S	ESS	0.2 S	2.0 S
I 5 μ	12 h	-	-	-
II 10 μ	192 h	96 h	1 R	-
III 25 μ	480 h	240 h	-	2R
IV 50 μ	960 h	480 h	-	4 R

Como puede comprobarse en las tablas anteriores, a más concentración de fósforo en la aleación, mayor resistencia a la corrosión, ahora bien: los tratamientos térmicos efectuados sobre níquel químico, hacen bajar sensiblemente los valores obtenidos.

Como norma, podemos indicar que el níquel químico presenta un magnífico comportamiento frente a los álcalis, buen comportamiento frente a los componentes neutros, orgánicos e inorgánicos no oxidantes y frente a la mayoría de los ácidos orgánicos e inorgánicos diluidos, siempre y cuando el pH sea superior a 5.

1.6 APLICACIONES [7]

El níquel químico se puede aplicar sobre todos los metales tanto ferrosos como no ferrosos, tales como; el aluminio, berilio, cobre y sus aleaciones, aceros al carbono, aceros inoxidables, fundiciones: níquel, titanio y sus aleaciones, etc.....

Las propiedades del níquel permiten aplicarlo en aquellos casos en que el fin del recubrimiento sea realizar una o varias de las misiones siguientes:

1. Resistir a la corrosión
2. Resistir al desgaste
3. Aumentar la dureza
4. Disminuir los coeficientes de fricción
5. Recuperación de las piezas fuera de cotas
6. Permitir o facilitar las soldadura

En consecuencia, las principales ventajas son:

- Aumentar la vida útil de las piezas
- Realizar un ahorro de peso reemplazando un metal de base pesado por otro metal más ligero niquelado (aluminio, titanio, como caso particular de aplicación al material aeronáutico).
- Permitir el uso de materiales más económicos en lugar de materiales caros (acero ordinario tratado al níquel químico en lugar de acero inoxidable).

A continuación se indica una serie de tablas de la 1.4 a la 1.13 de las industrias que han adoptado el niquelado químico, así como algunas aplicaciones. También se indicaran algunos ejemplos, donde se dará razón por los motivos que se considera su necesidad.

Tabla 1.4 Aplicación en la industria aeronáutica [7].

INDUSTRIA DE LA AERONÁUTICA			
PIEZAS	Cercos metálicos de Latón	Canalización de ventilador	Engranajes
	Interiores de reactores	Piezas de máquinas teledirigidas	Cojinetes
	Palas de turbinas	Piezas de equipos hidráulico	Piezas de visores
	Piezas de avión trabajadas en caliente	Piezas de misiles	Estator
	Piezas de motor (Rocket)	Piezas de compresor	Pistones
	Válvulas de Circulación de aire y aceite	Piezas de entrada de aire a reactores	Componentes tren de aterrizaje
CAUSAS	A todas estas piezas el níquel químico les confiere una gran resistencia al desgaste, su depósito se verifica con uniformidad, aumenta la resistencia a la corrosión, hay un reforzamiento de las superficies mal mecanizadas o desgastadas.		

Tabla 1.5 Aplicación en la Industria de la automoción [7].

INDUSTRIA DE LA AUTOMOCIÓN:			
PIEZAS	Disipadores de calor	Componentes de carburador	Árbol de transmisión
	Muelles	Partes de transmisión	Diodos del alternador
	Cilindros	Amortiguadores	Engranajes
	Transmisiones	Discos y cilindros de aluminio	Conducciones diversas
	Inyectores de combustible	Coronas	Rótulas
	Componente bomba inyectora	Poleas	Pistones de freno
	Sincronizadores	Juntas de articulación	
CAUSAS	Aplicando el níquel químico en este campo de la industria, se consigue mejorar la resistencia al desgaste así como a la corrosión. También se mejora su efecto lubricante, se aumenta la resistencia al desgaste, se mantiene una gran uniformidad y no se pierde la soldabilidad.		

Tabla 1.6 Aplicación en la industria minera [7].

INDUSTRIA MINERA:			
PIEZAS	Sistemas hidráulicos	Bielas de mando	Equipos de radar
	Encofradores	Conectores de tubería	Barrenos
	Punzones	Bombas inyectoras	Estuches
CAUSAS	El níquel químico por su alta resistencia a la abrasión, desgaste y corrosión es insustituible en este tipo de industria.		

Tabla 1.7 Aplicación en la industria del armamento [7].

INDUSTRIA DEL ARMAMENTO:			
PIEZAS	Cañones y fusiles	Básculas	Equipos de radar
	Cojinetes de tanque	Piezas de explosivos	Detonadores
CAUSAS	El níquel químico se emplea en esta industria por su resistencia a la corrosión y al desgaste, así como su uniformidad.		

Tabla 1.8 Aplicación en la industria de moldes y matrices [7].

INDUSTRIA DE MOLDES Y MATRICES:			
PIEZAS	Moldes para Zinc	Inyectores de tornillo	Extrusión de plástico
	Moldes de vidrio	Moldes de plástico	Tornillos
CAUSAS	El níquel químico confiere a esta industria poder anticorrosivo, su fácil desmolde, su gran resistencia al desgaste que hace que su tirada de piezas se multiplique por cinco y hasta diez veces sin que haya que desmontar el molde de máquina. Igualmente su posibilidad de recubrimiento parcial hace de este proceso muy interesante en esta industria.		

Tabla 1.9 Aplicación en la industria eléctrica y electrónica [7].

INDUSTRIA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA:			
PIEZAS	Aparatos de seguridad	Discos memoria	Condensadores
	Diodos	Instrumentos de contacto	Conectores de conductos
	Transistores	Armazones de relé	Contactos giratorios
	Capacitores	Caja	Radiadores para tiristores
	Resistores	Chasis	Frenos
	Cuerpos	Frenos	Elementos de motor
	Computadoras	Guía de onda y piezas de acoplar radar	Elementos de válvulas magnéticas
	Selectores de señal a alta frecuencia	Piezas de equipamiento de radares.	Soportes de memoria
CAUSAS	El níquel químico en este caso se basa en el aprovechamiento de su propiedad de ser una capa no magnética, así como de su fácil soldabilidad. Igualmente se aprovecha su conductividad, resistencia al desgaste y a la corrosión.		

Tabla 1.10 Aplicación en la industria textil y de impresión [7].

INDUSTRIA TEXTIL Y DE IMPRESIÓN:			
PIEZAS	Accesorios	Cuchillas	Raquetas de telar
	Cilindros	Spinerettes	Agujas de tejer
	Engranajes	Peines y guías	Rodillos rotativos
	Rodillos de grabación	Planchas y rodillos para imprimir	Rodillos para la distribución del papel
CAUSAS	En ambos tipos de industrias el níquel químico se usa por sus cualidades en lo que respecta a la resistencia al desgaste y a la corrosión		

Tabla 1.11 Aplicación en la industria, paraquímica y petrolera [7].

INDUSTRIA DE LA QUÍMICA, PARAQUÍMICA Y PETRÓLEO:			
PIEZAS	Medidores de presión	Carters	Bombas perforadoras
	Válvulas de control	Secadores	Partes de turbina
	Mezcladores	Elementos de electrólisis	Prevención de escapes
	Conductores de aceite	Autoclaves	Intercambiadores de calor
	Carcasas	Sistemas de mando e Hidráulicos	Filtros
	Bombas	Reactores	Cajeras
	Válvulas en general	Tubos	
CAUSAS	Es indudable que el níquel químico por su alta resistencia a la corrosión, desgaste, abrasión así como a la erosión su poder de lubricación, se hace imprescindible en estos tipos de industrias como recubrimiento final.		

Tabla 1.12 Aplicación en la medicina y farmacia [7].

INDUSTRIA DE LA MEDICINA Y FARMACIA:			
PIEZAS	Pantallas	Máquinas de pastillas	Herramientas dentales
CAUSAS	Aquí, el níquel químico se usa igualmente por su total carencia de toxicidad, fácil limpieza y alta resistencia a la corrosión y al desgaste.		

Tabla 1.13 Aplicación en la industria mecánica en general [7].

INDUSTRIA MECÁNICA EN GENERAL			
PIEZAS	Abrasión de diamante	Frenos	Diodos para alternadores
	Aparatos de distribución	Calibres	Discos y cilindros de aluminio
	Árboles de rueda	Cámaras de combustión	Elementos de medidores
	Árboles de transmisión	Clavijas	Elementos de bombas
	Adaptadores	Engranajes	Coronas
	Acoplamientos de materiales mixtos	Componentes frenos hidráulicos	Piezas para aire acondicionado
	Atomizadores	Compresores a gas	Inyectores
	Ejes de diferenciales	Conductores	Cuerpos de servo frenos
	Cajas giratorias de bolas	Suflés mecánicos	Cilindros
	Piezas rotativas	Segmentos	Bocinas
	Manivelas mecánicas	Pistones	Guías
	Piezas de circuitos hidráulicos	Pistones para freno y disco	Tirantes y cuerpos de tornillo
	Cigüeñales de diesel	Valvulería	Turbinas de ventiladores

En la Tabla 1.14 se puede observar como varían las propiedades (dureza, resistencia a la corrosión, coeficiente de fricción.... etc.) del níquel químico con diferentes porcentajes de fósforo además del níquel Teflón, níquel electrolítico y el cromo duro.

Tabla 1.14 Propiedades físicas [7]

PROPIEDADES		NIQUEL QUIMICO CON % EN FOSFORO :			Níquel Teflón	Níquel electrolítico	Cromo Duro
		Bajo % P	Medio % P	Alto % P			
% en fósforo (peso)		2.4	5.7	10, 5-12	9.11	-	-
% en PTFE (peso)		-	-	-	8 a 9	-	-
% en PTFE (volumen)		-	-	-	20 - 25 %	-	-
Estructura		Microcristalina	Cristalina y	Amorfa	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Aspecto		Muy brillante	Brillante	Semi-Brillante	Gris mate	Muy brillante	Muy Brillante
Velocidad deposición (µ/hora)		18 - 22	17 - 20	10-12	6-9	48-50	60
Dureza Vicker	Sin tratamiento térmico	700	600	530	350	200	1000
	Con tratamiento térmico	960	1000	1050	450	N/A	N/A
Resistencia a la corrosión. Ensayo de cámara de niebla salina.		24	96	1000	1000	24	≤ 24
Propiedades magnéticas		Magnético	Ligeramente	No magnético	No magnético	Magnético	ND
Coeficiente magnético		130	1,4	0	0	70	-
Coeficiente de fricción		0,40	0,40	0,40	≤ 0,11	ND	0,43
Soldabilidad		Buena	-	-	-	-	-
Tensiones Internas (Mpa)		-10	40	-20	-	140	200
Punto de fusión (° C)		1275	1000	880	ND	1450	1890
Densidad (gr./cm³)		8,6	8,1	7,8	ND	8,9	7,1
Coeficiente de expansión térmica (µ/m/°C)		12,4	13	12	ND	14	8,4
Resistencia eléctrica (micro-ohm/cm)		30	75	100	ND	10	40
Conductividad térmica (W/cm K)		0,6	0,05	0,08	ND	0,95	0,67
Calor específico (cal/g K)		0,25	ND	0,11	ND	0,11	0,11
Tensión de rotura a la tracción (Mpa)		300	900	800	ND	400	120
Ductilidad		0,7 %	0,7 %	1,5 %	ND	0	0,1 %
Modulo de elasticidad (Gpa)		130	110	170	ND	180	120
		ND: No determinado	N/A: No aplicable				

En la tabla 1.15 se observa como varía la velocidad de desgaste dependiendo del par que se indica

Tabla 1.15 Velocidad de desgaste [7]

TABLA COMPARATIVA DE DESGASTE		
Recubrimiento rozando con eje de acero	Velocidad de desgaste (m ³ /Nm)	Coefficiente de fricción
Níquel teflón /acero	3×10^{-15}	0.1 – 0.07
Níquel químico / acero	3.4×10^{-13}	0.38 – 0.21
Cromo duro / acero	6.9×10^{-14}	0.21 – 0.15
Acero / acero	5.5×10^{-12}	0.48 – 0.3

CAPÍTULO 2

PROYECCIÓN TÉRMICA

2.1 HISTORIA Y FUNDAMENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA [9]

La historia de la proyección térmica se remonta al año de 1911 cuando M.U. Schoop proyectó plomo y estaño sobre un sustrato metálico para aumentar su resistencia a la corrosión. La técnica que utilizó consistía en fundir el estaño y el plomo en un crisol y proyectarlo atomizado, mediante un gas comprimido, sobre la superficie a recubrir, donde solidificaba. Posteriormente, el Dr. Schoop diseñó una pistola donde usaba oxígeno y acetileno como fuente de energía para fundir las partículas y aire comprimido para proyectar el material fundido sobre la superficie del sustrato.

Mediante la proyección térmica, se impulsan partículas micrométricas del recubrimiento mediante un gas portador y se llevan a la temperatura necesaria para que fundan. Al chocar contra la superficie de la pieza, dichas partículas se aplastan y aglomeran formando un recubrimiento. Existen varios tipos entre los que se incluye la proyección térmica por flama, arco eléctrico, plasma, alta velocidad por combustión y *cold spray*. En general, la proyección térmica es una técnica muy versátil ya que se pueden depositar una gran variedad de materiales sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato. Las aplicaciones de la proyección térmica están en todo tipo de industrias como pueden ser la aeronáutica, textil, automovilística, metal-mecánica, etc.

En la Figura 2.1 se muestra la deposición del material sobre el sustrato por medio de proyección térmica.

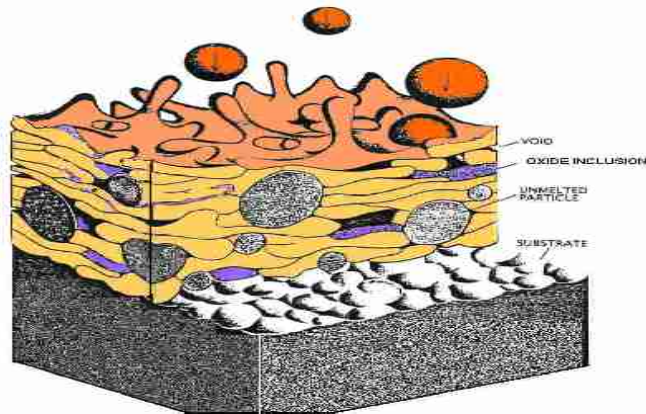


Figura 2.1 Deposición del material por proyección térmica. [9]

Dependiendo del material proyectado (hay una gran variedad de metales, cerámicos, aleaciones, polímeros o compuestos), del sistema de proyección térmica elegida y de la parametrización del mismo, obtendremos una superficie con unas características específicas de porosidad, dureza, rugosidad, resistencia al desgaste o a la corrosión.

Las técnicas de proyección térmica, utilizan sistemas de combustión por combustible, plasma rociado y aporte por arco eléctrico. Los recubrimientos pueden aplicarse bajo condiciones atmosféricas normales o en ambientes especializados con un control ambiental altamente controlado. Esta técnica se puede aplicar además en forma manual, mecánica y/o con un robot programado a través de un software. En la figura 2.2 se muestra un proceso de proyección térmica.

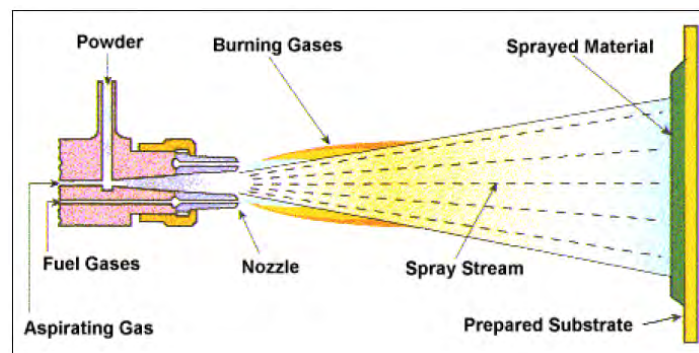


Figura 2.2 Esquema del proceso de proyección térmica [9].

Por la flexibilidad que ofrece este sistema, se pueden conseguir las características superficiales óptimas para las necesidades de cada aplicación, mejorando sensiblemente el rendimiento de la pieza recubierta, según la funcionalidad para la que fue diseñada. Las aplicaciones de recubrimientos de superficies por proyección térmica son muy numerosas y aún así cada día se descubren nuevas aplicaciones que suponen una mejora tangible en algún proceso industrial. Por

eso, muchas industrias en la actualidad utilizan los recubrimientos para prolongar la vida de sus productos, aumentar su eficiencia y reducir costos de producción y de mantenimiento.

2.1.1 CONCEPTO DE PROYECCIÓN TÉRMICA [9]

La proyección térmica es una técnica, utilizada en la fabricación de componentes, que consiste en proyectar pequeñas partículas fundidas que se unen mecánicamente a una superficie a tratar. El objetivo es proveer un tratamiento superficial a las piezas que van a estar sometidas a condiciones extremas de rozamiento, desgaste, calor y/o esfuerzos mecánicos, así como la resistencia a la corrosión.

Su uso es muy habitual en diferentes componentes de la industria automotriz (válvulas), aeronáutica (motores de turbina), turbinas de gas (álabes), imprenta (cilindros) y medicina (implantes).

En algunos países de Latinoamérica la proyección térmica es conocida como Termorrociado siendo este término una traducción literal del nombre de la tecnología en inglés (thermal spray), pero en este presente trabajo se utilizará sólo la palabra proyección térmica.

2.1.2 RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA [9].

Los aspectos fundamentales del proceso de proyección se ilustran en la figura 2.3, la cual muestra partículas impactándose sobre una superficie, previamente preparada, para formar una estructura laminar característica de los procesos de proyección térmica.

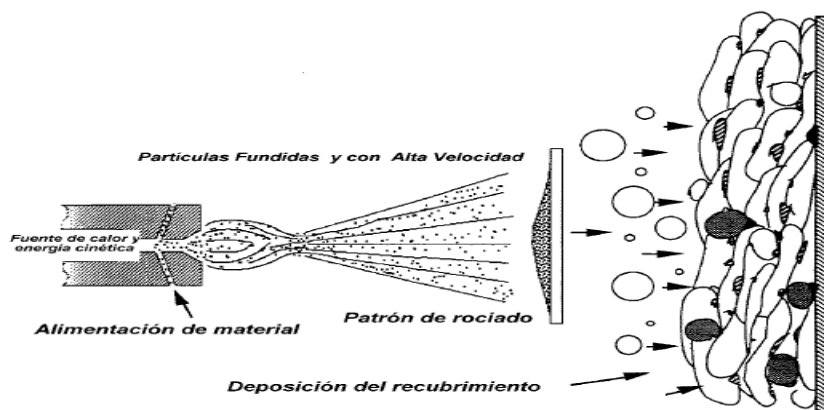


Figura 2.3 Deposición del recubrimiento [9]

2.2 LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA CONTRA OTROS PROCESOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS [9].

Los procesos de proyección térmica difieren de otros procesos para producir recubrimientos en que no son atomísticos, es decir, no depositan materiales sobre superficies en forma de iones individuales, átomos o moléculas. En vez de eso, las partículas del material a proyectar son depositadas en forma de gotitas, partículas sólidas o semifundidas sobre la superficie a recubrir.

Los materiales a proyectar se presentan usualmente en forma de polvos, barras o alambres. Dichos materiales yacen en un depósito dentro del equipo para proyección desde donde alimentan a una cámara en la que son calentados mediante la energía de un chorro de plasma, un arco eléctrico o una flama, hasta alcanzar su punto de fusión. Habiendo alcanzado este estado, son entonces atomizados y rociados mediante un chorro de gas (dependiendo del proceso) o bien rociados por un chorro atomizado formado por un flujo de energía a través de la tobera del dispositivo.

La proyección térmica difiere también de otros procesos en que el recubrimiento sólo se forma en las porciones de superficie que han sido apuntadas con el dispositivo de proyección, lo cual permite la obtención de recubrimientos de espesores múltiples dentro del mismo sustrato.

Debido a que los procesos de proyección térmica son procesos de alta entalpía (alta densidad energética), se caracterizan por tener altas tasas de enfriamiento en relación a otros procesos de obtención de recubrimientos, por ejemplo la Deposición Química de Vapor (CVD), la Deposición Física de Vapor (PVD) o la electrodeposición.

Adicionalmente, los procesos de proyección térmica son capaces de operar en un extenso rango de temperaturas, velocidades y condiciones atmosféricas, permitiéndoles ser aplicados en una gran variedad de materiales. Otra ventaja de los procesos de proyección térmica incluye la capacidad de depositar recubrimientos gruesos en poco tiempo.

A continuación se muestra la tabla 2.1 en la que se comparan algunos de los procesos de obtención de recubrimientos con respecto del proceso de proyección térmica.

Tabla 2.1 comparación de algunos procesos de obtención de recubrimientos [9].

CARACTERÍSTICA DEL EQUIPO	RECUBRIMIENTO ELECTROLÍTICO	PROYECCIÓN TÉRMICA	CVD	PVD
Costo de equipo	Bajo	De bajo a moderado	Moderado	De moderado a alto
Costo de operación	Bajo	De bajo a moderado	De bajo a moderado	De moderado a alto
Entorno del proceso	Solución acuosa	De atmosférico a cámara de vacío	Atmosférico y cámara de medio vacío	Alto vacío
Geometría del recubrimiento	Omnidireccional	Limitado el área de impacto	Omnidireccional	Limitado el área de impacto
Espesor de recubrimiento	De moderado a grueso: de 10 μ m-mm	Grueso: 50 μ m-mm	Delgado a grueso 0.1 μ m-mm	De muy delgado a moderado
Temperatura del sustrato	Bajo	De bajo a moderado	Moderado a alto	Bajo
Adherencia	De adhesión mecánica moderada a muy buena adhesión química	Buena adherencia mecánica	De muy buena adherencia química a excelente	De moderada unión mecánica a
Acabado superficial	De moderadamente áspero hasta brillante	De áspero a suave	De suave a brillante	De suave a muy brillante
Materiales para recubrimiento	Metales	Polvo/alambre, polímeros, metales/cerámicos	Metales, cerámicos y polímeros	Metales, cerámicos, polímeros

Los recubrimientos por proyección térmica han sido considerados para elaborar recubrimientos sobrepuestos, es decir, como materiales añadidos a una superficie o de otro material llamado "el sustrato" en donde se da una pequeña o nula disolución sólida, preservando así la composición del material base (sustrato). Algunas formas de tratamientos superficiales son enteramente difusionales por naturaleza. En dichos tratamientos superficiales, los materiales que modifican la superficie del sustrato se añaden a éste mediante procesos de difusión, los cuales tienen lugar debajo de la superficie del sustrato, provocando un nulo aumento en el espesor de la pieza. Además puede ocurrir que el material base y el recubrimiento generen aleaciones formando así fases y/o compuestos protectores de la superficie.

La difusión y formación de aleaciones también aparecen frecuentemente en los recubrimientos por proyección térmica, pero la zona de reacción es sumamente reducida debido a las rapidísimas tasas de enfriamiento de las partículas fundidas. Dichas tasas de enfriamiento que ocurren durante el impacto, se deben al gran tamaño y la baja temperatura del sustrato en relación con el tamaño y la temperatura de las partículas.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA [9].

La figura 2.4 ilustra los principales procesos de proyección térmica:

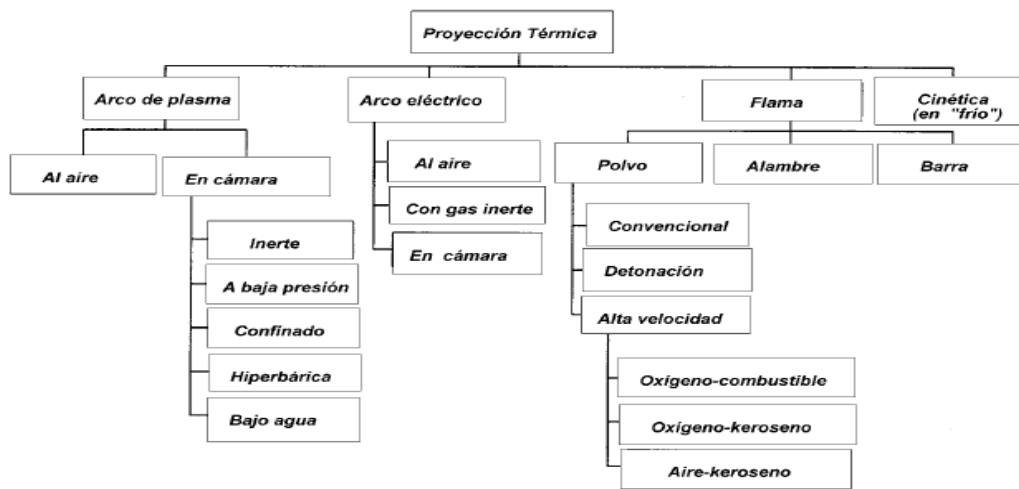


Figura 2.4 procesos de proyección térmica [9].

Cada uno de esos procesos encierra a muchas más subcategorías, y cada una de éstas tiene sus propios rangos característicos de temperatura, entalpía y velocidad. Estos atributos permiten desarrollar, en cada proceso de proyección térmica, características únicas del recubrimiento obtenido: Esfuerzo de adhesión, porosidad, inclusiones (óxidos comúnmente) y dureza.

2.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS [9].

La figura 2.5 es una representación esquemática de un proceso de proyección térmica que usa el material del recubrimiento en presentación de polvos. Dicha representación realza las principales características de procesamiento que afectan a la calidad del recubrimiento.

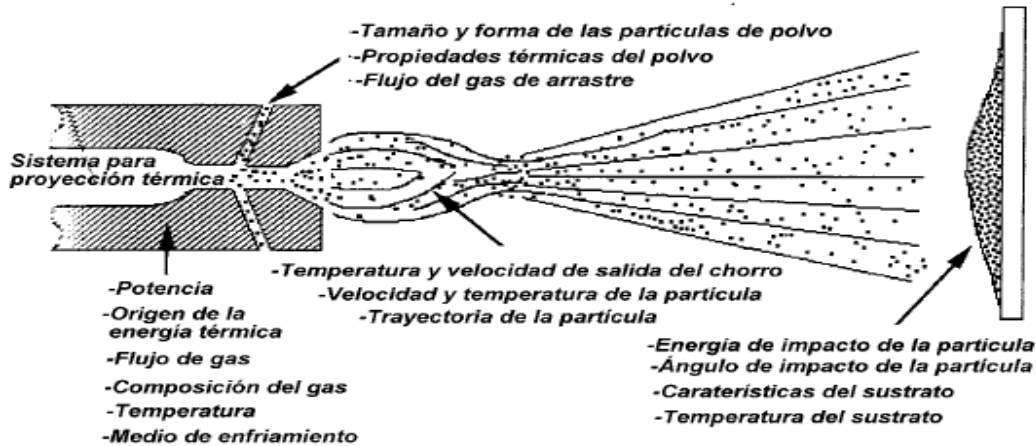


Figura 2.5 proceso típico de proyección térmica [9].

Desde un punto de vista simplista, el proceso puede ser visto como un tratamiento térmico de alta velocidad (que involucra el tiempo, la temperatura y la masa), en donde el objetivo es llevar a la masa del polvo a una temperatura deseada durante un tiempo dado. El tiempo que emplea una partícula en la trayectoria del chorro se conoce como tiempo de permanencia (dwell time), el cual es gobernado por la velocidad del gas y las características de la partícula de polvo. La velocidad del gas es determinada por el flujo total del gas a través de la boquilla, las características del gas, y la energía que actúa o resulta del proceso. La velocidad de la partícula es entonces, una función de la velocidad del chorro y a la vez, es función de las características de la partícula (esto es, su tamaño, morfología y masa).

La temperatura de una partícula dada en el proceso es función de su velocidad, trayectoria y de sus propias propiedades físicas y térmicas. Las temperaturas de los gases en la corriente rociada varían ampliamente de un proceso a otro. En los procesos de proyección por flama, la temperatura es determinada, en este orden, por las características del combustible, la relación aire (u oxígeno)-combustible y la presión en la cámara o zona de combustión. Las temperaturas que alcanzan los combustibles más comunes están en el rango de 2540 a 3150 °C (4600 a 5700 °F). Lo que no es frecuentemente tomado en cuenta, es el gran calor generado por estos procesos. Una antorcha promedio que usa una mezcla de oxiacetileno para este proceso genera de 20 a 50 MJ (20,000 a 50,00 Btu). Los procesos HVOF (o de alta velocidad) generan entre 500 MJ y 1 GJ (500,000 y 1,000,000 Btu) Los dispositivos de arco de plasma operan con energías de 72 a 720 MJ (200 a 200 kW), lo cual es el equivalente de 68,280 a 682,800 Btu. La temperatura típica del arco de plasma es de 20,000 °C (36,000 °F), la cual es considerablemente superior a la del punto de fusión de cualquier sustancia conocida hasta la fecha. Las pistolas de arco eléctrico operan con energías de entre 1.3 y 36 MJ (0.38 y 10 kW). Las pistolas de arco eléctrico de alta tasa de rociado operan con energías superiores a los 135 MJ (37.5 kW).

A continuación se muestra la tabla 2.2 en la que se dan algunas de las características más importantes de los procesos de proyección térmica.

Tabla 2.2 características de los procesos de proyección térmica por flama [9].

ATRIBUTO	PROYECCIÓN POR FLAMA	HVOF	D-GUN	ARCO ELECTRICO	ARCO DE PLASMA AL AIRE	ARCO PLASMA AL VACIO
CHORRO						
Temperatura (K)	3500	5500	5500	>25,000	15,000	12,000
Velocidad (m/s)	10-100	500-1,200	>1,000	50-100	300-1,000	200-600
Flujo de gases (sLm))	100-200	400-1,100	xxxx	500-3,000	100-200	150-250
Tipo de gases	O ₂	CH ₄ , C ₃ H ₆ , H ₂ , O ₂	O ₂ , acetileno	aire, N ₂ argón	Ar, He, H ₂ ,N ₂	Ar, He, H ₂
Potencia suministrada (kW)	20	150-300	xxxx	2 a 5	40-200	40-120
MATERIAL DE ALIMENTACIÓN						
Temperatura máxima de la partícula °C	2,500	3,300	xxxx	>3,800	>3,800	>3,800
Velocidad de la partícula (m/s)	5-100	200-1,000	xxxx	150-2,000	50-150	25-150
Tasa de alimentación de material (g /min)	30-50	15-50	xxxx	150-2,000	50-150	25-150
Velocidad de impacto de la partícula (m/s)	30 usando polvo, 180 usando alambre	610-1,060	910	240	240	240-610
RECUBRIMIENTO OBTENIDO						
Rango de densidad (%)	85-90	>95	>95	90-95	90-95	90-99
Resistencia de adhesión (MPa)	7 a 18	68	82	10 a 40	<68	>68
Contenido de óxidos	Alto	moderado	bajo	moderado a alto	moderado	Nulo

La temperatura y velocidad varían considerablemente al interior del chorro, debido a varios factores. El más significativo de éstos es la diferencia en temperatura entre el núcleo del chorro y su entorno relativamente frío. Los chorros de plasma están confinados por ánodos o boquillas enfriadas con agua. Los procesos por flama, con unas cuantas excepciones, usan dispositivos

enfriados por aire operando a temperatura ambiente. La temperatura decae del chorro a los alrededores en varios miles de grados centígrados a través de unos cuantos milímetros de separación.

La temperatura y la velocidad también decaen en tanto el chorro se aleja de la boquilla. Se concluye que existen gradientes tanto axiales como radiales de la temperatura, la velocidad y la viscosidad del gas. Dentro de estas complejas distribuciones, una distribución de polvo es inyectada sobre la superficie de la pieza a recubrir, el proceso luce caótico, sin embargo, estas interacciones son favorables.

La figura 2.6 ilustra esquemáticamente el “tiempo de permanencia” de partículas hipotéticas, indicando como diferentes trayectorias de partículas conllevan diferentes rangos de temperatura y tiempos de permanencia. Un rango en el tiempo de estancia es característico de un proceso de proyección térmica o de un conjunto de parámetros de proyección. Es necesario enfatizar que para un proceso de proyección térmica dado, no existen tiempos de estancia específicos ni temperaturas específicas. En vez de cifras absolutas, los tiempos de estancia y las temperaturas se definen en términos de valores promedio para las distribuciones.

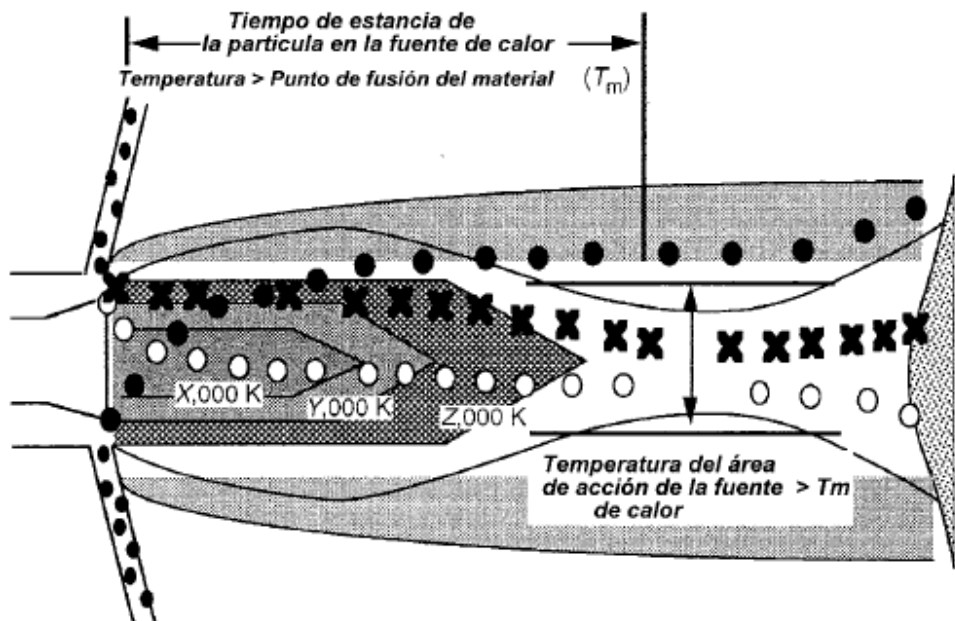


Figura 2.6 tiempo de estancia de partículas hipotéticas [9].

Las distribuciones de partículas en estos chorros son aceleradas mediante la distribución de velocidades del gas a través de una distribución de temperaturas. Como resultado, las velocidades finales de las partículas dependen de las trayectorias de éstas y de las fuerzas de arrastre ejercidas por el chorro hacia las partículas. Se puede asumir que altas velocidades en el chorro generan altas velocidades promedio en las partículas. También se puede asumir que altas

entalpías producen altas temperaturas promedio en las partículas. La velocidad de las partículas es particularmente importante pues es generalmente aceptado que altas velocidades en la partícula producen una alta energía de impacto entre ésta y la superficie a recubrir. Esta alta energía cinética produce un alto grado de deformación en la partícula, resultando en una mejor adhesión y una alta densidad del recubrimiento. También se acepta que altas velocidades en la partícula provocan tiempos de permanencia más cortos, repercutiendo en un menor tiempo de calentamiento de la partícula. Las bajas temperaturas en la partícula pueden reducir la densidad del recubrimiento, debido a que un porcentaje significativo de partículas sin fundir o parcialmente fundidas se integran al recubrimiento. El incremento en la entalpía del chorro puede compensar esta disminución en el tiempo de permanencia.

Temperaturas de partículas más bajas no siempre pueden repercutir en una baja en la calidad del recubrimiento, pues se reduce la oxidación en las partículas, tal y como sucede en algunos procesos por plasma. La distribución de la temperatura promedio de la partícula y la distribución de la velocidad, determinan la resistencia de adhesión, la porosidad y la formación de inclusiones tales como los óxidos. Esto es particularmente cierto cuando el proceso de proyección térmica se realiza al aire libre, en donde el tiempo y la temperatura de las partículas en el chorro determinan el nivel de interacción que éstas tienen con el aire arrastrado. En resumen, la temperatura final, la velocidad y las interacciones ambientales de la distribución de la partícula se relacionan con la velocidad particular del chorro, su temperatura y el resultante tiempo de permanencia, lo cual a su vez, repercute en las propiedades y microestructura del recubrimiento resultante.

Las observaciones anteriores sólo son válidas si las partículas han sido calentadas en un chorro para proyección térmica. En los procesos de proyección térmica por arco eléctrico, conocidos también como proyección térmica por arco con alambre, los materiales antes de ser proyectados se encuentran en presentación de alambre, los cuales son posteriormente fundidos por un arco eléctrico para formar partículas. No hay chorros de gases calientes asociados a estos procesos. A diferencia de otros procesos de proyección térmica, la temperatura de las partículas fundidas comienza a decrecer inmediatamente después de que las partículas han sido fundidas y atomizadas en la zona de acción del arco eléctrico, abandonando la punta del alambre en cuanto han sido fundidas. El tiempo de permanencia que en otros procesos produce un calentamiento creciente sólo sirve para enfriar a las partículas en los procesos de proyección por arco eléctrico, debido a que el chorro de partículas atomizadas sólo es usado para acelerar a las partículas en su trayecto hacia la superficie a recubrir. Sin embargo, desde que las partículas siguen calientes a partir del proceso de fundición, las interacciones entre el aire y la superficie de las partículas calientes aún tienen lugar: los óxidos se dispersan durante el impacto y se agregan a la deposición, tal como ocurre con otros procesos de proyección térmica. A pesar de las diferencias en sus orígenes entre los procesos por plasma, combustión o arco eléctrico, una vez generadas las

partículas fundidas, éstas se impactan y deforman en la superficie de la pieza a recubrir de manera muy similar. Las diferencias físicas entre los diversos procesos de proyección térmica, (esto es, tamaño de las partículas, velocidades y temperaturas) y las temperaturas de los chorros generados en cada proceso distinto, provocan grandes variaciones en los recubrimientos obtenidos.

2.4 ESTRUCTURAS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA, PROPIEDADES Y MATERIALES [9].

Los rasgos más importantes de un Recubrimiento por Proyección Térmica (RPT), cuya combinación determina las propiedades de dicho recubrimiento, incluyen: la estructura laminar resolidificada, los poros, las inclusiones de óxido, los granos, las fases presentes, las grietas y las intercaras de adhesión. La figura 2.7 ilustra esquemáticamente las características típicas de un RPT y hace una representación de la morfología de éste.

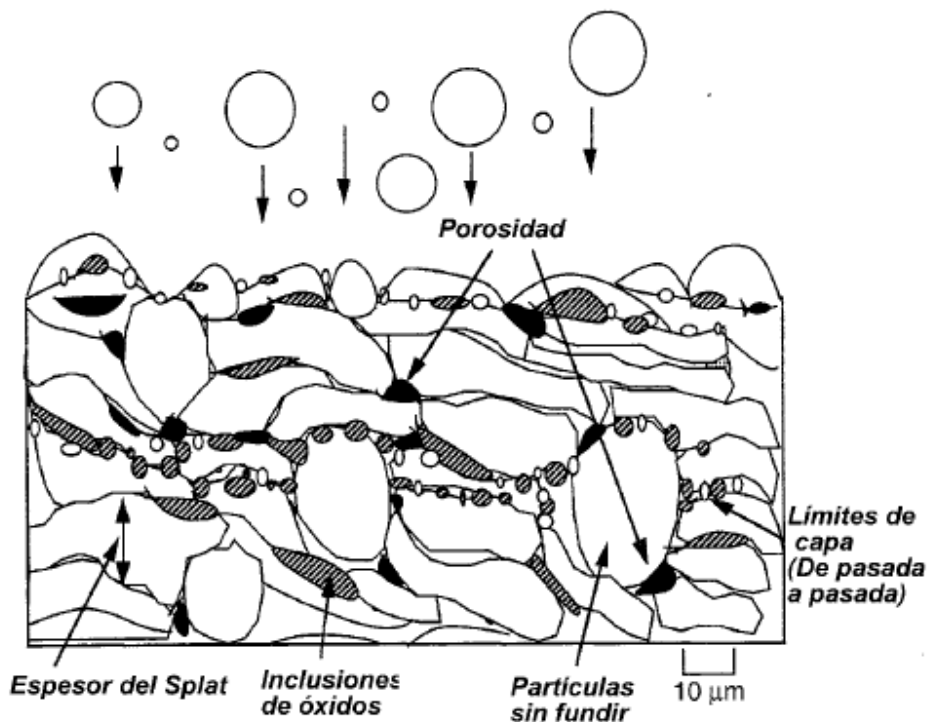


Figura 2.7 Estructura del recubrimiento por proyección térmica [9].

2.4.1 SPLAT [9]

“Splat” es un término que se refiere a una gota/partícula impactada, tal y como se ilustra en la figura 2.8. Varios splats superpuestos y contiguos se adhieren unos sobre otros para formar una capa continua del recubrimiento. De este modo, el splat es el elemento básico en la construcción del recubrimiento. Los splats se forman cuando las partículas previamente fundidas y aceleradas del recubrimiento, se impactan sobre una superficie previamente preparada. Las partículas antes

del impacto, tienen generalmente forma esférica, y en el momento del impacto éstas se extienden sobre el sustrato y llenan los intersticios propios de la rugosidad de la superficie. Las gotas/partículas se aplanan para formar estructuras en forma de discos, las cuales cuando son preparadas en una metalografía de un corte transversal, lucen como las microestructuras representadas en las figuras siguientes. En estas figuras, los splats se ven por el borde, formando la estructura laminar característica de los RPT.

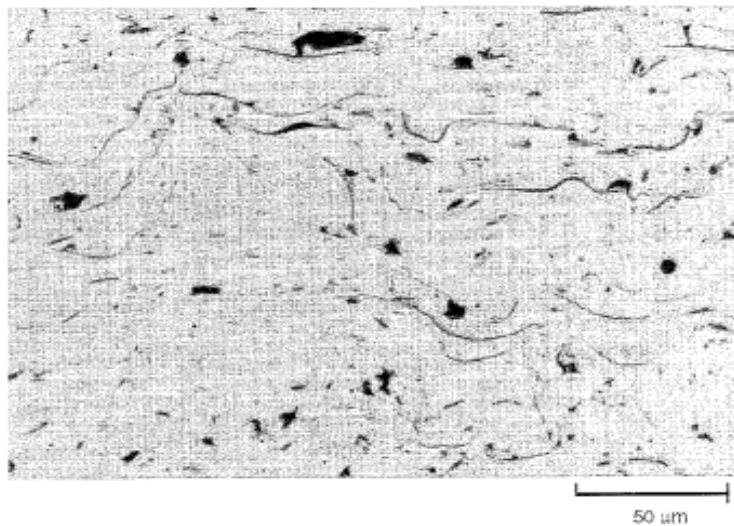
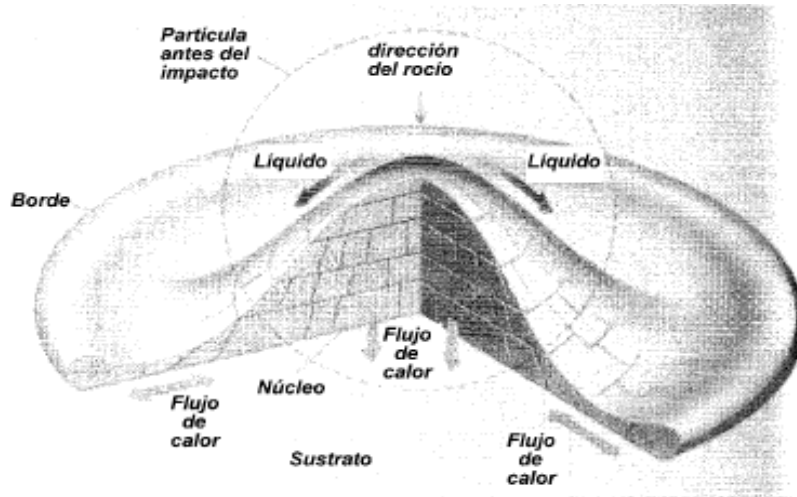


Figura 2.8 Estructura de un splat [9].

La estructura de un splat dentro de un recubrimiento es un indicativo del grado de derretimiento alcanzado por la partícula. En los recubrimientos por arco eléctrico, también son típicas e indican que las gotas atomizadas no han solidificado antes del impacto.

El grado de derretimiento en la estructura del recubrimiento influye generalmente en la determinación de la cohesión, la porosidad y las subsecuentes propiedades del recubrimiento. Los

recubrimientos por proyección térmica también se caracterizan por una rápida solidificación del material fundido. El calor es liberado rápidamente debido a la gran diferencia en masas entre la partícula y el sustrato, y por supuesto, a la alta temperatura del recubrimiento fundido en relación con la temperatura del sustrato. Las tasas de enfriamiento (para metales) están en el rango de 105 a 108 [°C/s]. Estas rápidas tasas de enfriamiento producen una amplia gama de estados del material, desde amorfo hasta metaestable. Dos estructuras se presentan al interior de un RPT: estructuras splat y estructuras intrasplat.

Al interior de los splats, la rápida solidificación crea tamaños de grano inferiores a 5 [µm] y evita que muchos materiales alcancen sus fases de equilibrio, lo cual provoca propiedades anisotrópicas en el recubrimiento. En la mayoría de los RPT, las propiedades en los planos XY, es decir, los planos paralelos a la superficie del sustrato, son las mismas. Sin embargo, en los planos XZ y YZ normales a la superficie del recubrimiento, las propiedades varían significativamente en relación a las presentadas en los planos XY.

A pesar de la posibilidad de la existencia de inclusiones de óxido en el recubrimiento, la rápida solidificación y el rápido procesamiento térmico en los RPT conducen a una homogeneidad composicional, representativa de las composiciones iniciales del material a proyectar.

2.4.2 INCLUSIONES DE ÓXIDO [9]

Las inclusiones de óxido en recubrimientos metálicos, aparecen generalmente en color negro en las micrografías, con formas que asemejan cuerdas o hebras, vistas en la sección transversal del recubrimiento, paralela a la superficie del sustrato.

Los óxidos se producen por la interacción entre partícula-atmósfera y/o el calentamiento de la superficie a recubrir durante la deposición de los materiales que conforman el recubrimiento. La interacción de las partículas calientes con su ambiente alrededor (usualmente aire) conduce a la formación de películas de óxido y/o nitruro sobre la superficie de dichas partículas.

Tiempos de permanencia largos y altas temperaturas de las partículas, incrementan el espesor de las capas de óxido y/o nitruro, provocando altas concentraciones de inclusiones dentro del recubrimiento. En tanto las partículas se extienden con el impacto, las películas de óxido se fracturan con el flujo del metal sobre la superficie, y se embeben en el depósito de material en tanto las gotas de éste se van solidificando en forma de splats, tal y como se vio en las figuras anteriores.

Se ha encontrado que dichas inclusiones le añaden dureza al recubrimiento. La dureza propia de los óxidos excede los 1000 Vickers. En consecuencia, la composición mixta del metal y los óxidos metálicos es más dura que el metal en sí mismo. Este incremento en la dureza del recubrimiento lo

vuelve más frágil, debido a que los óxidos se pueden fracturar con mayor facilidad que el resto del recubrimiento.

Si existe una gran concentración de óxidos, éstos también pueden interferir en la cohesión de un splat a otro, lo que conlleva una disminución en la resistencia de la cohesión del recubrimiento. Las inclusiones de óxidos y nitruros se consideran nocivas para el resto de las propiedades deseadas en el recubrimiento. Sin embargo, en algunas aplicaciones las inclusiones son deseadas debido a que ellas pueden aumentar la resistencia al desgaste o disminuir la conductividad térmica del recubrimiento.

2.4.3 MINIMIZACIÓN DE INCLUSIONES [9]

Las acciones que tienden a minimizar las inclusiones son:

- Remover el ambiente reactivo, a través del uso de un gas inerte al interior de una cámara aislante.
- Reducir la temperatura promedio de las partículas mediante la reducción de la capacidad de calentamiento de los chorros de los equipos para proyección térmica.
- Reducción en el tiempo de permanencia, minimizando la distancia de proyección y/o aumentando la velocidad del chorro.
- Reducción de la temperatura sustrato-recubrimiento usando chorros de aire de enfriamiento o incrementando la velocidad del dispositivo de proyección térmica (velocidad de rociado superficial), minimizando, de este modo, la oxidación sobre la superficie del recubrimiento.

2.4.4 POROSIDAD [9]

La porosidad es otro importante rasgo de los recubrimientos que influye fuertemente en las propiedades de éstos. Tal y como ocurre con las inclusiones de óxido, la porosidad puede ser una característica deseable. La postura más general es que la porosidad es indeseable. La porosidad genera una pobre adhesión del recubrimiento al sustrato permitiendo de este modo altas tasas de desgaste y corrosión.

La porosidad se asocia generalmente con un alto número de partículas sin fundir o bien, resolidificadas que quedan embebidas en el recubrimiento, tal y como se muestra en la figura 2.9.

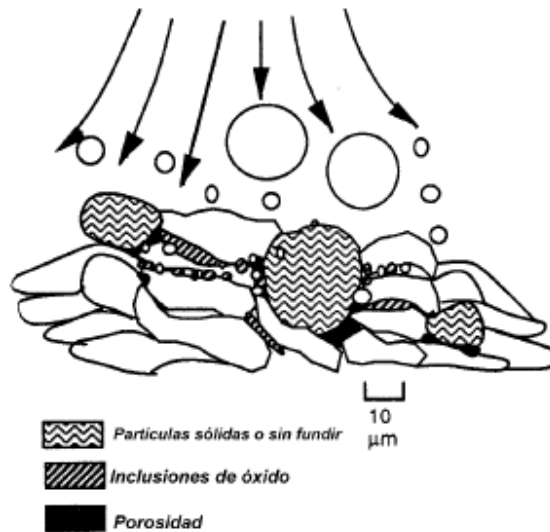


Figura 2.9 Defectos del recubrimiento por proyección térmica [9].

La pobre presencia de splats o la pobre cohesión entre partículas conduce a una prematura delaminación, agrietamiento, astillamiento o quebrantamiento del recubrimiento. La porosidad al descubierto, puede interconectar al ambiente con la superficie a recubrir, lo cual tiende a ocasionar corrosión u oxidación en ésta. La porosidad puede eliminar las características anticorrosivas propias de la composición del recubrimiento.

Respecto al endurecimiento superficial o los recubrimientos resistentes al desgaste, la porosidad disminuye la dureza del recubrimiento y contribuye a un acabado superficial pobre, disminuyendo de este modo la resistencia al desgaste. La porosidad en esta clase de recubrimientos también conduce a la generación de fragmentos (astillas) del recubrimiento que se convierten en elementos abrasivos aumentando así las tasas de desgaste.

En muchas aplicaciones, la alta rugosidad en el acabado típica de los RPT, debe ser maquinada antes de que la pieza recubierta entre en servicio. Dicho maquinado frecuentemente pule la superficie para producir acabados superficiales con rugosidad por debajo de 1 [μm]. Sobre algunas superficies para uso en cojinetes, los recubrimientos deben ser pulidos hasta rugosidades por debajo de 0.1 [μm], produciendo acabados tipo espejo.

La alta porosidad evita que esos acabados puedan ser alcanzados resultando en picaduras superficiales y pobres no uniformes acabados por maquinado. A pesar de la baja en la adhesión del recubrimiento y en la baja protección anticorrosiva, la porosidad no siempre es indeseable. Cojinetes impregnados con aceite / grasa o cojinetes de lubricante sólido pueden ser producidos a través de la creación de recubrimientos con porosidad del 10 al 30% en los cuales el lubricante pueda infiltrarse.

La porosidad también es deseable en Barreras Térmicas (BT) hechas con cerámicos, ampliamente usadas en turbinas de todo tipo y en motores diesel. Las BT se componen generalmente de óxidos cerámicos, los cuales por sí mismos son buenos aislantes térmicos. Una porosidad del 8 al 15% en estos recubrimientos incrementa sus propiedades aislantes. Dicha porosidad también incrementa la resistencia al choque térmico y la resistencia a la fatiga térmica en dichas BT.

Las prótesis por implante médico son otra aplicación usual de los recubrimientos porosos, en donde hasta un 40% en porosidad es intencionalmente incluida. Dicha porosidad se usa para permitirle a la materia ósea crecer dentro del recubrimiento, lo cual acelera el proceso de sanación del paciente y disminuye el tiempo de recuperación de éste.

2.4.5 FUENTES QUE ORIGINAN LA POROSIDAD [9].

Debido a que la porosidad es un rasgo microestructural importante, sus orígenes deben ser bien entendidos y controlados. La porosidad puede originarse por:

- La contracción del material durante su enfriamiento a partir del estado líquido.
- La presencia de partículas embebidas sin fundir, parcialmente fundidas o resolidificadas que conducen a la formación de espacios vacíos.
- La creación de espacios vacíos debido a la “sombra” producida por las partículas embebidas sin fundir lo cual evita que las gotas permeen a través del espacio “sombreado”.
- Una pobre adhesión intrasplat, originando la separación de los splats.
- Un pobre esparcimiento de las partículas entre las superficies adyacentes o splats, lo que puede ser ocasionado por el enfriamiento, el movimiento lento de las partículas o debido a fenómenos de tensión superficial.
- Presencia de grietas intersplats o intrasplat.
- Altos ángulos de deposición, que generan zonas ensombrecidas.
- Rebotes de partículas en paredes ajenas a la pieza a recubrir que provocan el enfriamiento o resolidificación prematura de las partículas antes de que impacten sobre el sustrato.
- Sombras debidas a la presencia de superficies adyacentes.
- Porosidad inherente de los polvos debido a su proceso de manufactura. De esta lista, la fuente más común de la porosidad en un RPT son las partículas embebidas sin fundir o resolidificadas. Dependiendo de la temperatura de las partículas, el arribo de las gotas puede cubrir un rango completo de estados líquidos o sólidos. El flujo de partículas líquidas-sólidas puede llenar fácilmente la mayoría de los espacios vacíos en la superficie del sustrato, tal y como se muestra en la figura 2.10.

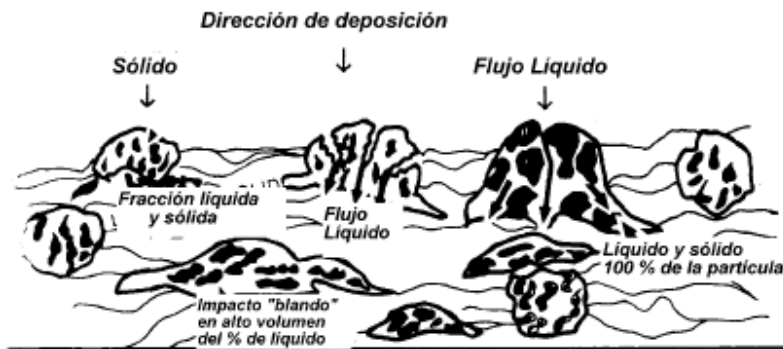


Figura 2.10 características estructurales de las partículas impactadas [9].

Las partículas sólidas, algunas de las cuales rebotan con el sustrato, pueden terminar adheriéndose en otra parte del sustrato o quedar embebido en él. Estas partículas no se adhieren bien o bien pueden no estar en contacto íntimo con los splats que yacen debajo de ellas, lo cual genera espacios vacíos cerrados, fuera del alcance de la línea de acción del chorro. Como se ha mencionado con anterioridad, los procesos de proyección térmica sólo operan en el sitio hacia adonde apuntan sus boquillas, lo que éstas no puedan "ver", no lo recubren tal y como sucede con los pequeños orificios. Es así como el siguiente arribo de partículas no puede llenar los espacios vacíos adyacentes a partículas sólidas atrapadas. En otros casos, aún en el mismo instante, algunas partículas semifundidas pueden deformar y densificarse completamente, proveyendo suficiente fluido para llenar cualquier espacio vacío formado alrededor de la pequeña cantidad del núcleo sólido existente. También es posible que partículas parcialmente fundidas actúen de manera similar a partículas sólidas, dejando espacios vacíos atrapados alrededor de sus porciones sólidas.

El ángulo de deposición o de incidencia del chorro de partículas es otra fuente de porosidad, debido al "ensombrecimiento". La figura 2.11 representa recubrimientos rociados a ángulos inferiores a 45° medidos a partir del ángulo óptimo: el normal a la superficie. La porosidad decrece cuando el ángulo de incidencia se aproxima a 90°.

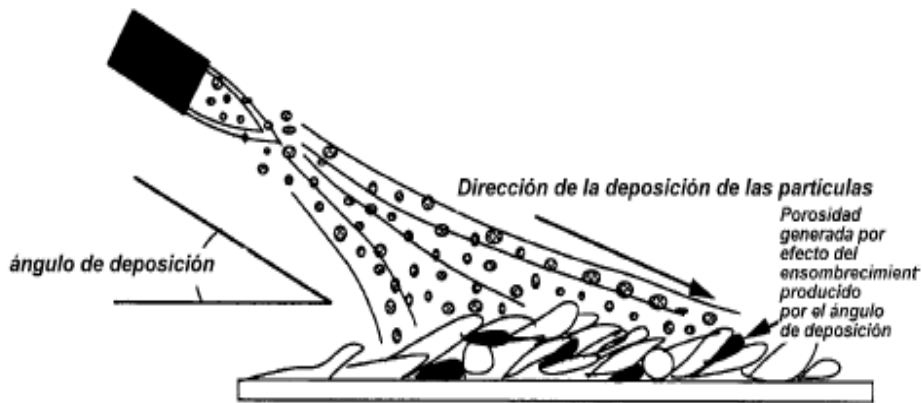


Figura 2.11 Porosidad creada por el resultado de “ensombrecimiento” debido al ángulo [9].

Los más avanzados sistemas de proyección manejan tolerancias estrechas respecto a este ángulo. Por ejemplo, los recubrimientos proyectados por plasma deben ser rociados a $\pm 15^\circ$, mientras que otros procesos de alta energía cinética deben ser rociados a $\pm 30^\circ$. La figura anterior muestra cómo se forman protuberancias en la superficie del recubrimiento las cuales forman intersticios vacíos adyacentes o debajo de éstas. Estas protuberancias generan mayor “ensombrecimiento” cuando el ángulo de incidencia es mucho menor 90° . Los dispositivos de sujeción mal colocados, los filetes de radio pequeño y los bordes del sustrato contribuyen a la formación de porosidades locales., tal y como se muestra en la figura 2.12.

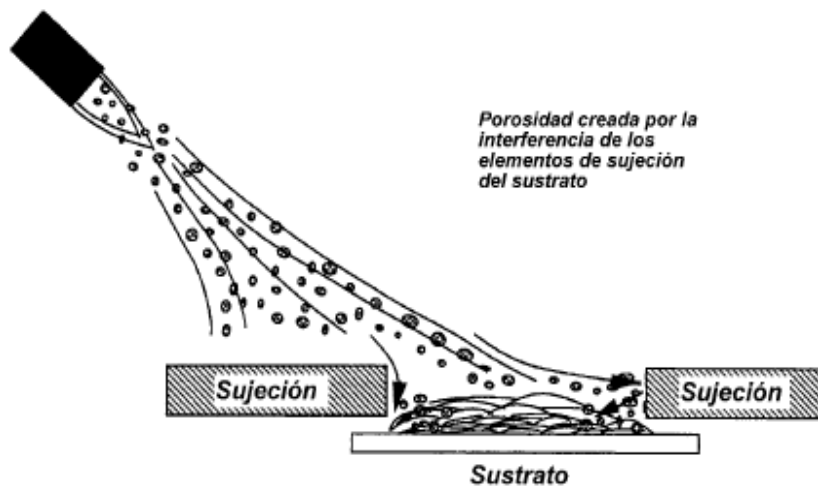


Figura 2.12 Porosidad creada por la interferencia de los dispositivos de sujeción [9].

En estos casos, las partículas sólidas más frías pueden rebotar con los bordes adyacentes de los dispositivos de sujeción y regresar al área de recubrimiento. Las partículas atrapadas conducen a la formación de alta porosidad localizada. Una notable excepción a esta regla son los procesos de proyección térmica con alta energía cinética, por ejemplo el HVOF. En este caso, aunque la eficiencia de deposición (ED) se reduce tanto como el chorro rociado reduce su ángulo de

incidencia, la calidad del recubrimiento se mantiene, aunque el ángulo de incidencia abarque un amplio rango de ángulos en el intervalo 45°-90°.

La porosidad también puede ser ocasionada por esfuerzos térmicos que pueden producir un encogimiento localizado del recubrimiento, o por capas de oxidación intersplats las cuales se empujan a ellas mismas durante el enfriamiento. En este caso, las siguientes gotas que impactan no llenan los espacios vacíos, provocando la formación de porosidad. Los óxidos pueden causar porosidad debido al pobre esparcimiento de las partículas durante el alargamiento de los splats, lo cual conduce al levantamiento de los bordes de los splats, ocasionando así la formación de espacios vacíos. Los esfuerzos residuales, ocasionados por el encogimiento o diferencias en el coeficiente de expansión térmica, pueden añadirse a esos efectos locales en los splats o actuar en gran escala, provocando macroagrietamientos o agrietamientos intrasplat al interior del recubrimiento.

Finalmente, una preparación metalográfica influye significativamente en la interpretación de la calidad de un recubrimiento. La naturaleza heterogénea de la mayoría de los recubrimientos hace que su pulido sea muy difícil. El retiro o fractura de las capas duras y las pobremente adheridas secciones de los splats es una fuente común de porosidad en muestras metalográficas, tanto en superficies recubiertas maquinadas o no maquinadas.

2.4.6 CONTROL DE LA POROSIDAD [9]

El control de la porosidad es una función de la distribución del tamaño de las partículas, el método de manufactura de los polvos, el grado de derretimiento de las gotas rociadas, y de su ángulo de impacto. Con esos factores controlados, la porosidad puede ser manejada. El derretimiento de la partícula es controlado por:

- La temperatura del chorro y la distribución de entalpía.
 - La transferencia de calor efectiva entre la partícula y el chorro, y las propiedades del gas y/o el chorro.
 - El tamaño de la partícula y la distribución del tamaño de éstas.
 - La morfología de las partículas.
 - Las propiedades térmicas de las partículas.
 - El tiempo de permanencia de las partículas.
 - Las distribuciones en las trayectorias de las partículas.
 - En el caso del proceso por arco eléctrico, el voltaje, la corriente y el flujo del gas atomizador.
- Estos factores determinan notablemente el estado fundido de las partículas al momento del impacto y el grado de oxidación de la partícula al momento anterior al impacto de la siguiente partícula, lo cual ha sido discutido con anterioridad, controlando así los niveles de porosidad del recubrimiento final.

2.5 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA [9].

Las propiedades de los recubrimientos por proyección térmica se expresan usualmente en términos de:

- Resistencia de adhesión con el sustrato.
- Dureza.
- Resistencia a la corrosión-oxidación.
- Propiedades térmicas.
- Propiedades eléctricas, tales como la conductividad, resistividad y resistencia dieléctrica.
- Propiedades magneto-ópticas, como la absorbencia y la reflectividad.
- Maquinabilidad.

La importancia relativa de estas propiedades se basa en la función designada para el recubrimiento.

Las características del recubrimiento tales como la porosidad, la cohesión de los splats y el contenido de óxido, tienen un peso importante en las propiedades descritas.

La adhesión del recubrimiento con el sustrato, y la cohesión entre los splats se ve afectada por:

- Los esfuerzos residuales al interior del recubrimiento.
- Derretimiento y aleación localizada en el contacto entre las superficies de las partículas y entre el sustrato y las partículas colindantes.
- Difusión de especies elementales a través de los límites de cada splat.
- Fuerzas de atracción a nivel atómico.
- Entrelazamiento mecánico.

La resistencia de adhesión con el sustrato medible es gobernada por los esfuerzos residuales en los recubrimientos. Típicamente, y aún cuando la falla del recubrimiento aparenta ocurrir en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, el material residual del recubrimiento se halla adherido al sustrato. Las fallas en la adhesión y la cohesión del recubrimiento se atribuyen usualmente a los esfuerzos al interior de la estructura.

La mayoría de las fallas en el recubrimiento ocurren en la intercara recubrimiento-sustrato, debido a que es el lugar en el que existen mayores discontinuidades en el sistema del material. En los lugares donde los materiales son compatibles y las superficies apropiadamente preparadas, la

adhesión entre la primera capa de splats y el sustrato es extraordinaria, debido a los fenómenos listados con anterioridad.

La rugosidad superficial del sustrato es usada generalmente para incrementar el área de contacto de la superficie, lo cual aumenta la posibilidad de que las interacciones favorables mencionadas tengan lugar.

El entrelazamiento mecánico, como se ilustra en la figura 2.13, ha sido visto históricamente como el principal mecanismo de adhesión de los recubrimientos por proyección térmica. El entrelazamiento mecánico juega una parte en la adhesión y cohesión del recubrimiento cuando la superficie que está siendo recubierta permite al material fundido fluir al interior para llenar un relieve negativo, o los sitios en donde la parte contenga relieves negativos. En este caso, la adhesión entre el sustrato y las partículas impactadas se estabiliza grandemente mediante el impacto de partículas que fluyen y solidifican alrededor de las asperezas de la superficie del sustrato. Dichas asperezas con relieve negativo pueden formarse previamente a través de sandblast u otras técnicas mecánicas de preparación de superficies, o bien, irregularidades superficiales inducidas por el proceso en la nueva superficie del recubrimiento.

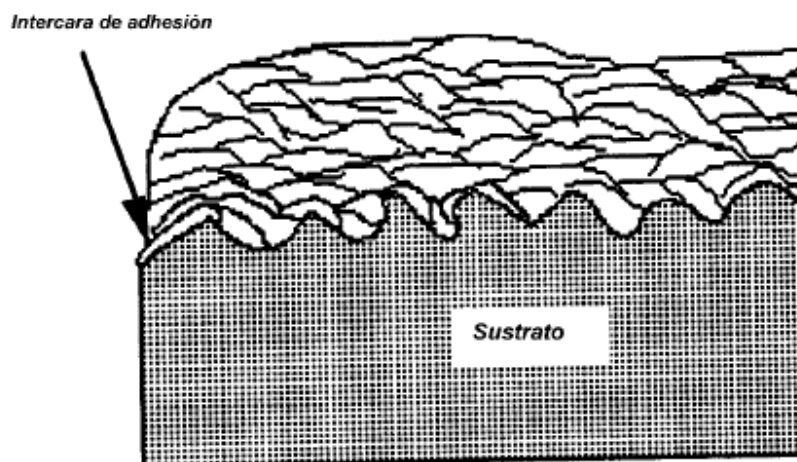


Figura 2.13 Entrelazado de las partículas [9].

Los óxidos, suciedad, aceites y/o grasa sobre el sustrato usualmente interfieren en la formación de splats y pueden reducir o anular la adhesión local. El grado de adhesión en el recubrimiento determina su confiabilidad bajo cargas mecánicas o térmicas. En consecuencia, la preparación superficial, la limpieza y la porosidad son pasos previos de gran importancia en la obtención de un recubrimiento por proyección térmica.

La adhesión del recubrimiento sigue siendo una de las mayores fuentes de falla en los recubrimientos. Muchas fallas ocurren por pasar por alto el diseño del sustrato, una mala selección de materiales o un diseño inapropiado de las operaciones del proceso.

Después de la deposición de la primera capa del recubrimiento la cual se encuentra en contacto directo con el material base, los splats de la siguiente capa se adhieren a partir del impacto de las nuevas gotas sobre los splats ya resolidificados de la capa anterior. A este hecho se le denomina cohesión. La resistencia general del recubrimiento se determina principalmente por la resistencia de esta cohesión. La resistencia general del recubrimiento también es influenciada por la porosidad generada, las inclusiones de óxido y las partículas embebidas sin fundir.

Las partículas sin fundir que se encuentran debajo del área de contacto intersplat, las cuales reducen la cohesión entre las partículas y disminuyen localmente la transferencia de calor, conducen a la aparición de zonas no homogéneas en el recubrimiento. Las fallas en la cohesión localizada, ocasionadas por una pobre adhesión, el agrietamiento térmico y un pobre esparcimiento entre partículas, determinan, en última instancia, la resistencia de la red y las propiedades físicas de un recubrimiento.

Aunque los recubrimientos por proyección térmica exhiben una ductilidad y tenacidad limitada, tienen intrínsecamente altas resistencias y frecuentemente exhiben una alta dureza.

La resistencia de adhesión se mide típicamente de acuerdo a la norma ASTM C 633-01 (“Método de prueba estándar para la adhesión y la cohesión”) Los adhesivos estructurales están limitados a aproximadamente 83 Mpa (aprox.12ksi). Se han medido resistencias de adhesión en recubrimientos por proyección térmica en el rango de 7 – 83 Mpa usando la norma ASTM C 633.

El comportamiento del recubrimiento es en última instancia el promedio de todos los rasgos estructurales locales y sus propiedades. La porosidad, las inclusiones de óxido, el contacto de cohesión entre splats, y todo lo anterior en conjunto, afectan a las macropropiedades del recubrimiento, definiendo así el qué tan adecuado es el recubrimiento obtenido para una aplicación dada.

2.6 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA [9]

La flexibilidad de los procesos de proyección térmica ofrece la posibilidad de aplicar casi cualquier material como recubrimiento sobre casi cualquier sustrato, lo cual genera una amplia gama de aplicaciones con sus respectivas funciones, ya sea una sola o una combinación de estas funciones.

Dichas funciones y los materiales empleados frecuentemente para la elaboración de los diversos recubrimientos son:

- Antidesgaste.
- Aislamiento térmico.
- Resistencia a la corrosión.
- Recubrimientos deliberadamente desgastables y recubrimientos resistentes a la abrasión.
- Recubrimientos eléctricamente conductivos y recubrimientos eléctricamente resistivos/aislantes.
- Recubrimientos para la restauración dimensional.
- Recubrimientos para uso médico.
- Recubrimientos poliméricos.

2.6.1 RECUBRIMIENTOS ANTIDESGASTE [10]

Los RPT han sido usados para enfrentar varios mecanismos de desgaste incluyendo a la abrasión, la erosión, la cavitación, el ludimiento, el fretting y más. En la figura 2.14 se muestra un recubrimiento antidesgaste de carburo aplicado con equipo HVOF sobre los bordes de una propela de barco para combatir los efectos de la cavitación. Debido a que la proyección térmica puede depositar materiales no convencionales, más de un factor de desgaste puede ser atacado por un solo recubrimiento, a partir de que varias propiedades físicas pueden ser integradas en dicho recubrimiento. Por ejemplo, los cermets pueden ser usados para combinar la alta resistencia al desgaste con la baja conductividad térmica.

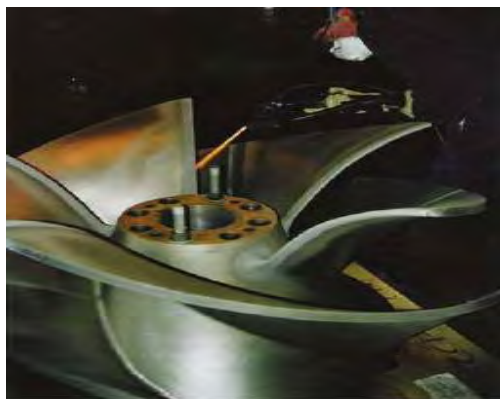


Figura 2.14 Propela de Barco recubierta con equipo HVOF [10].

Materiales antiadherentes y materiales con bajo coeficiente de fricción pueden ser combinados con recubrimientos de alta dureza. Materiales anticorrosivos y materiales antidesgaste pueden ser combinados. Materiales autolubricantes también pueden ser depositados. Las durezas de los recubrimientos pueden ser prediseñadas en el rango de 20 a 70 HRC. Los óxidos y los carburos

son materiales antidesgaste comunes, teniendo a los óxidos de cromo y los cermets de carburo de tungsteno-cobalto (WC/Co) como los 2 recubrimientos más comunes para este fin.

2.6.2 AISLAMIENTO TÉRMICO [10]

Los recubrimientos para barreras térmicas están hechos usualmente de zirconia de baja conductividad térmica y/o óxidos de aluminio, los cuales se depositan para reducir la conducción de calor hacia el sustrato. En la figura 2.15 se muestra una barrera térmica de zirconia estabilizada con itrio rociado con equipo de plasma para proteger a un álabe de turbina. Estos recubrimientos también pueden reducir el calor perdido, los efectos térmicos transitorios, y la corrosión/oxidación a alta temperatura mediante el mantenimiento del sustrato a una temperatura inferior. Los procesos por proyección térmica pueden introducir al sustrato niveles controlados de porosidad y microagrietamiento, lo cual tiende a realzar la capacidad aislante del recubrimiento e incrementar su resistencia al choque térmico. El material más comúnmente usado para este fin es la zirconia parcialmente estabilizada.

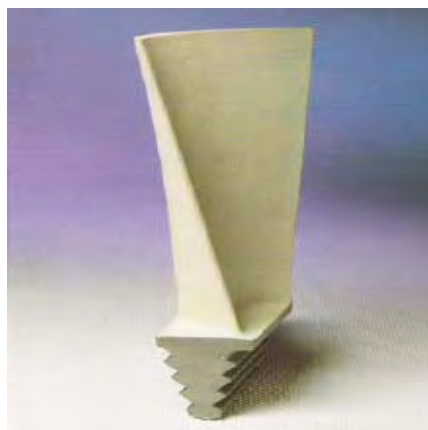


Figura 2.15 Barrera Térmica de zirconia estabilizada con itrio [10].

2.6.3 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN [10].

La protección anticorrosiva es usualmente obtenida con materiales más nobles que el sustrato, cerámicos químicamente inertes o con polímeros, todos los cuales pueden ser proyectados térmicamente sobre partes expuestas en servicio a la corrosión atmosférica, ambiental, ácida o caústica. En la figura 2.16 se muestra un elemento estructural de acero siendo recubierto con zinc mediante un equipo de arco eléctrico. La porosidad es muy nociva para esta clase de recubrimientos. Las porosidades interconectadas pueden estropear la función anticorrosiva del recubrimiento. Los recubrimientos obtenidos mediante procesos de proyección térmica de alta energía son especialmente adecuados para esta clase de aplicaciones debido a que exhiben una

porosidad baja (usualmente menor a 1%) y poros aislados entre sí. Los materiales más comunes usados para la resistencia a la corrosión incluyen al zinc, al aluminio puro, las aleaciones base níquel y las aleaciones cobre-níquel.

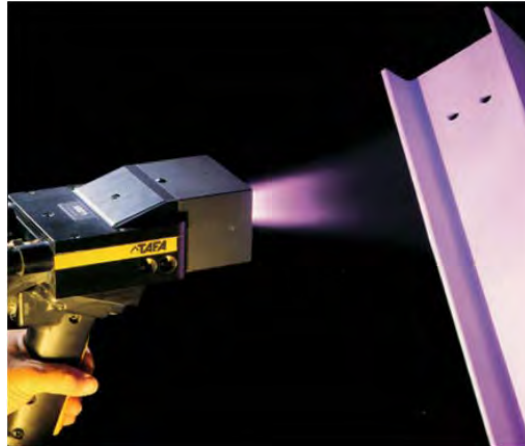
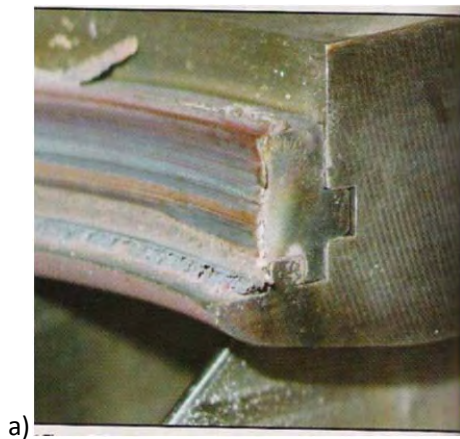


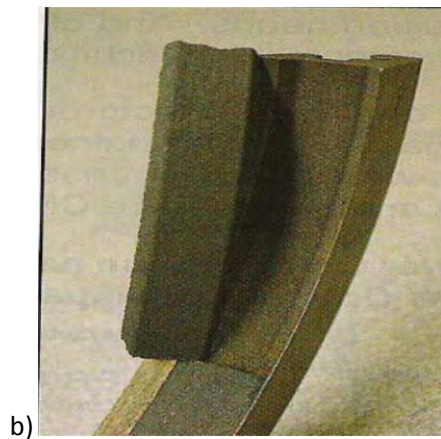
Figura 2.16 elemento estructural de acero siendo recubierto mediante un equipo de arco eléctrico [10].

2.6.4 RECUBRIMIENTOS DELIBERADAMENTE DESGASTABLES Y RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A LA ABRASIÓN [10].

Las figuras 2.17 a) y b) muestran a) delaminación y b), desgaste de un sello níquel-grafito y en las figuras c) y d) muestran, c) un sello níquel-grafito y d) níquel-cromo. Estos sellos sirven para reducir al máximo el espaciado entre la carcasa y los rodetes de una etapa de compresión en una turbina de gas.



a)



b)

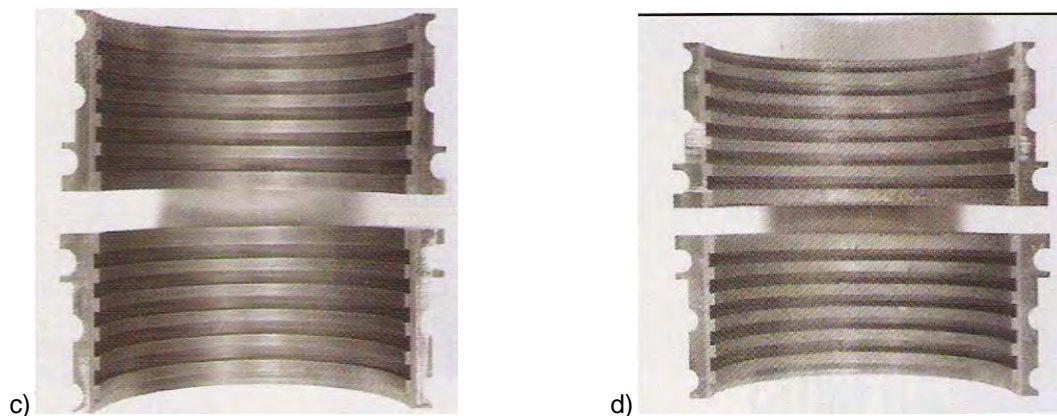


Figura 2.17 a) delaminación y b) desgaste de un sello níquel-grafito; c) sello níquel-grafito, d) sello níquel-cromo [10].

Los recubrimientos deliberadamente desgastables son aplicados muy frecuentemente en turbinas de gas para sellar el espacio entre la carcasa y los filos de contacto de los álabes. Dichos filos están diseñados para realizar cortes en el relativamente suave recubrimiento de la carcasa. El filo y el sello laberíntico formado aumentan el desempeño de la turbina a través de evitar que los gases se fuguen en el espacio entre el rodete de la turbina y su carcasa. Estos recubrimientos están hechos usualmente de varias combinaciones de materiales duro-suave: níquel-grafito, níquel-bentonita o aluminio-poliéster.

Los recubrimientos resistentes a la abrasión tales como los cerámicos y los carburos, pueden ser aplicados a los filos directamente o formando una matriz para reducir el desgaste entre éstos y el recubrimiento desgastable de la carcasa.

2.6.5 RECUBRIMIENTOS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES RECUBRIMIENTOS ELÉCTRICAMENTE RESISTIVOS / AISLANTES [10].

La proyección térmica se usa frecuentemente para crear conductores o contactos, conexiones eléctricas, elementos de calentamiento, escudos contra interferencias electromagnéticas y de radiofrecuencia, entre otros usos eléctricos. La figura 2.18 muestra un recubrimiento de aluminio sobre un varistor de metal-óxido obtenido por arco eléctrico. Los materiales conductores incluyen a la plata, el cobre, el aluminio, las aleaciones de estaño y los bronce aleados. Las conductividades típicas de esos materiales al ser proyectados térmicamente van del 40 al 90 % de la propia de esos materiales al no ser rociados, dependiendo del método de proyección térmica empleado. El bronce al silicio, zinc y babbitt se usan como escudos contra interferencias para proteger a los dispositivos electrónicos sensibles a las interferencias electromagnéticas y de radiofrecuencia. Entre los conductores comúnmente empleados para este fin figuran el titanato de aluminio, el titanato de bario, y otros compuestos cerámicos. La proyección térmica se ha visto limitada a materiales que

presentan resistencia eléctrica cero en el rango de bajas temperaturas a temperaturas intermedias de 77 K (-196.15°C). Por ejemplo el 1-2-3 YBaCuO, el Cu/Nb₃Sn y el Nb₃Sn. Los materiales aislantes más comunes usados en proyección térmica son los compuestos de alúmina, los cuales incluyen a la alúmina pura, la alúmina-óxido de titanio, la mullita, el silicato de aluminio, entre otros. Estos recubrimientos pueden ser aplicados en dispositivos de comunicaciones e instrumentos quirúrgicos, entre muchas otras aplicaciones.



Figura 2.18 recubrimiento de aluminio sobre un varistor de metal-óxido obtenido por arco eléctrico [10].

2.6.6 RECUBRIMIENTOS PARA LA RESTAURACIÓN DIMENSIONAL [10].

La proyección térmica tuvo sus inicios en aplicaciones para restaurar las superficies desgastadas de ejes y rodillos. El hierro y el acero son los materiales típicamente empleados para realizar dichas restauraciones. Mediante el uso de técnicas de proyección térmica por arco eléctrico se pueden obtener recubrimientos de varios milímetros de espesor.

Una aplicación poco usual es la reparación de revestimientos para aeronaves usando aluminio puro proyectado mediante técnicas de arco de plasma, en la cual se rellenan rayones o abolladuras sobre la superficie de paneles o piezas estructurales. Las figuras 2.19, 2.20, 2.21 y 2.22 muestran la secuencia de la restauración dimensional del eje de la propela de un barco.



Figura 2.19 Eje de la propela de un Barco. Se restauran las zonas en donde se montan los rodamientos [10].



Figura 2.20 Se rocía una aleación de aluminio-bronce mediante equipo de arco eléctrico en la zona a restaurar [10]



Figura 2.21 Recubrimiento de aluminio-bronce obtenido después de rociar [10].



Figura 2.22 Recubrimiento maquinado. Eje listo para volver a prestar servicio [10].

Estas simples pero efectivas técnicas de reparación evitan, en muchas ocasiones, el fuerte gasto e inversión de tiempo en desarmar estructuras o mecanismos para reemplazar componentes superficialmente dañados.

2.6.7 RECUBRIMIENTOS PARA USO MÉDICO [10].

La figura 2.23 muestra una concha acetabular (izquierda) y una prótesis de cadera (derecha) cuyos sustratos están hechos con Ti-6Al-4V recubiertos con titanio de pureza comercial (CP-Ti) rociado mediante arco eléctrico protegido con argón.



Figura 2.23 prótesis de cadera [10].

Los recubrimientos médicos se dividen en dos grandes categorías: bioactivos y biocompatibles. Ambos tipos de recubrimientos se usan en prótesis para implante. Para generar recubrimientos biocompatibles se emplea típicamente titanio poroso con la finalidad de recubrir aleaciones de titanio; el nuevo tejido óseo crece dentro de la porosidad del recubrimiento asegurando así el implante. Los recubrimientos bioactivos están hechos generalmente de algunas formas de fosfato de calcio, incluyendo el fosfato tricálcico y la hidroxiapatita. Estos recubrimientos emulan las características del hueso natural para que el nuevo tejido óseo crezca sobre la superficie y con el tiempo reabsorba el recubrimiento.

Ambos tipos de recubrimientos son pensados para acelerar la recuperación del paciente y extender el mayor tiempo posible la vida útil del implante. Los implantes dentales y otros dispositivos ortopédicos también son otra aplicación de esta clase de recubrimientos.

2.6.8 RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS [10]

Muchos polímeros pueden ser proyectados térmicamente para ser usados como protección contra el ataque químico, la corrosión o la abrasión. A diferencia de los recubrimientos por proyección

térmica inorgánicos, muchos recubrimientos por proyección térmica poliméricos exhiben propiedades iguales o mejores que sus contrapartes hechas por moldeo o por fundición.

Los polímeros con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) tales como el cloruro de polivinilo o PVC y el nylon, son los que ofrecen mayor facilidad para ser empleados como recubrimientos por proyección térmica.

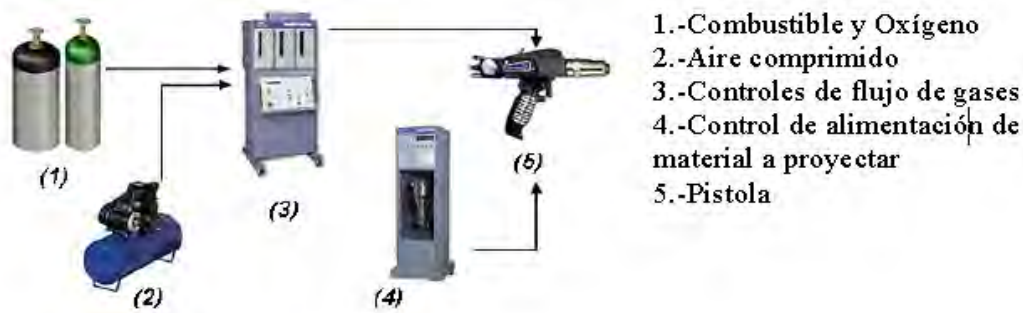
2.7 PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA [10].

A continuación se enlistan los diferentes procesos de proyección térmica más importantes en la industria, mismo que serán descritos posteriormente:

- Proyección térmica por flama
- Proyección térmica por detonación
- Proyección térmica por combustión de alta velocidad (High-velocity oxifuel spray “HVOF”)
- Proyección térmica por arco eléctrico
- Proyección térmica por plasma
- Proyección térmica por rociado en frío (Cold Spray)

2.7.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR FLAMA [10].

La proyección térmica por flama convencional fue el primer proceso de proyección térmica desarrollado (aprox. en 1910) y es aún de uso común. Las antorchas modernas han cambiado poco a partir de los años 50's. Los procesos por flama emplean energía química de los gases para generar calor. Las antorchas de Oxiacetileno son las más comunes, usando acetileno en combinación con oxígeno para generar altas temperaturas de combustión. En la figura 2.24 se muestra la instalación del proceso mencionado.



- 1.-Combustible y Oxígeno
- 2.-Aire comprimido
- 3.-Controles de flujo de gases
- 4.-Control de alimentación de material a proyectar
- 5.-Pistola



Figura 2.24 Armado del equipo de proyección térmica por alambre [10].

En las pistolas convencionales, un chorro de combustible y oxígeno hace combustión exteriormente al extremo frontal de la boquilla de la pistola. Las pistolas consisten en un arreglo de secciones de distribución de gases a través de la boquilla y orificios de mezclado de gases al final de dicha boquilla. En algunos diseños, un flujo de aire restringe a la flama. Dicho flujo parte de un arreglo concéntrico de agujeros en la punta de la boquilla de la pistola. La restricción de la flama afecta a los gases en plena expansión, generando de esta forma una zona de combustión con temperaturas muy elevadas. Las boquillas también le dan forma al patrón de la flama. En los procesos que se alimentan por alambre o barra, se emplea un anillo coaxial a la barra por el cual fluye un chorro de aire, el cual atomiza posteriormente a las partículas fundidas del material de alimentación en la punta de la barra o el alambre. Dicha barra o alambre es alimentada mecánicamente al sistema. Metales y los óxidos sirven para elaborar dichas barras o alambres. La figura 2.25 también ilustra este diseño. Una gran ventaja de los alambres y las barras sobre los polvos consisten en que el grado de derretimiento del material es significativamente mayor, lo cual produce recubrimientos más densos. Adicionalmente, el aire atomizador produce gotas más finas, lo cual repercute en la obtención de recubrimientos más finos y lisos.

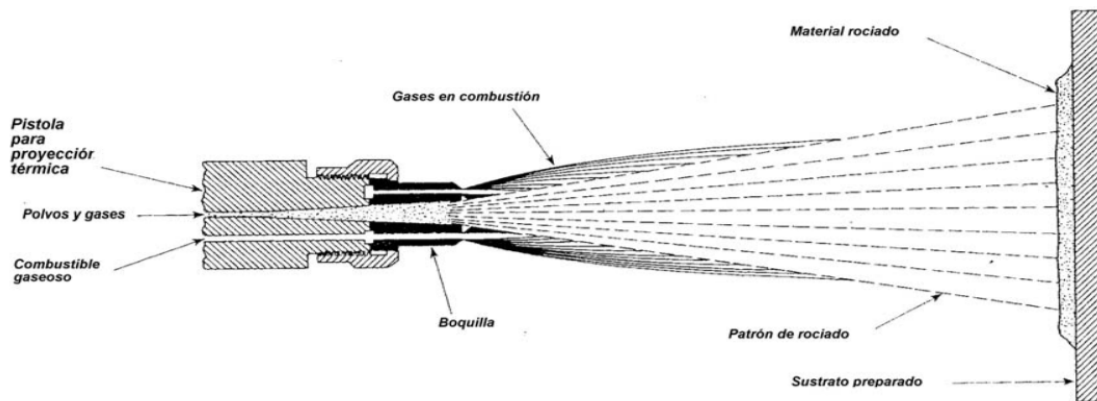


Figura 2.25 Sistema alimentado con polvos (Powder Flame Spray) [10].

La figura 2.26 muestra un sistema alimentado con barra o alambre, Wire Flame Spray.

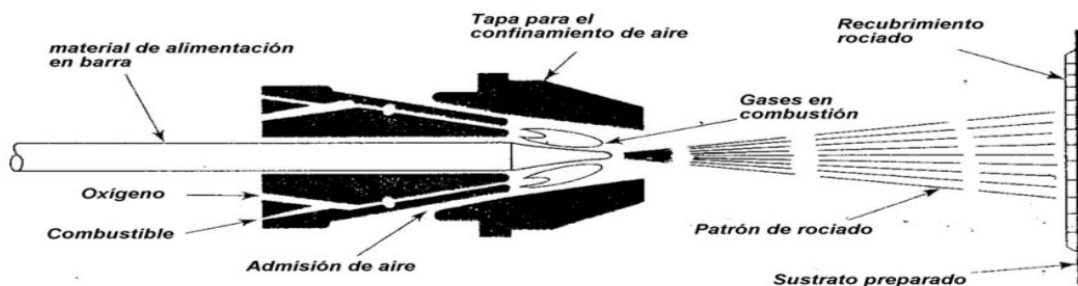


Figura 2.26 Sistema alimentado con barra o alambre (Wire Flame Spray) [10].

En los procesos por flama, la relación combustible-oxígeno y las tasas de flujo total de gas se ajustan para producir las condiciones térmicas de salida deseadas. Las velocidades del chorro de gases se encuentran típicamente debajo de los 100 m/s, generando velocidades de partícula antes del impacto por encima de los 80 m/s. La temperatura del chorro en flama abierta se encuentra generalmente por encima de los 2600 °C y se controla por la temperatura de combustión de la mezcla combustible-oxígeno (relación de combustión). Al ajustar la relación de combustión en las proximidades de la mezcla estequiométrica (es decir en la zona de mezcla rica o en la zona de mezcla pobre) la flama puede enfriarse. Este hecho se debe a que dicho ajuste hace a la flama reductora u oxidante, de acuerdo al material a proyectar y/o a la aplicación. Las flamas que se emplean son en general reductoras (mezcla rica en combustible) para la mayoría de los metales, con el fin de minimizar los óxidos. Generalmente, la mayoría de las pistolas se diseñan para tomar el oxígeno faltante a partir de los chorros del aire propelente o de enfriamiento. La proyección térmica por flama es capaz de depositar una extensa gama de materiales, desde polímeros hasta cerámicos y metales refractarios.

Los polvos alimentan a las pistolas mediante una de las dos formas: por gases de arrastre o por gravedad. Los dispositivos de alimentación por gravedad consisten en depósitos de polvos ubicados usualmente encima de la pistola. La tasa de alimentación se fija mediante una válvula con la cual se introduce el polvo en la pistola, en donde es aspirado por los gases fluyendo a través de la pistola. Los equipos que utilizan gases de arrastre utilizan alimentadores de polvos externos a éstos. Dichos alimentadores utilizan una corriente de gas de arrastre (usualmente aire o nitrógeno) para transportar los polvos hacia la pistola a través de una manguera.

Los dispositivos alimentados con alambre utilizan turbinas de aire montadas dentro de la pistola las cuales impulsan a los rodillos alimentadores para mover dichos alambres o barras en el interior de la pistola.

Los componentes fundamentales de un sistema típico de proyección térmica por flama son:

- Tanques de gases.
- Suministro de aire mediante compresor.
- Mangueras para los gases.
- Reguladores para el oxígeno, el aire y el combustible.
- Rotámetro para el control del flujo de gases.
- Válvulas de no retorno en los reguladores y en la pistola.
- La pistola de proyección térmica compuesta por el cuerpo de ésta, su boquilla y su anillo para la salida del aire restrictor de flama.
- Sistema de alimentación del material a proyectar.

Los procesos de proyección térmica por flama generan normalmente densidades en los recubrimientos del orden del 85 al 98%, dependiendo del material y la técnica en particular. Esas bajas densidades son resultado de las bajas velocidades y temperaturas en el chorro obtenidas mediante estos procesos. La figura 2.27 muestra algunas microestructuras típicas de recubrimientos de metal NiCrBSiC/Colmonoy 72 rociado y fundido (izquierda), de cerámicos (centro) y polímeros (derecha), obtenidos con procesos por flama. Nótese la estructura con splats gruesos y la alta porosidad obtenida con estos procesos en relación a otros procesos de proyección térmica. Las inclusiones de óxido son resultado del carácter oxidante de los procesos de proyección térmica, los cuales permiten un alto grado de interacción entre la atmósfera y las gotas del material fundido. La estructura del recubrimiento polimérico muestra una densa y bien adherida capa superficial. Esta estructura es resultado de una fusión posterior o coincidente con la deposición.

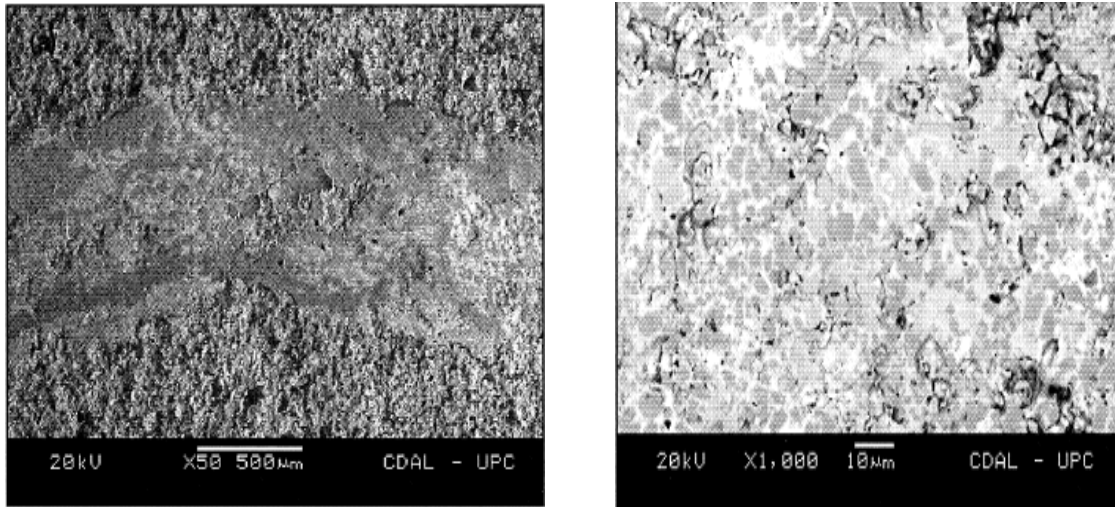


Figura 2.27 Estructura típica del proceso de proyección térmica [11].

2.7.2 PROYECCION TÉRMICA POR DETONACIÓN [10].

La D-Gun® genera un chorro con alta energía térmica y cinética mediante la confinación de la detonación de la combustión en una cámara en la cual los polvos son introducidos. Este diseño produce una gran transferencia de calor y momentum a las partículas de polvos. La D-Gun® (Desarrollada por Union Carbide, hoy Praxair Surface technologies, Inc. Indianápolis, IN) fue el primero y más extensamente conocido proceso de proyección térmica por detonación. Sin embargo, hoy en día se estudian otros métodos de proyección térmica por detonación, los cuales están en vías de estar disponibles comercialmente. La figura 2.28 es un esquema de una D-Gun®

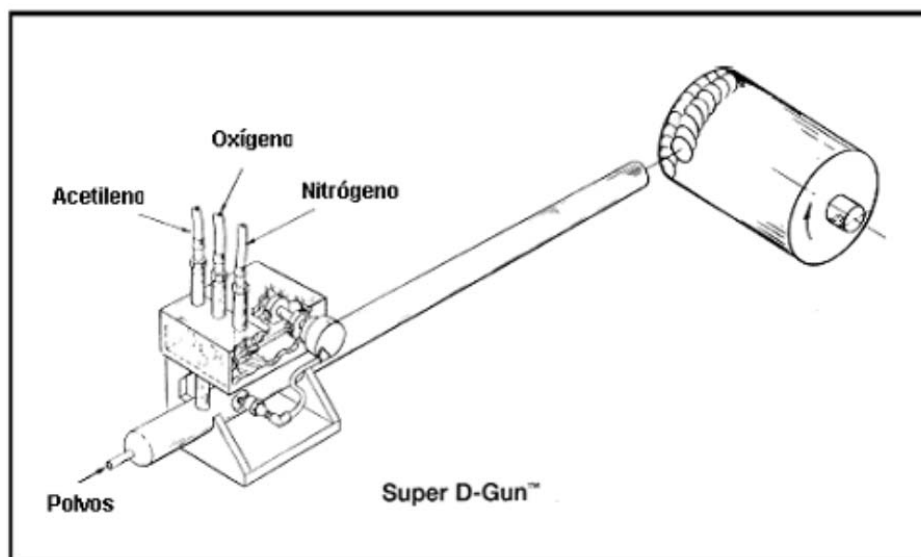


Figura 2.28 D-Gun® [10].

En la proyección térmica por detonación, una mezcla explosiva de combustible, oxígeno y polvos es introducida en un tubo largo (cañón), haciendo ignición por la chispa de una bujía. La onda de presión resultante de dicha detonación calienta y acelera a las partículas de polvo contenidas en la mezcla, las cuales viajan a través del cañón enfriado por agua de la pistola para finalmente hacer impacto sobre un sustrato. Se emplea nitrógeno para purgar el cañón entre detonaciones sucesivas. El ciclo de purga, inyección y detonación se repite a una frecuencia de 3 a 6 Hz.

Los procesos de proyección térmica por detonación trabajan a temperaturas y tiempos de permanencia de las partículas mayores que los procesos de proyección térmica por flama convencionales. La frecuencia y los niveles de ruido (145+ dBA) asociados con los procesos por detonación obligan a que se realicen en lugares con aislamiento acústico. Con este proceso se generan altas velocidades en las partículas, generalmente mayores a 800 m/s. Dichas velocidades aumentan la deformación de las partículas incrementando de esta forma la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, eliminando de este modo una gran parte de la porosidad encontrada típicamente en los procesos convencionales de proyección térmica por flama.

La figura 2.29 muestra la microestructura típica de un recubrimiento de WC/Co (cermet y óxido) producido por una D-Gun®. Nótese que los splats obtenidos son más finos y alargados que los producidos por los procesos convencionales de proyección térmica por flama. Se nota también una presencia menor de óxidos. Lo anterior se debe a que las finas partículas han sido protegidas por el ambiente creado por los gases en combustión a lo largo del cañón y a un tiempo de permanencia pequeño. Este ambiente protector previene a las partículas propelidas de la oxidación típica en los procesos convencionales de proyección térmica por flama debida a la atmósfera abierta durante el calentamiento y la aceleración de las partículas.

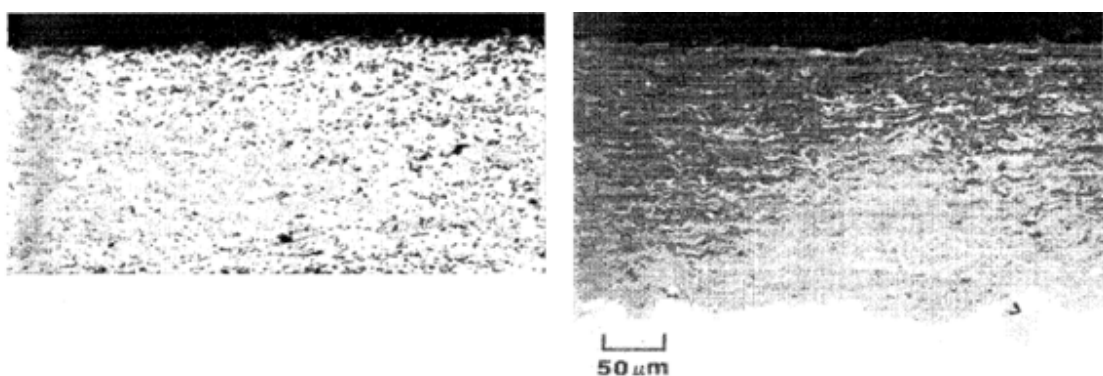


Figura 2.29 Microestructura típica de un recubrimiento producido por una D-Gun® [10].

Aunque otros procesos, como el HVOF o los de plasma de alta energía, son capaces de generar recubrimientos comparables en calidad con los obtenidos por los procesos por detonación, la D-Gun® ha sido el estándar de comparación desde finales de los años 1950's. Cuando se comparan

los recubrimientos de WC/Co obtenidos por plasma con los obtenidos por detonación, se nota que estos últimos contienen un mayor grado de carburos retenidos. Esta alta retención de carburos se debe a la atmósfera reductora de la combustión creada al interior del cañón y a un corto tiempo de permanencia. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por detonación son los más densos y duros de todos los recubrimientos obtenidos por proyección térmica. Por esta razón, muchos recubrimientos antidesgaste usados en motores de aviones comerciales se especifican para proceso con la D-Gun®.

2.7.3 PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN DE ALTA VELOCIDAD (HIGH-VELOCITY OXYFUEL SPRAY “HVOF”) [10]

El proceso HVOF fue inventado en 1958 por Union Carbide (hoy en día Praxair Surface Technologies, Inc.) pero se volvió comercialmente significativo hasta los inicios de los 1980's cuando el sistema JetKote (Deloro Stellite, Goshen, IN) fue introducido por James Browning. El HVOF es similar en algunos aspectos a la proyección por detonación. La figura anterior muestra la flama producida por la pistola de alta velocidad. Al igual que en la proyección por detonación, el HVOF tiene una combustión interna confinada, sin embargo, opera en un estado continuo, no intermitente a diferencia de la D-Gun®.

En principio, un alto volumen de gases combustibles son alimentados al interior de cámara de combustión, en la cual se extienden de 8 a 30 cm (3 a 12 pulgadas) a lo largo del cañón del dispositivo a través del cual los gases en combustión abandonan el dispositivo. La alta compresión y temperatura de combustión de los gases crean un flujo de alta velocidad del orden de 1525 a 1825 m/s a la salida del cañón. Entre los combustibles empleados están el hidrógeno, el propileno, el propano, el acetileno y el keroseno. También se emplean gases con marca registrada como el MAPP® (Metilacetileno-Propadieno estabilizado), el Apache® y el Crylene®.

Es importante señalar que existen dos clases de dispositivos para proyección térmica por combustión de alta velocidad, diferenciados de acuerdo a la presión en su cámara de combustión. La primera clase, que se ajusta mejor al término “de alta velocidad”, se caracteriza por presiones en la cámara que exceden los 241 kPa (35 psi) y con entradas de energía nominales de 527 MJ (500,000 Btu). La segunda clase, que podría identificarse mejor con el término “de hipervelocidad”, operan nominalmente a presiones de 620 a 827 kPa (90 a 120 psi) con ~ 1 GJ (~1 millón de Btu) de energía de entrada, en los que el combustible típico es el keroseno. Las pistolas que emplean keroseno como combustible utilizan aire u oxígeno para mantener la combustión.

Las pistolas HVOF tienen cámaras enfriadas por aire o agua en donde la mezcla combustible oxígeno hace combustión bajo presión y el chorro o flama acelerada resultante se encausa

mediante un cañón o tubo largo. Los polvos alimentan a la boquilla al final del cañón mediante un chorro de gas de arrastre para inyectarse en el chorro de alta velocidad creado por los gases en combustión. La figura 2.30 ilustra los componentes básicos de un diseño de combustión interna en un proceso HVOF: Enfriador por agua, inyección de polvos y una boquilla (tobera) para producir una expansión supersónica de los gases en combustión. En este diseño, la eficiencia y la transferencia de calor a la partícula aumentan de la mano con el tiempo de permanencia.

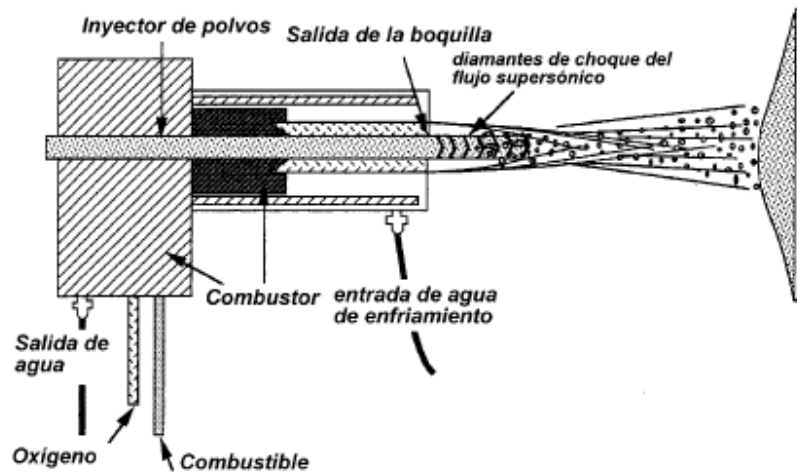


Figura 2.31 Característica de pistola de proyección de alta velocidad [10]

La alta velocidad de la partícula generada por el HVOF es mucho mayor que la obtenida por métodos convencionales de proyección térmica por flama, lo cual repercute en un incremento en la densidad y adhesión del recubrimiento formado. La temperatura promedio en la partícula es menor en HVOF comparada con la obtenida por PT por plasma, lo cual reduce el derretimiento y la oxidación por alta temperatura. A pesar de lo anterior, las altas densidades en los recubrimientos se deben a las altas velocidades desarrolladas por las partículas, las cuales se deforman aunque no se encuentren bien derretidas. Durante el impacto se genera cierto calentamiento debido a la conversión de la energía cinética en energía térmica, lo cual también contribuye a la generación de recubrimientos densos.

Los procesos HVOF se usan en general para obtener recubrimientos densos y duros de Cermets tales como el WC/Co o el Cr₂C₃/NiCr. Sin embargo, se han encontrado muchos usos para los recubrimientos metálicos proyectados por HVOF. Los recubrimientos de (M)CrAlY están siendo aplicados hoy en día en álabes de turbinas para aviación mediante procesos HVOF con keroseno como combustible.

Además de la pistola misma, el equipo para HVOF es similar a aquél usado en los procesos convencionales de proyección térmica por flama. Sin embargo, debido a que los equipos HVOF

trabajan mediante combustión interna, un sistema de enfriamiento por agua debe ser añadido a la lista de equipos empleados.

Los componentes de un sistema HVOF incluyen:

- Circuitos de tubería para el gas de arrastre de los polvos, para el combustible, y para el oxígeno; mangueras resistentes a la alta presión de los gases; reguladores para los altos flujos de oxígeno y combustible; controles para los altos flujos de gases; reguladores y válvulas anti-retorno.
- Una pistola para HVOF consistente en el cuerpo, la cámara de combustión, el inyector de polvos, el cañón y la boquilla (tobera para flujo supersónico).
- Circuitos para enfriamiento con agua o aire.
- Alimentador de polvos de alta presión.
- Consola de purgado y dispositivos de seguridad.

Las propiedades del recubrimiento resultante del HVOF fueron reportadas para ser comparadas con aquellas del recubrimiento de la D-Gun, particularmente para recubrimientos de carburos y óxidos. La densidad del recubrimiento proyectado por el HVOF, adhesión, y contenidos de óxido también se compara favorablemente con la alta energía, de los recubrimientos proyectados por plasma. Los esfuerzos de adhesión del recubrimiento por HVOF usualmente exceden la norma ASTM C 633 ("Método para la prueba estándar para adhesión o cohesión"), la cual está limitada por el adhesivo aproximadamente a 83Mpa (alrededor de 12ksi).

La porosidad es típicamente reportada a menos de un 1%. Análisis de composición de recubrimientos de WC/Co en HVOF muestran que, comparados con la proyección por plasma, solo una pequeña cantidad de WC se descompone (en W₂C), preservando los altos valores intrínsecos de dureza del material.

Una de las características de los procesos de HVOF, particularmente en pistolas de alta presión y que usan keroseno como combustible, es algún control de los esfuerzos residuales. Los parámetros que generan altas presiones en la cámara de combustión tienen una fuerte tendencia a producir esfuerzos de compresión en los recubrimientos.

La eficiencia de deposición (ED) de las pistolas en HVOF que usan keroseno como combustible es mucho más baja que las convencionales. La ED para pistolas convencionales está en el rango de 50 a 70% y de 35 a 50% para las que utilizan keroseno. Al parecer, la porción más gruesa de la distribución del tamaño de partícula en el material de alimentación no forma parte del recubrimiento. Además, a partir de las microestructuras y las ED obtenidas, es posible que estas

partículas grandes “granallen” al recubrimiento en formación (obviamente no se adhieren, sólo “rebotan” en él) lo cual ayuda a generar esfuerzos residuales de compresión en el recubrimiento final.

Las figuras 2.32 muestran algunos ejemplos de las microestructuras típicas en los recubrimientos obtenidos mediante HVOF. De las figuras, la de arriba: níquel, centro: alúmina, abajo: WC/Co se caracterizan por la dispersión de finas partículas de óxidos y la formación de splats densos y finos. La tercera figura muestra una alta retención de carburos.

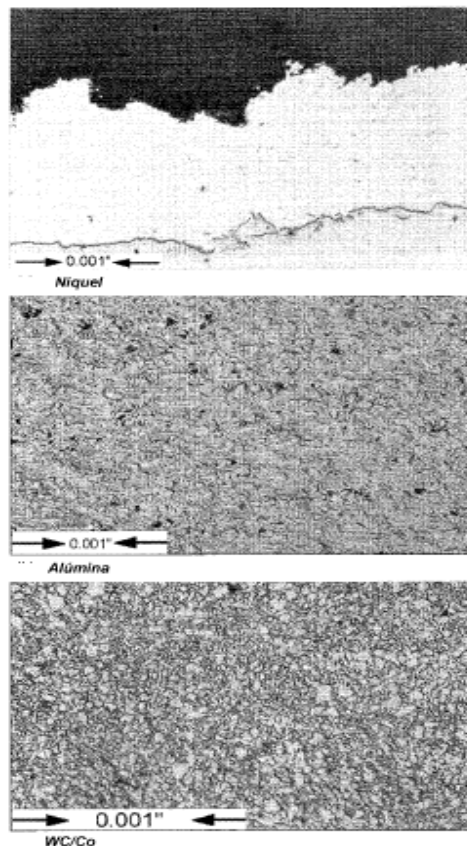


Figura 3.32 Ejemplos de las microestructuras típicas en los recubrimientos obtenidos mediante HVOF [10]

2.7.4 PROYECCIÓN POR ARCO ELÉCTRICO [10]

A diferencia de otros procesos de proyección térmica, los cuales indirectamente calientan las partículas usando chorros de gas caliente, los procesos de proyección por arco eléctrico usan un arco eléctrico de corriente directa, cerrado entre dos electrodos de alambre consumibles para efectuar la fusión directa. Un arco eléctrico es formado en el espacio entre la punta de los alambres y como los dos alambres son continuos alimentan simultáneamente. La figura 2.33 ilustra una pistola de arco eléctrico.



Figura 2.33 Pistola de proyección térmica por arco eléctrico [10].

El proceso es mostrado esquemáticamente en la figura 2.34. Dado que los alambres son fundidos directamente por el arco, la eficiencia térmica de este proceso es considerablemente más alta que ningún otro proceso de proyección térmica. Un chorro de aire de alta velocidad localizado atrás de la intersección de los alambres lanza el metal fundido que se forma continuamente conforme los alambres son alimentados en el arco y es fundido. Los rangos de flujo de aire de alta velocidad están alrededor de 0.8 a 1.8m³/min. Conforme se forma el metal fundido de los alambres, se atomiza el material en finas partículas, creando una fina distribución de gotas de metal fundido. El aire atomizado es usado para acelerar las partículas hacia la superficie del sustrato, donde impactan las partículas fundidas, se deforman y solidifican para formar el recubrimiento.

A diferencia de la proyección por plasma o por flama, las gotas son fundidas cuando el material es tomado e introducido en el chorro, y a diferencia de otros procesos, las partículas empiezan a enfriarse inmediatamente después de dejar la zona del arco. A fin de minimizar la oxidación en los procesos de proyección por arco eléctrico, el tiempo de estancia necesita ser reducido mediante el uso de distancias cortas y altos flujos de aire atomizado.

De las figuras 2.34 y 2.35 siguientes, la primera ilustra el continuo vapor de metal fundido que se desprende de la punta de los alambres que son rotas por los chorros de aire; la segunda muestra el arco formado en la punta de la pistola entre los dos electrodos de alambre.

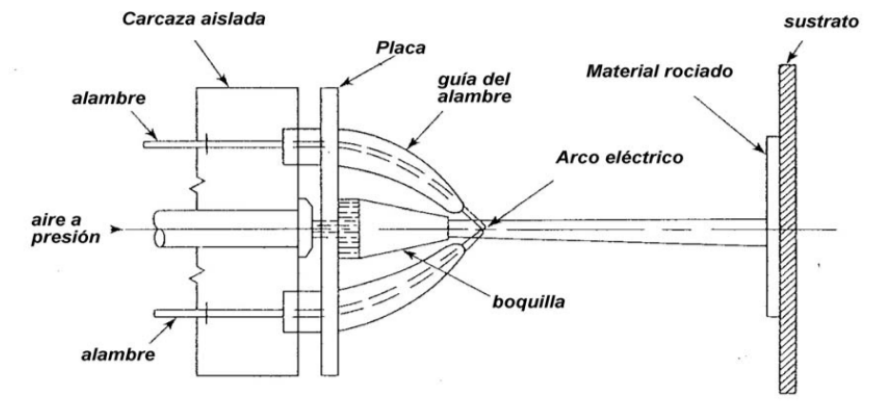


Figura 2.34 Diagrama de proyección por arco eléctrico [10]

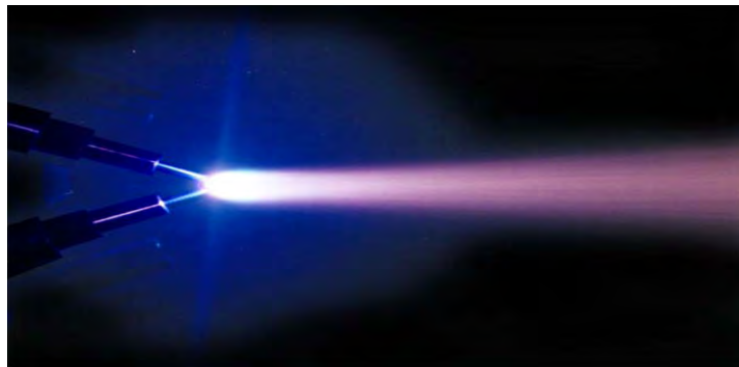


Figura 2.35 Arco formado en la punta de la pistola entre los dos electrodos de alambre [10]

La proyección por arco eléctrico transfiere menos calor al sustrato por unidad de material proyectado que cualquier otro proceso de proyección térmica convencional debido a la ausencia de una flama o un chorro de plasma. La única entrada de calor a la pieza es el calor sensible retenido por las partículas individuales en el vapor proyectado.

Las partículas generadas por proyección en arco eléctrico son generalmente de tamaño y distribución similar a los alimentados por polvo usados en la proyección por plasma y por flama. El tamaño de partícula y la distribución son función de los parámetros utilizados. El tamaño de la partícula aumenta conforme se incrementa la corriente eléctrica, se disminuya el voltaje, se disminuya la presión o flujo en el aire de arrastre o se aumente el diámetro del alambre a una velocidad de alimentación constante. Se ha observado que los tamaños de las partículas fundidas se encuentran en un rango desde submicroscópico hasta alrededor de 200 μm . Dependiendo de los parámetros del proceso, las partículas fundidas son de forma esférica. Las irregularidades en la atomización están en función de la uniformidad de alimentación, estabilidad del voltaje y corriente del arco, variación de la distancia del arco, y la longitud del alambre que sale de la guía de los alambres. La variación en la distancia del arco en la punta de los alambres puede ser causada por

varios factores, incluyendo deformaciones permanentes en los alambres, desgaste, y/o desalineación de las guías de los alambres.

Las velocidades de alimentación del material en la proyección por arco eléctrico son relativamente altas en comparación con otros procesos de proyección térmica. La tabla 2.3 muestra algunas velocidades de alimentación típicos para alambres comunes de proyección.

Tabla 2.3 Velocidades de alimentación [10]

VELOCIDADES DE ALIMENTACIÓN	
Alambre	g/min/(lb/h)/100 A DC
Aluminio	45 (6)
Babbitt	379 (50)
Latón	83 (11)
Cobre	83 (11)
Molibdeno	76 (10)
Acero	76 (10)
Acero Inoxidable	341 (45)
Estaño	76 (10)
Titanio	23 (3)
Zinc	182 (24)

Los materiales para proyección por arco eléctrico están limitados a materiales conductores que pueden ser convertidos en alambres. El uso de alambres con núcleo ha expandido el rango de materiales a ser incluidos como los cermetes y materiales amorfos. Los alambres con núcleo consisten en un tubular metálico con polvo en el núcleo interior. Esos polvos son usualmente carburos o aleaciones amorfas. Los alambres con núcleo pueden ser fabricados envolviendo un alambre de calibre más pequeño con un revestimiento de una aleación similar.

El sistema de proyección por arco eléctrico típico consiste de lo siguiente:

- Voltaje constante, rectificador de dc/fuente de poder.
- Suministro de aire comprimido.
- Alimentador de alambre comprendido de un motor eléctrico ó neumático, ruedas guías y dispositivos tensores de ruedas guías.
- Pistola de proyección por arco eléctrico comprendida del cuerpo de la pistola, boquilla de aire, puntas de alambre guía/contacto., conducto de aire y cubierta ó armadura del arco.
- Mangueras/cables.

La estabilidad del arco es controlada por varios factores, incluyendo el diseño de suministro de energía, la rectitud del alambre, las tolerancias de la guía del alambre y la constancia de alimentación del alambre. El diseño del suministro de energía limita a la mayoría de los sistemas a operar por encima de 50 A DC; muy pocos diseños permiten operar por debajo de 25 A DC. La rectitud del alambre está expresada en términos de la dirección e inclinación o hélice. Cuando el alambre se ha agrupado demasiado en cualquiera de las direcciones, el final del alambre rotará como saliéndose de las guías de los alambres. Esta rotación provoca que los alambres pierdan la intersección, causando una interrupción del arco, algunas veces llamado "salpicadura". El movimiento de la pistola durante la proyección acentúa el problema de la rotación del alambre. El control de calidad verifica que para dirección y para inclinación los problemas son relativamente simples. Una longitud de 3 a 4m de alambre es cortada del carrete de alambre permitiendo la libre caída del mismo al piso o a la superficie de trabajo.

El alambre naturalmente se abrirá conforme alguna tensión sea liberada. El diámetro de la vuelta que forma el alambre es un indicador del esfuerzo residual al igual que la altura desde el piso al cabo suelto del alambre. Números aceptables para esas dimensiones tienen que ser determinadas empíricamente o ser obtenidos del proveedor. Los valores varían de acuerdo con el material, proceso de fabricación y número de recocidos.

Alineamiento y desgaste son dos de los más significantes problemas con las guías de los alambres. El desalineamiento o desgaste pueden causar que los alambres pierdan su intersección, causando la interrupción del arco y la salpicadura.

Un pobre control de tensión en el mecanismo de alimentación de alambre causa que uno ó ambos alambres deslicen en los rodillos guía, produciendo cortes de electricidad y salpicaduras. Algunos diseños de rodillos alimentadores han sido desarrollados para mejorar el agarre de la amplia variedad de materiales proyectados.

La característica de depósito más frío de la proyección por arco eléctrico minimiza el calor asociado al substrato referente a otros procesos de proyección térmica. Esto da a la proyección por arco eléctrico una ventaja en el proceso para aplicaciones donde las temperaturas de recubrimiento/substrato requieren de mantenerse bajas. Esto habilita al proceso de proyección por arco eléctrico a depositar sobre polímeros, fibra de vidrio, madera, productos de papel, metales o vidrio. Las microestructuras de la proyección por arco eléctrico varía ampliamente según los parámetros de operación. El recubrimiento promedio por este proceso es caracterizado por salpicaduras que son más gruesas y variadas en tamaño que aquellas vistas en los recubrimientos por flama alimentados por alambre o por plasma y con más alto contenido de óxidos. En los procesos con alimentación por polvos, el material no fundido es comúnmente observado en sus

recubrimientos. Apreciaciones similares son vistas en las micro-estructuras del proceso por arco eléctrico, pero en este caso, son partículas resolidificadas, eso es, partículas que se fundieron de los alambres y que resolidificaron antes del impacto.

Las micro-estructuras de la proyección por arco eléctrico pueden ser mejoradas por:

- Usando alambres de diámetro más pequeño, depositados a flujos de alimentación más bajos (corriente).
- Usando conductos de aire de alta velocidad para reducir el tiempo de permanencia.
- Reduciendo la distancia de separación para reducir la oxidación.
- Reduciendo el voltaje del arco para minimizar el sobrecalentamiento de las gotitas de material fundido.

La proyección por arco eléctrico ocupa un lugar importante en la tecnología de proyección térmica. Áreas específicas de interés para éste único atributo son las estructuras municipales y civiles como las estructuras de acero, puentes, tanques de almacenamiento de agua y recubrimientos marinos de cubiertas y chimeneas. En el caso de recubrimientos de zinc, la naturaleza algo porosa de este recubrimiento catódico deja excelente protección a la corrosión, particularmente cuando se impregna de pinturas epóxicas, las cuales sellan las porosidades abiertas. Los recubrimientos por arco eléctrico pueden hacerse mucho más rugosos que con otros procesos de proyección térmica, lo que los hace estar bien situados para ser usados como recubrimientos superficiales antiderrapantes.

2.7.5 PROYECCIÓN POR PLASMA [10]

Plasma, a menudo llamado el cuarto estado de la materia, consiste normalmente de átomos neutros, iones positivos y electrones libres. La figura 2.36 muestra una pistola de proyección térmica por plasma. El plasma es producido por transferir de energía dentro de un gas hasta que el nivel de energía es suficiente para ionizar el gas, permitiendo a los electrones y a los iones actuar independientemente uno del otro. El estado del plasma se logra cuando, bajo un campo eléctrico, las corrientes pueden ser sostenidas conforme los electrones libres se mueven a través del gas ionizado.



Figura 2.36 pistola de arco por plasma [10]

Una vez que la entrada de energía es removida, los electrones y los iones se recombinan, liberan energía calorífica y luminosa.

En un arco de plasma, el calentamiento del gas es suficiente para generar temperaturas en el centro del plasma que exceden los 20,000°C (36,000 °F), dependiendo de las propiedades del gas y de sus características de falla eléctrica. La figura 2.37 grafica valores de la densidad de energía ó entalpía, de varios gases para proyección por plasma con respecto de la temperatura.

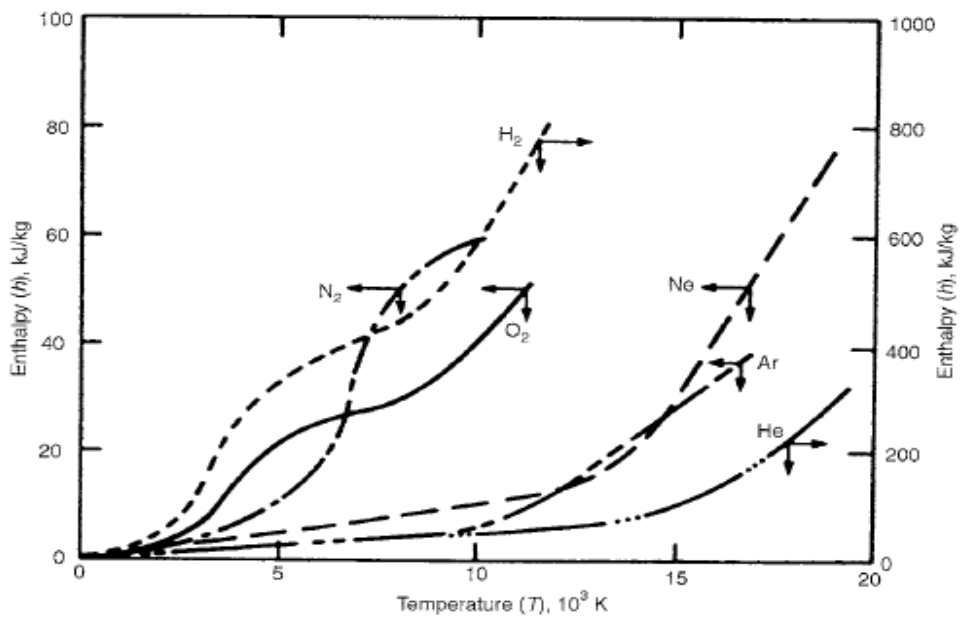


Figura 2.37 Grafica de los valores de la densidad de energía [10]

La entalpía del gas indica el potencial de calentamiento del mismo en estado de plasma. Nótese que gases di-atómicos como el hidrógeno y nitrógeno tienen mayores entalpías para una temperatura de excitación dada, lo cual se relaciona con la disociación de su estructura molecular, seguida por la ionización.

La proyección por arco de plasma de DC es el más flexible de los procesos de proyección térmica con respecto a los materiales que pueden ser proyectados, dados los gases inertes, alta velocidad de gases y extremas altas temperaturas. Los componentes básicos del diseño de una pistola de arco de plasma de DC se muestran a continuación en la primera de las figuras 2.38 y 2.39.

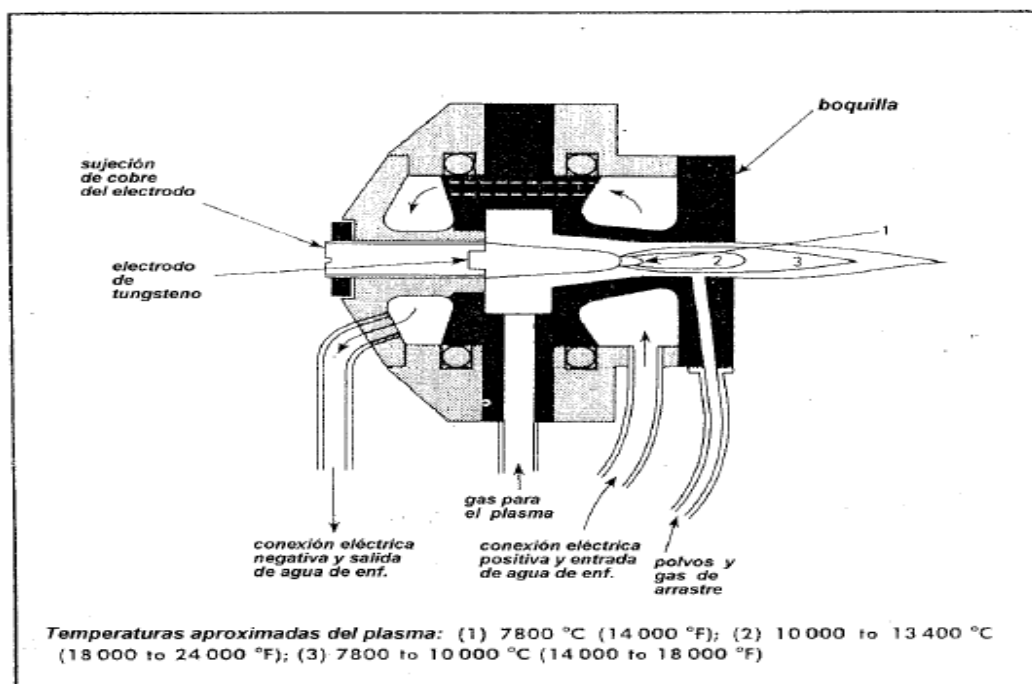


Figura 2.38 Componentes básicos del diseño de una pistola de arco de plasma [10].

La pistola por arco de plasma de DC, mostrada en la figura 2.38, combina un cátodo axialmente alineado (1 a 2% de tungsteno toriado) y un ánodo de boquilla (cobre OFHC). El tungsteno es usado como cátodo por dos razones: primero por su alto punto de fusión (>3500 K), y segundo por ser un buen emisor termo-iónico que con facilidad libera electrones para mantener la descarga del arco.

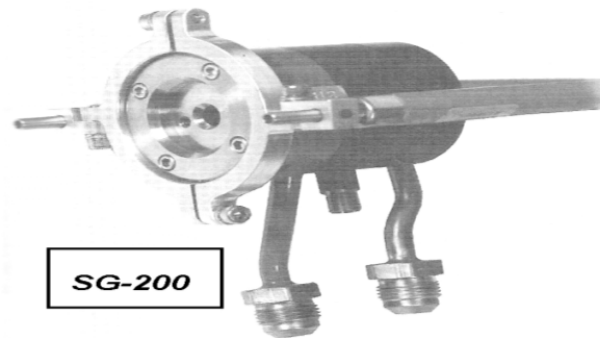


Figura 2.39 Combinación de un cátodo axialmente alineado [10]

Los sistemas de proyección por arco de plasma ilustrados en la figura 2.40 consisten de componentes similares a otros sistemas de proyección térmica. Los componentes principales son:

- Suministro de gas
- Mangueras de gas
- Reguladores de gas para transporte de gases para el plasma y polvos.
- Pistola de proyección por arco de plasma
- Controles eléctricos para arcos de corriente y voltajes
- Fuente de poder de DC
- RF (plasma de inducción conjunta) de alta frecuencia para la ignición del arco
- Circuito de enfriamiento por agua
- Alimentador de polvos
- Refrigeración por agua de cables de energía
- Mangueras y cables
- Cámara para proyección en atmósfera inerte y/o baja presión

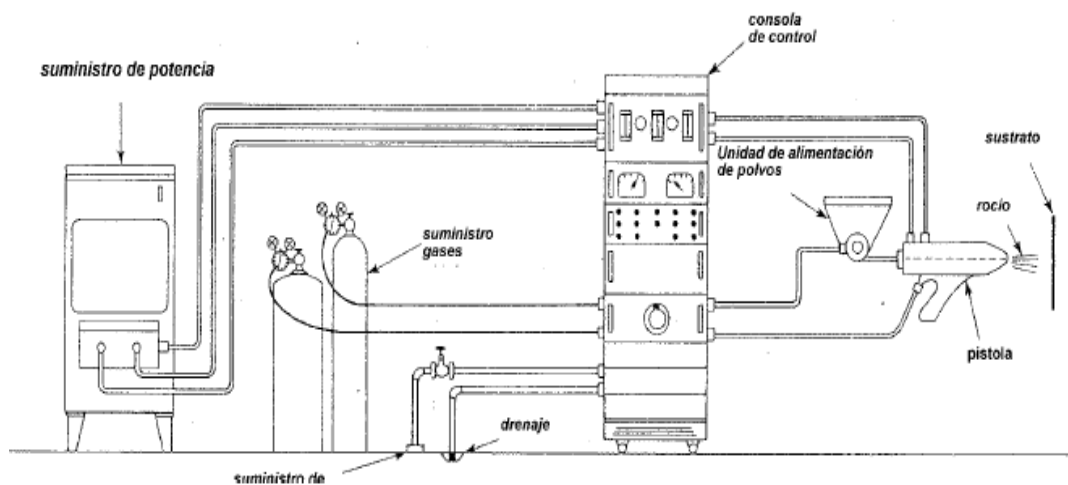


Figura 2.40 Sistema de proyección por arco plasma [10].

El chorro de gas caliente creado por el arco de plasma se expande, introduce las partículas de polvo, calienta las partículas y las acelera hasta el sustrato, donde se impactan, deforman y resolidifican para formar el recubrimiento. El alto grado de partículas fundidas y la alta velocidad de partícula deja depósitos de alta densidad y elevados esfuerzos de unión (34 a 69MPa) comparados con los recubrimientos por flama o arco eléctrico. La baja porosidad de los recubrimientos por proyección por plasma pueden ser comparados con los que produce el HVOF y la D-Gun que están arriba del 99%. El gas inerte usado en el plasma, ignorando los efectos del ambiente, contribuye a una baja cantidad de óxidos comparado con otros procesos de proyección térmica; la interacción de la turbulencia del chorro de plasma con el ambiente introduce aire que oxida la superficie de las partículas fundidas en el vuelo permitiendo la formación de fases de óxido que se ven como inclusiones de óxido inter-splat. Las figuras 2.41 muestran la microestructura típica de la proyección por plasma, ilustrando la oxidación del recubrimiento.

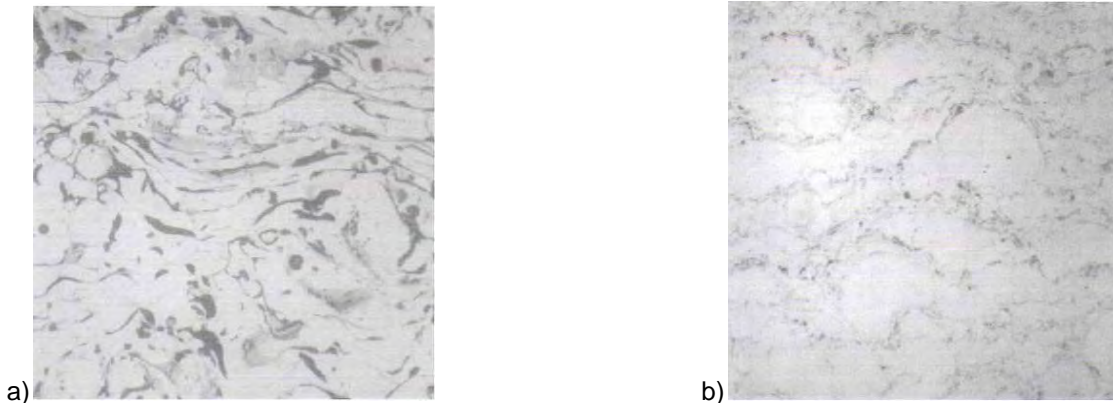


Figura 2.41 Microestructura típica de proyección por plasma: a) Alto nivel de oxígeno en recubrimiento NiAl. b) nivel típico de gas en recubrimiento 80Ni/20Cr [10].

Un cierto número de pasos clave son requeridos para producir recubrimientos óptimos por proyección térmica. Por ejemplo, para asegurar una adecuada adhesión del recubrimiento, es crítico que el sustrato sea apropiadamente preparado. La superficie del sustrato debe estar limpia, y usualmente debe estar rugosa después de limpiarla mediante sandblast o alguna otra forma. Una mala sujeción y el precalentamiento del sustrato deben ser tomados en cuenta antes de la aplicación del recubrimiento por proyección térmica.

La calidad de los recubrimientos también depende de parámetros o variables como los modelos ó patrones de proyección, aumento del recubrimiento, variaciones del proceso, control de temperatura, movimiento de la flama o del sustrato y eficiencia de deposición.

Las operaciones posteriores a la aplicación del recubrimiento aumentan aun más la calidad de los recubrimientos por proyección térmica. Esas operaciones incluyen tratamientos de acabado (como pulido), tratamientos de densificación (como fusión, tratamientos térmicos) y sellado, entre otras. Además de esos pasos y parámetros clave, es importante entender como diseñar recubrimientos para un óptimo desempeño. Los recubrimientos por proyección térmica son fabricados mediante la combinación de equipos (pistolas de proyección ó flamas, manipuladores, etc.) alimentación de materiales (povos, alambres ó barras) y el saber como de los procesos (la experiencia). Solo cuando todos los componentes del proceso son usados correctamente se obtiene un recubrimiento bien diseñado.

2.7.6 PROCESO DE ROCIADO EN FRÍO (COLD SPRAY) [10]

El proceso de rociado en frío (cold spraying), es un proceso de deposición de materiales en el que partículas relativamente pequeñas (varían de tamaño en el rango de 1 a 50 μm de diámetro), en estado sólido son aceleradas a altas velocidades (típicamente en el rango de 300 a 1200 m/s), las cuales subsecuentemente desarrollan un recubrimiento o depósito en un sustrato apropiado a través del impacto de dichas partículas de alta velocidad. Han sido acuñados varios términos referidos a la forma general de esta técnica: “metalización por energía cinética”, “rociado cinético”, “deposición de povos a alta velocidad” y “método de rociado en frío por dinámica de gas”. En la mayoría de los casos, partículas deformables de povos son llevadas a altas velocidades a través de su introducción en una boquilla, empleando los principios de dinámica de gases para flujos convergentes/divergentes para desarrollar chorros de gas a alta velocidad.

El mecanismo por el cual las partículas de estado sólido deforman y se adhieren tanto al sustrato como unas con otras, es aún poco entendido; sin embargo se piensa que el impacto a alta velocidad rompe las películas de óxidos sobre la partícula y las superficies del sustrato. Esta hipótesis es consistente con el hecho de que mientras varios materiales dúctiles, incluyendo metales y polímeros, han sido depositados mediante rociado en frío pero se ha intentado depositar materiales duros o frágiles tales como los cerámicos, los cuales no han sido bien depositados sin que ellos sean codepositados con una matriz de materiales dúctiles.

La optimización del proceso se basa en los parámetros operacionales y dispositivos de aplicación (típicamente una tobera para gas) que permita una adecuada distribución de las velocidades de partícula para producir las propiedades físicas deseadas del depósito para un material dado. Típicamente, dichos parámetros incluyen la temperatura de precalentamiento del gas, la presión, la geometría de la boquilla, y el tamaño de la garganta. Un parámetro de proceso crítico es la alimentación de los povos en sí misma (principalmente la distribución en el tamaño de las partículas y los atributos de las partículas tales como sus propiedades mecánicas y las cubiertas de óxido de dichas partículas) las cuales en la capacidad para formar una capa compacta. Los

parámetros operacionales se seleccionan típicamente para lograr el recubrimiento más adecuado para la aplicación pretendida a las más bajas temperaturas y flujos de gas.

El aspecto distintivo del proceso de rociado en frío comparado con otros procesos de proyección térmica es su capacidad para producir recubrimientos con temperaturas de precalentamiento de gases en el rango de 0-700°C, un rango que es generalmente más bajo que el punto de fusión de los materiales que se usarán como recubrimiento. La temperatura a la salida de la boquilla es sustancialmente más baja que la temperatura de precalentamiento del gas, con lo que se consigue reducir la temperatura experimentada por las partículas de alimentación. En consecuencia, los efectos negativos como la oxidación por alta temperatura, la evaporación, la fusión, la recristalización, la inducción de esfuerzos residuales, la desadhesión y otros efectos asociados con los métodos de proyección térmica son minimizados o eliminados.

La figura 2.42 compara la velocidad de la partícula y los rangos de temperatura del gas de arrastre con otros procesos por proyección térmica. Cuando la velocidad de la partícula (V_p) es demasiado baja para una combinación dada de recubrimiento/sustrato, las partículas de alimentación son simplemente reflejadas en la superficie y no forman un depósito continuo. A altos valores de V_p la erosión de la superficie puede tener lugar, tal como ocurre con el granallado. Cuando V_p excede un valor crítico V_{crit} (el cual varía con la combinación de material de la partícula y el material del sustrato), las partículas comienzan a deformarse plásticamente, se adhieren al sustrato y forman capas sucesivas del recubrimiento.

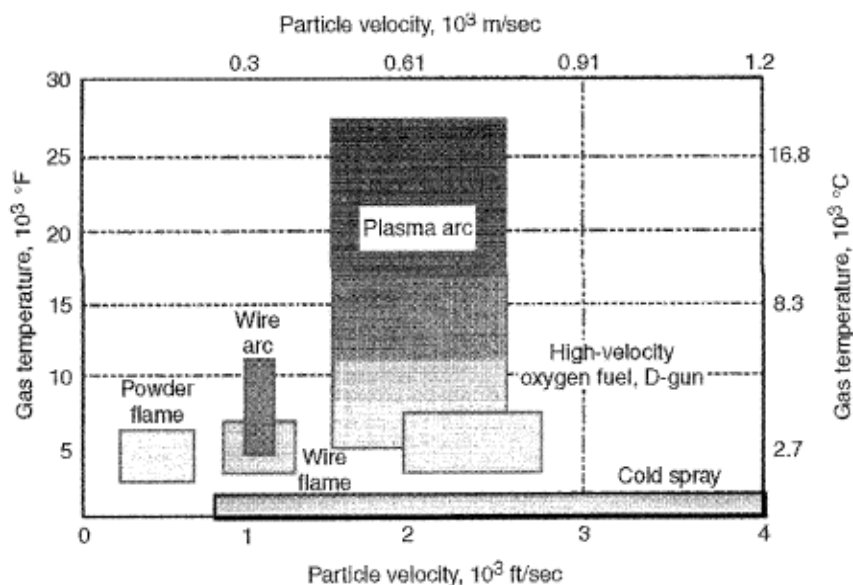


Figura 2.42 Régimen de temperatura/velocidad de los procesos de proyección térmica [10].

El proceso de proyección en frío fue desarrollado originalmente a mediados de los años 1980's en el Instituto de Mecánica Teórica y Aplicada de la Academia Rusa de Ciencias en Novosibirsk,

Siberia por A. Papyrin y sus colegas. Ellos lograron depositar un amplio rango de metales puros, aleaciones metálicas y compuestos sobre varios sustratos, demostrando la factibilidad del rociado en frío para muchas aplicaciones.

Una patente Norteamericana fue desarrollada en 1994 y la patente europea en 1995. Actualmente, una variedad de investigación en rociado en frío está siendo conducida en diferentes instituciones en los Estados Unidos, Rusia, Alemania y Japón. Dichos estudios incluyen dinámica de gases, la física del impacto de partículas a alta velocidad, materiales en polvo, métodos de aplicación novedosos, y el desarrollo de aplicaciones específicas.

La figura 2.43 es un esquema de un sistema típico de rociado con gas en frío. El gas de proceso se introduce a través de un módulo de control de gas a un sistema de salidas múltiples que contiene un calentador de gases y un dispositivo de alimentación de polvos. El gas presurizado se calienta a una temperatura de precalentamiento, frecuentemente usando una bobina que calienta mediante resistencia eléctrica. El gas calentado no se usa para fundir a las partículas, sino para que el gas alcance velocidades supersónicas para que las partículas tengan un impacto de muy alta energía cinética. El gas de alta presión se introduce en la sección convergente de una tobera tipo Laval (por ejemplo, una tobera convergente-divergente), el gas acelera a velocidades sónicas en la región de la garganta de la tobera, y el flujo se vuelve entonces supersónico (en el rango de número de Mach de 2 a 4) mientras se expande en la sección divergente de la tobera.

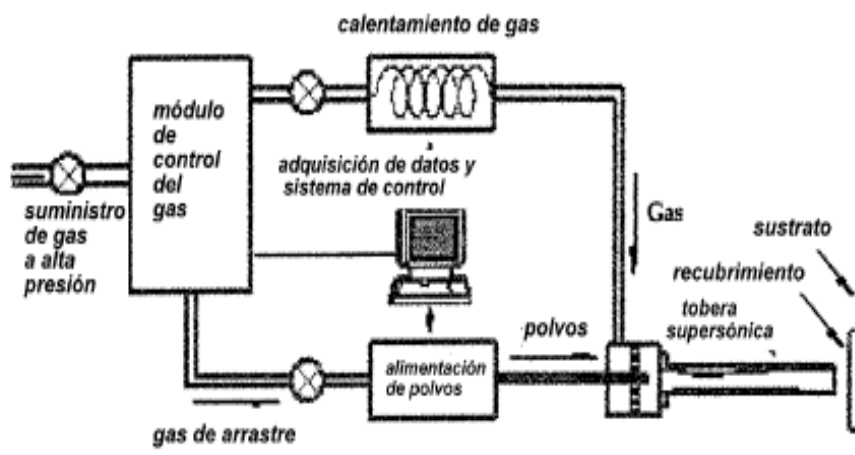


Figura 2.43 Diagrama esquemático del sistema de rociado en frío [12].

El gas se enfría en tanto se va expandiendo en la tobera, frecuentemente enfriando a la tobera a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente (de ahí el nombre de rociado en frío). Los polvos se alimentan frecuentemente de manera coaxial con el orificio de la garganta por el lado de alta presión, y es dosificado con precisión por un dispositivo anexo.

Los gases del proceso incluyen nitrógeno, helio, aire y mezclas de esos gases. El nitrógeno es el gas de proceso predilecto debido a que puede ser usado para rociar materiales sin proveer su oxidación, y también por su relativo bajo costo comparado con otros gases que pueden ser utilizados.

2.8 VENTAJAS Y DESVENTAJAS GENERALES DE LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA [10].

Los recubrimientos por proyección térmica exhiben una arquitectura micro-estructural única en su género. Los recubrimientos son formados por partículas fundidas y semifundidas de diferentes tamaños que fluyen a razón de un millón de partículas por segundo, según el proceso y los parámetros de operación, que se superponen una a otra.

2.8.1 VENTAJAS [10]

Muchos otros defectos identificables son controlables a través de un equipo apropiado y selección de alimentación, pero la gran influencia en la estructura de los recubrimientos viene de los pasos de procesamiento que ya se describieron. Las propiedades del recubrimiento proyectado radican en la forma laminar de las partículas aplanadas (o splats) y la porosidad residual puede ser revertida solo por tratamientos posteriores a la deposición.

La porosidad puede ser, en ocasiones, un beneficio. La porosidad superficial puede retener aceites lubricantes y de esta manera restaurar la superficie de un rodamiento con lubricación durante periodos en los que el suministro de aceite haya disminuido. El rápido enfriamiento de partícula y la micro-estructura laminar resultante son dos de las características más distintivas de los recubrimientos realizados por proyección térmica.

La fragilidad, dureza, propiedades anisotrópicas y altos esfuerzos internos (residuales) son el resultado de un enfriamiento muy rápido y aplanamiento de las partículas. Aplicado apropiadamente el recubrimiento de proyección térmica tiene varios usos y a menudo muchas ventajas:

- **Un amplio rango de materiales que pueden ser depositados como recubrimiento.**

Incluyen metales, aleaciones, carburos, cerámicos provenientes óxidos y también aquellos que no provengan de ellos, metales refractarios, plásticos, cermets, y estructuras especiales compuestas comprendidas por metales, cerámicos y plásticos; también como combinación de estos. Procesos de recubrimiento competitivos no afrontan esta versatilidad.

- **Degradación térmica mínima del sustrato.**

Existe un pequeño riesgo de degradar térmicamente el sustrato durante la proyección. La proyección térmica es un proceso relativamente en frío y los sustratos permanecen debajo de los 150 °C, temperaturas más elevadas son logradas si se desea y pueden ser usadas si las provisiones están hechas para controlar la oxidación

- **Amplio rango de grosor de recubrimiento.**

Grosos de recubrimientos de 50µm a 6.5mm (0.002 a 0.250 in) son usados hoy en día. Capacidades competitivas de recubrimiento en base al grosor se presentan a continuación:

- ✓ Pequeño para ningún cambio dimensional. Una superficie es modificada sin un recubrimiento finito aplicado. Ejemplos: el proceso de difusión, nitrurización, carburización, implantación de iones.
- ✓ Películas delgadas. Recubrimientos finitos arriba de 0.01µm de espesor. Ejemplos: deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), implantación de iones, etc.
- ✓ Recubrimientos intermedios. Recubrimientos de 0.01 a 0.05µm de espesor. Ejemplos: PVD, chapeado, recubrimientos organometálicos.
- ✓ Recubrimientos gruesos. Recubrimientos de 50µm 6.5mm o más. Ejemplos: Proyección térmica, procesos de soldadura, algunos procesos de chapeado, PVD por haz de electrones (EB-PVD).

- **Costos de los equipos y su portabilidad.**

El equipo básico para la proyección térmica es de un costo relativamente bajo (va de \$7000 USD a 10,000 USD para combustión de baja velocidad ó arco eléctrico hasta \$75,000 USD para equipos de plasma) es pequeño y portátil, y permite proyecciones in situ. La excepción son la proyección por plasma de vacío, los sistemas de plasma altamente equipados y el HVOF, aunque en ciertas aplicaciones, la inversión en estos equipos puede incluso resultar menor que invertir en equipos, suministros y controles operacionales y ambientales para otros procesos (por ejemplo, un sistema completo para CVD).

- **Bajos costos de procesamiento.**

Las elevadas velocidades de deposición, que van de 1 a 45kg/h (2 a 100lb/h) o más. Típicamente, de 2 a 7kg/h son de práctica normal. Las elevadas velocidades de proyección y deposición de recubrimiento resultan en un relativo bajo costo de proceso.

- **Amplio rango de aplicación.**

Los recubrimientos por proyección térmica funcionan de manera efectiva para un amplio rango de aplicaciones, incluyendo:

- ✓ Resistencia al desgaste.
- ✓ Recubrimientos multicapas para barrera térmica (TBCs) comprendido de capas metálicas unidas y de capas superiores de cerámicos provenientes de óxidos.
- ✓ Recubrimientos con finalidad desgastable y abrasivos para turbinas.
- ✓ Control de corrosión atmosférica y acuosa.
- ✓ Resistencia a la oxidación a altas temperaturas y control de corrosión.
- ✓ Resistencia eléctrica y conductividad.
- ✓ Estructuras metálicas y de matriz cerámica.
- ✓ Manufactura o restauración de componentes cercanos a la forma original

2.8.2 DESVENTAJAS [10].

Los recubrimientos por proyección térmica también tienen sus defectos y es importante que estos sean entendidos para que los diseñadores puedan evitar aplicar recubrimientos en situaciones donde el desempeño satisfactorio es poco prometedor. A menudo, las fallas ocurren dado que las limitaciones de los recubrimientos nunca fueron consideradas ó fueron pobremente entendidas.

- **Bajo esfuerzo de adhesión.**

El esfuerzo de tensión de adhesión logrado por proyección térmica es relativamente bajo comparado con otros procesos de recubrimiento. Usando la norma ASTM Standard C633, la tensión de adhesión es medida entre 41 y 83Mpa (de 6 a 12ksi). Los procesos de chapeado, soldadura y deposición de vapor usualmente tienen valores mínimos de 103Mpa (15ksi), dependiendo del recubrimiento y la química del sustrato. La adhesión en el proceso de soldadura es por supuesto substancialmente más elevada de 103Mpa.

- **Porosidad**

Los recubrimientos son generalmente algo porosos, permitiendo así el paso de los gases y/o líquidos a través de la interfase recubrimiento / sustrato. La porosidad es controlable por debajo

de valores de aproximadamente 1%, algunas veces la porosidad es benéfica, por ejemplo en las TBC's, para obtener un recubrimiento verdaderamente libre de poros es necesario algún tratamiento posterior a la deposición como fusión ó presurización isostática en caliente. La porosidad puede ser minimizada usando HVOF o proyección por plasma de vacío VPS. La porosidad superficial puede ser minimizada a través de la aplicación de selladores líquidos orgánicos. Procesos competitivos como la deposición de vapor, chapeado y el revestimiento son normalmente libres de poros.

- **Propiedades anisotrópicas**

Los recubrimientos por proyección térmica son anisotrópicos; esto es, tienden a poseer arriba de 10 veces más el esfuerzo de tensión en la dirección longitudinal que en la dirección paralela a la proyección. Estos son generalmente más quebradizos que lo correspondiente a materiales forjados o fundidos y no resisten impactos. Los procesos de soldadura dan el mejor volumen de recubrimiento para resistencia al impacto.

- **Baja capacidad de carga**

Los recubrimientos por proyección térmica no se usan generalmente como miembros estructurales y no se desempeñan adecuadamente debajo de puntos o líneas de carga. Sin embargo, estudios a partir de las tecnologías del HVOF y VPS demuestran que es posible que se fabriquen recubrimientos potenciales para estas aplicaciones. Los recubrimientos por proyección térmica se desempeñan mejor en aplicaciones donde la carga aplicada es a compresión, explicando así su amplio uso para resistencia al desgaste por deslizamiento. Cargas puntuales y lineales causan problemas dado que las porosidades subyacentes fallan al soportar las cargas concentradas y el recubrimiento se colapsa, resultando en una deformación permanente de la superficie.

- **Proceso no omnidireccional (Restringido a actuar exclusivamente sobre el área de impacto del chorro).**

La deposición de recubrimientos por proyección térmica sobre configuraciones geométricas simples es relativamente directa, pero formas o contornos complejos, como es el caso de turbinas de gas y superficies aerodinámicas, requiere controles computarizados automáticos o robots. Desviaciones de proyección normal a la superficie ($90^{\circ} \pm 20^{\circ}$) compromete las propiedades del recubrimiento. Procesos competitivos que también son limitados por las restricciones de la acción del proceso sobre áreas específicas del sustrato incluyen a la implantación iónica y la PVD.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la limpieza y preparación de las superficies a recubrir es importante hacer resaltar que hubo una serie de pasos previos y posteriores a cada recubrimiento, los cuales se describen a continuación de una forma más detallada.

3.1 LIMPIEZA Y PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE A RECUBRIR

Como sustrato se utilizaron 20 probetas de acero de bajo carbono (acero 1018) cortadas en dimensiones de 30mm x 23 mm x 9.5 mm. El corte se realizó con una cortadora Buehler (modelo ABRASIMET 2), las muestras se dividieron en cuatro grupos; un primer bloque que consistió en un proceso de niquelado químico mismo que posteriormente fue rociado por proyección térmica (cinco probetas), y otra serie de probetas que primero se rociaron por proyección térmica y posteriormente se niquelaron químicamente (cinco probetas), además de las que se estudiaron, sólo con cada uno de los recubrimientos (cinco de cada una), esto es solo niquelado químico y solo recubrimientos por proyección térmica.

Todas las probetas (acero 1018) a recubrir se lavaron con agua y jabón, para quitarles los restos de aceite que los recubría protegiéndolos de la oxidación. A las piezas se les hizo un orificio con un taladro, esto con el fin de facilitar su colocación en el baño de niquelado químico (figura 3.1).



Figura 3.1 perforación del sustrato

A continuación se realizó un lijado en todas las caras de la probeta, primero con la desbastadora marca BUEHLER y luego con lija de agua números 180, 250, 300, hasta llegar al número 600. Esto con el fin de obtener una superficie más lisa (figura 3.2).



Figura 3.2 Lijado del sustrato para obtener una rugosidad que nos permita la adherencia del níquelado químico.

3.2 NIQUELADO QUÍMICO DE LAS MUESTRAS

Con el apoyo de la Universidad Autónoma del Estado de Pachuca y en especial del Dr. Félix Sánchez de Jesús, encargado del Laboratorio de dicha institución, se realizaron los procesos de materiales correspondientes.

Para la preparación de la solución de níquelado químico, la temperatura de recubrimiento se manejó a 85°C y se necesitó preparar los reactivos en las siguientes proporciones:

- 600 ml de agua desionizada;
- 20g de sulfato de níquel;
- 14g de hipofosfito de sodio;
- 3g de ácido propiónico;
- 15g de ácido láctico;
- 1 granalla de plomo y,
- 20g de acetato de sodio

Primero se agregó a un vaso de precipitado los 600 ml de agua desionizada mismo que se colocó en una parrilla con agitación. Ya con el agitador magnético en el vaso, se encendió la parrilla solo en el modo de “agitación” y se agregó lentamente cada una de las sustancias hasta conseguir su completa disolución, como se observa en la figura 3.3.

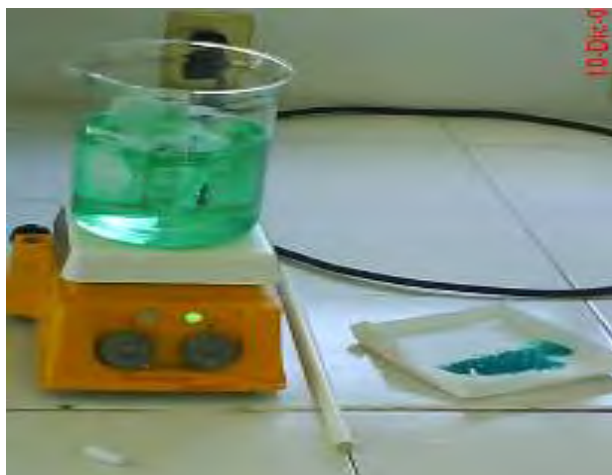


Figura 3.3 calentamiento de la solución.

La solución de niquelado se mantuvo a un pH controlado de 4.6 conseguido con adición de una solución buffer de ácido acético-acetato de sodio, con lo que se logra una velocidad de deposición apropiada.

3.2.1 EQUIPO NECESARIO PARA LA OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NIQUELADO QUÍMICO.

En la figura 3.4 se muestra el sistema utilizado para desarrollar el recubrimiento de niquelado químico sus componentes son:

- Celda para el baño de agua (transparente)
- Resistencia eléctrica
- Termorregulador

La solución del niquelado contenida en un vaso de precipitados fue colocada en el centro del baño, mientras la resistencia calentó el baño de agua que rodeó dicho vaso.

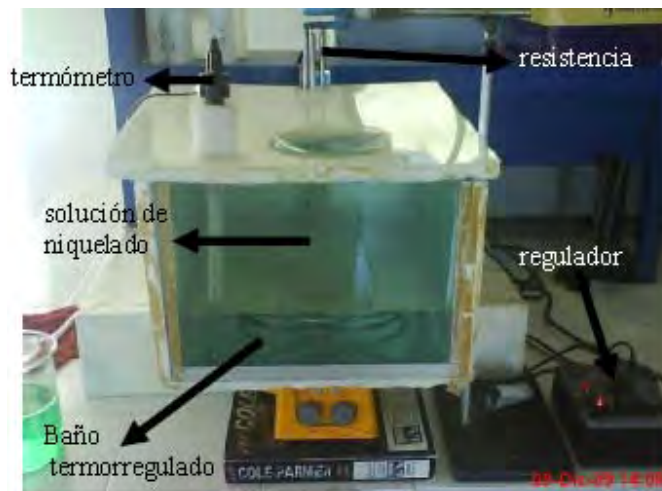


Figura 3.4 Baño Utilizado para el Níquel Químico

3.2.2 PROCEDIMIENTO PARA LLEVAR A CABO EL RECUBRIMIENTO DE NIQUELADO QUÍMICO.

Dentro del recipiente de cristal, recubierto con unicel, se colocó la resistencia que proporcionó el calor necesario para que se calentase la solución a la temperatura adecuada para el recubrimiento. Se agregó la cantidad necesaria de agua desionizada y se colocó en baño maría. Posteriormente, se colocó el termómetro para medir la temperatura del baño y un suministrador de energía, el cual sirvió para regular la temperatura, manteniéndola estable a 85°C. Se colocó debajo del recipiente una parrilla eléctrica con agitación, justo donde se encontraba la solución; dicho dispositivo mantuvo el baño con una adecuada agitación.

Se conectó cada componente (parrilla, resistencia y el suministrador de energía), y se instaló un termómetro de mercurio dentro del recipiente con agua para monitorear la temperatura de este. Se encendió el suministro a un límite de potencia de carga de “8” (nivel medio de rendimiento) y en modo “high”, para poder llegar rápidamente a los 85°C, ya que la temperatura inicial (temperatura del medio ambiente) fue de 19° C. Llegando a la temperatura de 85°C se cambió al modo “low” para que la temperatura se mantuviera constante y no aumentara, manteniéndose en un rango de 84-86°C. Estando la temperatura estable, se bajó la potencia de carga de “8” a “6”. Se colocó el vaso de precipitados con la solución de níquelado químico dentro del recipiente de vidrio, poniéndolo así en baño maría.

Ya limpia cada probeta se amarró con hilo de nylon y se sujetó a una pinza colocada en un soporte universal, sumergiendo así la probeta en la solución de níquelado químico, previamente calentado a 85°C. Cada probeta se mantuvo sumergida durante 4 horas debido a que en este tiempo se estima que se puede obtener una capa relativamente gruesa de níquel (4-5µm/h); aunque cabe

señalar que se han obtenido en pruebas anteriores buenos resultados contra la corrosión en sustratos del mismo tipo a partir de 4 horas de baño químico. Pasado el tiempo de 4 horas se quitó la probeta recubierta, se enjuagó con agua y se secó. Se continuó colocando las probetas faltantes.

En la figura 3.5 observamos el acabado después de las 4 horas.



Figura 4.5 Piezas niqueladas.

3.2.3 NIQUELADO SOBRE PROBETAS CON RECUBRIMIENTO POR PROYECCIÓN TÉRMICA PREVIO.

Es importante hacer señalar que este proceso solo es una variante de los pasos descritos en el punto 3.2.2, por lo que en este caso lo único que se consideró fue poner una mayor atención en la limpieza previa del sustrato; ya que al tener un recubrimiento por proyección térmica como recubrimiento previo, las características de porosidad aumentan debido a la naturaleza del rociado y por consiguiente aumenta la inclusión de materiales ajenos al baño químico. En este caso la limpieza se realizó solo con acetona a través de una brocha, y los pasos siguientes fueron exactamente los mismos que en las probetas sin recubrimiento previo.

3.3 PROCESO DE PROYECCIÓN TÉRMICA CON POLVO

Para el caso de las probetas que se recubrieron primeramente por proyección térmica, el paso a seguir consistía en dejar las caras principales lisas y libres de cualquier material ajeno (como se hizo para el niquelado químico). Para dicho proceso solo se empleó la desbastadora marca BUEHLER. Posteriormente, se procedió a realizar el granallado mismo que sirvió para que el recubrimiento tuviera mayor adherencia. Para el proceso de granallado se utilizó arena sílica con un tamaño de grano de 1mm. En dicho proceso fueron empleados los siguientes instrumentos:

- Compresor marca HOUSEWIFE de 5 HP Y 180 PSI.
- Pistola para granallar y manguera.
- Cabina para granallar.

Se procedió a granallar las caras principales y debido a que el proceso de proyección térmica fue a mano, se tuvo especial cuidado en mantener una distancia entre probeta y pistola de 130 a 150mm, la cual fue una distancia recomendada y colocada de modo perpendicular respecto a la superficie de la pieza.

Para nuestro recubrimiento por proyección térmica por polvos se utilizó un equipo marca SULTZER-METCO MOD. 5PII alimentado por un equipo oxiacetilénico controlado con reguladores marca AGA y por un rotámetro marca VICTOR. Un compresor marca HOUSEWIFE mismo que sirvió para administrarle energía cinética a las partículas de polvo que fueron proyectadas. Para una operación segura del equipo de proyección, se siguieron las recomendaciones indicadas en el manual, mismas que indicaban una presión de salida en el regulador del tanque de oxígeno de 4kg/cm^2 y una presión de salida en el regulador del tanque de acetileno de 2kg/cm^2 , así como un flujo constante calibrado en el rotámetro de 35 SCFM y una presión en la salida del compresor de 50psi. Para el recubrimiento por proyección térmica se utilizó una mezcla de polvos NiCrBSi metálicos marca SULTZER-METCO con un contenido de níquel de 80%.

3.3.1 PROYECCIÓN TÉRMICA SOBRE PROBETAS SIN RECUBRIMIENTO PREVIO.

Una vez realizado un proceso de granallado sobre cada una de las siguientes cinco probetas, se procedió a realizar una limpieza exhaustiva con acetona para librar de impurezas al sustrato, posteriormente fueron colocadas con una inclinación de entre 60° y 75° con respecto a la horizontal a una altura de 1.1 metros para tener un mejor ángulo de rociado entre la pieza y el operador del equipo.

Cada pieza fue tratada por separado, primeramente precalentándola a una temperatura de entre 160°C y 180°C , y posteriormente recubriéndola con una mezcla de polvo de NiFeCrBSi por medio del equipo antes mencionado. El recubrimiento se hizo solo con tres pasadas de proyección térmica hechas con el equipo antes mencionado estas fueron uniformes y rápidas, con una distancia entre la pistola y la probeta de entre 300 y 350mm y en forma perpendicular constante entre la probeta y la pistola.

3.3.2 PROYECCIÓN TÉRMICA SOBRE PROBETAS RECUBIERTAS CON NIQUELADO QUIMICO PREVIO.

Es importante saber que las probetas recubiertas por medio de niquelado químico tuvieron que ser tratadas de manera diferente a las probetas que solo fueron granalladas, debido a que las primeras contaban con una rugosidad muy escasa provocada por la deposición uniforme del niquelado químico. Para realizar el recubrimiento por proyección térmica, fue necesario tomar en cuenta ciertas características del sustrato, como son la rugosidad, la temperatura de precalentamiento, la geometría de la pieza, así como la contracción-expansión entre el sustrato y recubrimiento.

Para obtener una estimación acerca de todo lo anterior, primero se comenzó por fabricar 5 probetas del mismo material que se ocupó en las probetas niqueladas químicamente, y así realizar las pruebas respectivas para obtener información importante acerca del patrón de rociado.

Las probetas se cortaron a una medida de 30mm X 23mm X 9.5mm de espesor. Posteriormente se procedió a lijarlas, primero con la desbastadora marca BUEHLER y después con las lijas de agua de números 180, 250, 300, hasta llegar al número 1000, con el fin de obtener una superficie lisa parecida a la de las probetas Niqueladas Químicamente.

Una vez obtenidas las probetas se procedió a realizar una limpieza exhaustiva aplicando acetona por medio de una brocha, con el fin de limpiar los sustratos. Las probetas fueron rociadas una por una con el fin de tener un mayor criterio en el patrón de rociado, colocándolas con una de las caras principales de frente a la pistola de rociado y con una inclinación con respecto a la horizontal de 60°-75° a una altura de 1.1 metros. Al inicio del rociado se comenzó por precalentar la probeta que fue rociada, hasta una temperatura de 130°C. La medición de temperatura se realizó por medio de un termómetro infrarrojo a una distancia aproximada de un metro entre dicho dispositivo y la probeta.

Cuando se recubrió la primera probeta, se pudo observar un ligero desprendimiento de material de aporte a lo largo de todo el contorno de la pieza, por lo que se optó por seguir aumentando la temperatura de precalentamiento. Los mejores resultados se obtuvieron a una temperatura de precalentamiento de 180°C. Una vez llegada a esta temperatura inicial se procedió a realizar tres rociadas con el equipo para proyectar; estas se hicieron de manera uniforme y rápida para que no se tuviera una concentración excesiva de material de aporte en algunos lados de la probeta y a una distancia perpendicular de entre 300 y 350 mm.

Al obtener las probetas que tuvieron un mejor desempeño en el rociado térmico, se procedió a recubrir cinco probetas previamente niqueladas químicamente siguiendo el mismo patrón de rociado descrito anteriormente. En este caso se tuvo una excelente adherencia al sustrato a pesar de que se tuvo una superficie con muy poca rugosidad.

3.4 METALOGRAFÍA.

La metalografía es un paso previo que se hace a una probeta para poder conocer algunas características como el tipo de grano, su tamaño, el tipo de material entre otras cosas. En nuestro caso el espesor del recubrimiento fue la parte principal, por lo que se procedió a seguir una serie de pasos en cada una de nuestras probetas, los cuales se describen a continuación.

3.4.1 PROCEDIMIENTO PARA CARACTERIZAR LOS RECUBRIMIENTOS.

Para caracterizar los recubrimientos, se hizo un corte transversal con la micro-cortadora BUEHLER ABRASIMET 2 como se muestra en las figuras 3.6 y 3.7, de manera que se obtuvieron 2 piezas pequeñas por cada probeta recubierta.



Figura 3.6 Cortadora metalografía ABRASIMET 2

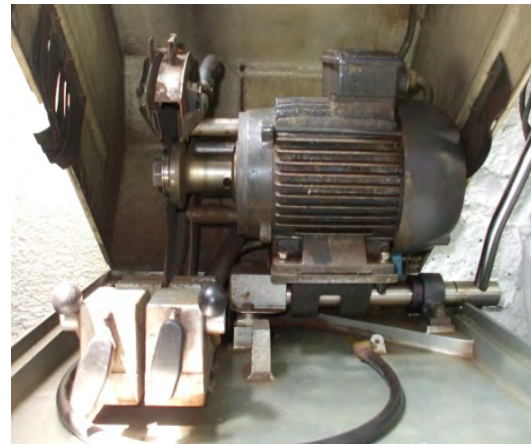


Figura 3.7 Interior de la cortadora metalografía ABRASIMET 2

Una vez cortada la pieza se procedió a introducirla en la Montadora BUEHLER SIMPLIMENT 2000 como se puede observar en la figura 3.8.



Figura 3.8 Montadora BUEHLER SIMPLIMENT 2000.

En la parte superior de la montadora se encuentra una cubierta en donde es introducida la pieza, y en el centro la parte que posteriormente se lijara y pulira, esto con el objetivo de evitar que se dañe

tanto el recubrimiento por proyección térmica como el recubrimiento por niquelado químico. Una vez puesta la pieza dentro, se agregó baquelita en polvo del tipo conductora hasta cubrir lo necesario. Posteriormente, se cerró la compuerta y se activó el dispositivo, mismo que calentó la baquelita durante 5 minutos, para después dejar secándose durante otros 5 minutos. Después de estos 10 minutos de trabajo continuo, se extrajo la pieza, observando que estuviera totalmente recubierta, a excepción de la parte a tratar.

Una vez obtenida la pieza de la montadora se pasó a las lijadoras BUEHLER USE No 30-5143 mostrado en la figura 3.9 y se utilizaron las lijas de 180, 240, 320, 400, 500, 600 y 1000, estas últimas para un pulido más fino.



Figura 3.9 Frotación de la superficie del sustrato sobre las lijas.

Terminado el proceso de lijado, se pasó al proceso de pulido, en la pulidora PRESIS MECAPOL 4B, hasta obtener un acabado espejo.

El proceso de pulido consistió en pulir la probeta con alúmina con tamaño de grano de $0.1\mu\text{m}$ y posteriormente alúmina con tamaño de grano de 0.05 , por medio de un mecanismo de giro que al activarse, hizo que un paño húmedo fuera quitando los rayones en la probeta a la cual se le aplicó una fuerza perpendicular al paño (mostradas en las figuras 3.10 y 3.11). Este proceso duro alrededor de 5 minutos para cada tipo de alúmina.



Figura 3.10 Pulidora de Alúmina Gris.



Figura 3.11 Pulidora de Alúmina Blanca.

Ya pulidas, se observaron en el microscopio óptico y el microscopio electrónico PHILLIPS MODEL XL20, con el fin de conocer el aspecto de los recubrimientos hechos a nuestras probetas. Para ello se procedió a realizar un ataque químico, esto con el objetivo de hacer visibles las características estructurales del metal o aleación. Para este proceso se necesitaron tres sustancias básicas para la realización, primeramente se vertió Nital (disolución alcohólica al 2% de ácido nítrico) durante 10 segundos sobre la cara de la probeta que se analizó, posteriormente se lavó con agua destilada y finalmente con alcohol, para después dejar secar o utilizar una secadora eléctrica para una mayor rapidez.

El microscopio óptico NIKON MODELO 039268 mostrado en la figura 3.12 y el electrónico PHILLIPS XL20 mostrado en la figura 3.12, con los cuales se obtuvieron imágenes de la superficie del recubrimiento para poder evaluar aspectos tales como porosidad y espesor. Se tomaron las imágenes previa preparación a diferentes aumentos para poder distinguir las diferencias de cada recubrimiento y comparar entre sí las probetas.



Figura 3.12 Microscopio óptico NIKON 039268.



Figura 3.13 Microscopio Electrónico PHILIPS XL20

3.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORROSIÓN

Como se ha hablado con anterioridad en la introducción, este estudio hace hincapié en el comportamiento que tienen diferentes combinaciones de recubrimientos metálicos base níquel sobre un sustrato de acero 1018 para tratar de frenar la corrosión, por consiguiente es necesario también analizar dicho comportamiento con base en estudios diseñados para tal fin.

Una vez que se realizó el recubrimiento en nuestros sustratos por los diferentes métodos antes mencionados (sólo niquelado químico, sólo proyección térmica, niquelado químico más proyección, proyección térmica más niquelado químico) se procedió a realizar un estudio que sirvió para determinar la velocidad de corrosión (mm/año). Sin embargo, cabe hacer mención que también se consideró importante el realizar estudios de dureza y rugosidad antes y un después de cada recubrimiento.

3.5.1 MÉTODOS PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El método utilizado tradicionalmente y que se viene creando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos decímetro cuadrado por día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy, abreviatura en inglés). Así por ejemplo, si para una determinada aplicación podemos evaluar, mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, podemos tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión

La demostrada naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, especialmente de los que tienen lugar a la temperatura ambiente (corrosión atmosférica) o a temperaturas inferiores a los 100°C (frecuente en la mayoría de procesos industriales) ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos, al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando. En la figura 3.14 se observa el diagrama de conexión de un potencióstato.

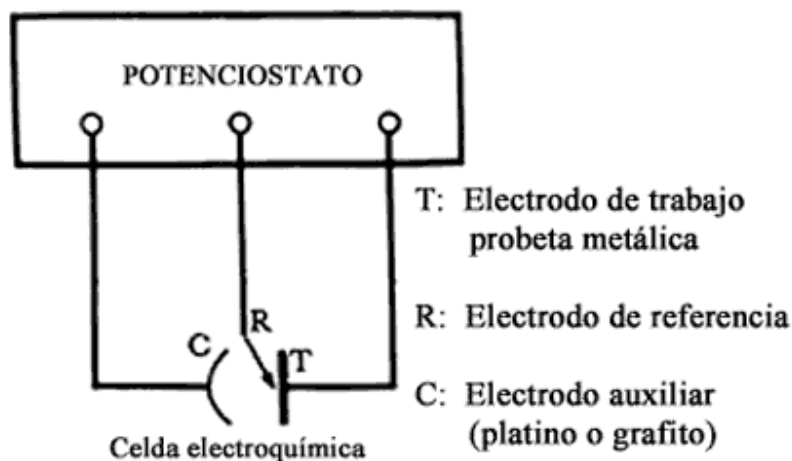


Figura 3.14. Diagrama de un potencióstato.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

De una manera sencilla podemos entender el funcionamiento del potencióstato. Tomemos al hierro como metal de prueba. Si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible

tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial, aumentamos éste en la dirección positiva (anódica), se puede llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potencioestática, la cual es de mucha utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos en unas condiciones dadas.

3.5.2 EQUIPO UTILIZADO PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El equipo utilizado para tales fines fue un potencioestado marca RADIOMETER COPENHAGEN modelo VOLTALAB PGP201, controlado por el software VOLTALAB mostrado en la figura 3.15.



Figura 3.15 Potencioestado RADIOMETER COPENHAGEN VOLTALAB PGP201

3.5.3 PASOS PREVIOS AL ESTUDIO DE MEDICIÓN DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

A continuación se describe como se llevaron a cabo los ensayos electroquímicos de corrosión:

1.- Primeramente se tomaron dos muestras de cada caso en la siguiente orden:

- Acero 1018 sin ningún recubrimiento
- Acero 1018 recubierto solo con proyección térmica
- Acero 1018 recubierto solo de níquel químico
- Acero 1018 recubierto primero de níquel químico, seguido de una capa de proyección térmica
- Acero 1018 recubierto primero de proyección térmica, seguido de una capa de níquel químico.

2.- Una vez clasificadas las muestras, se tomaron 10 embudos a los cuales se les cortó el tubo de la parte inferior quedando de la siguiente forma, como se muestra en la figura 3.16.



Figura 3.16 Embudo cortado.

Posteriormente con las probetas de 30 mm de largo X 23 mm ancho X 9.5 mm de espesor, fueron colocadas y adheridas a la parte inferior del embudo, de tal modo que al introducir líquido quedara completamente sellado y no existieran fugas.

3.- En un litro de agua destilada se vertieron 5.85 gramos de cloruro de sodio (NaCl) y se agitó, una vez obtenida la preparación de dicha sustancia, se procede a introducir dicho líquido en cada embudo con sus respectivas probetas, de acuerdo a cada caso mencionado en el primer punto.

4.- Una vez introducida el agua destilada con ácido cloruro de sodio (NaCl), se procede a usar el Potenciostato

5.- Una vez realizada la conexión correspondiente se procede a realizar los ensayos electroquímicos de corrosión como se observa en la figura 3.17.



Figura 3.17 Potenciostato conectado a una PC

Como se puede observar en la figura 3.17, el electrodo es introducido en la parte interna del embudo junto con el grafito, donde se encuentra la sustancia, esto sin tocar la superficie para que mediante el software integrado al equipo comience a realizar las correspondientes mediciones adecuadamente. En la figura 3.18 se observa claramente la manera en que se introduce el electrodo.



Figura 3.18 Electrodo sumergido en la sustancia

Este procedimiento se realizó para las 10 muestras con 2 repeticiones de los 5 diferentes casos, esto se hizo con el objetivo de obtener un apropiado resultado durante 10 días, dejando pasar un lapso de 24 horas aproximadamente para evaluar cada probeta. Los resultados de las gráficas descritas por el software se mencionaran en el siguiente capítulo en donde se discutirán los resultados obtenidos.

3.5.4 CÁLCULOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Primeramente para la obtención de la cantidad de cloruro de sodio necesaria para introducir en un litro de agua destilada, éste dato se obtuvo del siguiente cálculo:

$$PM_{NaCl} = PM_{Na} + PM_{Cl}$$

Donde:

PM_{NaCl} es el peso molecular del cloruro de sodio

PM_{Na} es el peso molecular del sodio

PM_{Cl} es el peso molecular del cloro

Sustituyendo datos en base a la tabla periódica

$$PM_{NaCl} = 23.02 + 35.453$$

$$PM_{NaCl} = 58.475 \text{ g de NaCl}$$

Se sabe que:

$$M = \frac{n}{V}$$

Donde:

M es la molalidad = 0.1

n el numero de moles y

V es el volumen del agua destilada en litros.

Despejando n se obtiene que:

$$n = (0.1)(1\text{Litro})$$

$$n = 0.1 \text{ mol de NaCl}$$

Finalmente se sabe que:

$$n = \frac{m}{PM}$$

Donde:

m es la masa en kg

Despejando y sustituyendo datos se obtiene finalmente que:

$$m = (0.1)(58.475)$$

$$m = 5.85 \text{ gr de NaCl}$$

Esto quiere decir que se necesitaron introducir 5.85 gr de NaCl a nuestra solución de agua destilada para la realización de las pruebas de corrosión.

Posteriormente se llevó a cabo los cálculos para medir la velocidad de corrosión, que se obtuvo por el método de la pendiente y con los datos obtenidos del potencióstato se sustituyó en la siguiente expresión:

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p} * \beta$$

Donde I_{corr} es la corriente de corrosión

R_p es la resistencia de polarización dada por el software del potencióstato

β es la constante obtenida con la pendiente de la curva (dada por el software del potencióstato) donde:

$$\beta = \frac{\beta_A + \beta_C}{2.3 (\beta_A + \beta_C)}$$

En nuestro caso $\beta_A = \beta_C$; por lo tanto, usando la pendiente obtenida queda de la siguiente manera nuestra expresión:

$$\beta = \frac{2m}{2.3 (2m)}$$

donde m es la pendiente obtenida por la curva dada por el software del potencióstato.

Finalmente la expresión completa para la calcular la velocidad de corrosión es la siguiente:

$$V_{corr} = \left(\frac{I_{corr}}{A \rho_{niquel}} \right) (P_{molNi})(0.5) \left(\frac{1}{96500} \right) (10)(31,536,000)$$

Donde

V_{corr} es la velocidad de corrosión en mm/año

A es el área que el agua destilada mezclada con cloruro de sodio (NaCl) que hacia contacto con la superficie del sustrato.

Y se sabe que 1mol de níquel es 2 equivalentes, es por eso que en la expresión anterior se obtiene 0.5, y 1 equivalente es igual a 96,500 coulomb. También para obtener el resultado en mm/año, fue necesario multiplicar por 10 mm ya que es 1 cm, y 31, 536,000 es la que cantidad de segundos que hay en un año.

CAPÍTULO 4

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para la obtención de los espesores de las capas de proyección térmica como de níquelado químico, se empleó el microscopio óptico Nikon modelo 039268 y el microscopio electrónico Phillips modelo XL20, con los cuales se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en las siguientes imágenes de acuerdo a cada caso:

- **Níquelado químico**

A continuación se presenta unas imágenes que se obtuvieron con el microscopio óptico y electrónico a diferentes aumentos. En la figura 4.1 se observa la superficie de las piezas que contienen solo níquelado químico y que fueron atacadas químicamente.

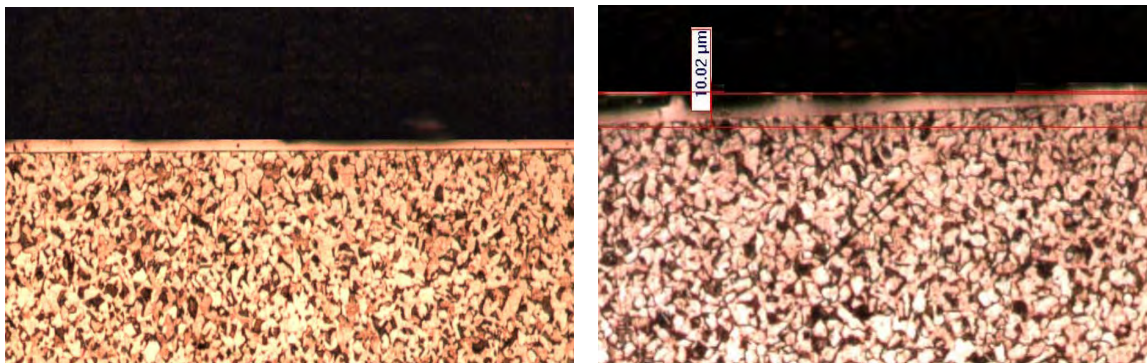


Figura 4.1 Aspecto de la capa de Níquel Químico a 50X y 100X (Microscopio Óptico)

En la figura 4.1 se puede observar como el recubrimiento de níquelado químico presenta buena adherencia al sustrato con un espesor aproximadamente de 10.02 µm

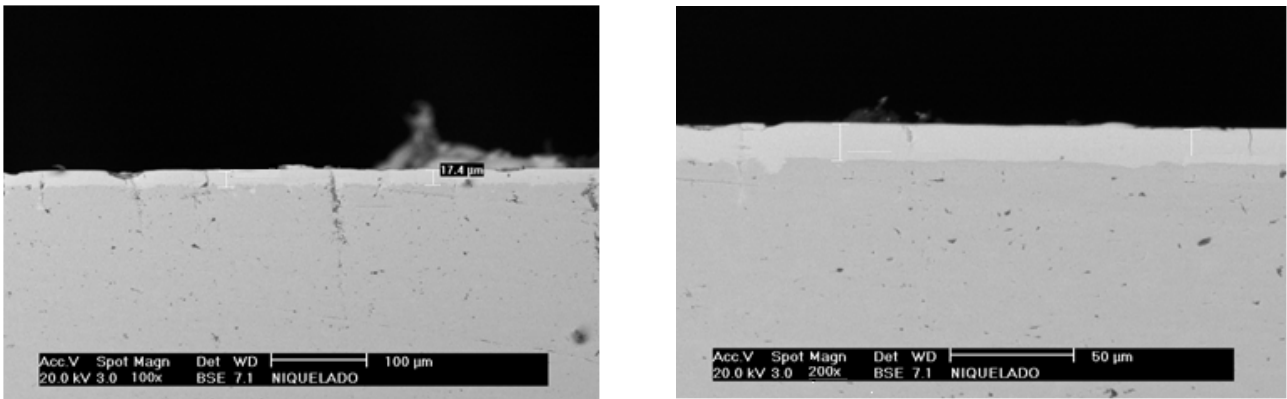


Figura 4.2 Aspecto de la capa de Níquelado Químico a 100X y 200X (Microscopio Electrónico)

La figura 4.2 fueron tomadas mediante el microscopio electrónico de barrido a 100X y 200X usando electrones retrodispersados respectivamente y en estas se pueden ver algunas de las características del recubrimiento, como su uniformidad al recubrirse al sustrato con un espesor de aproximadamente 17 μm (manteniendo las tolerancias en todas las zonas tratadas), así como nula porosidad, por lo que podemos esperar que este recubrimiento ayude a aumentar su resistencia a la oxidación, y mejorar su aspecto.

- **Proyección térmica**

La proyección térmica es un proceso que ofrece la posibilidad de aplicarse como recubrimiento sobre casi cualquier material ó sustrato. En la figura 4.3 se pueden ver las características de este recubrimiento.

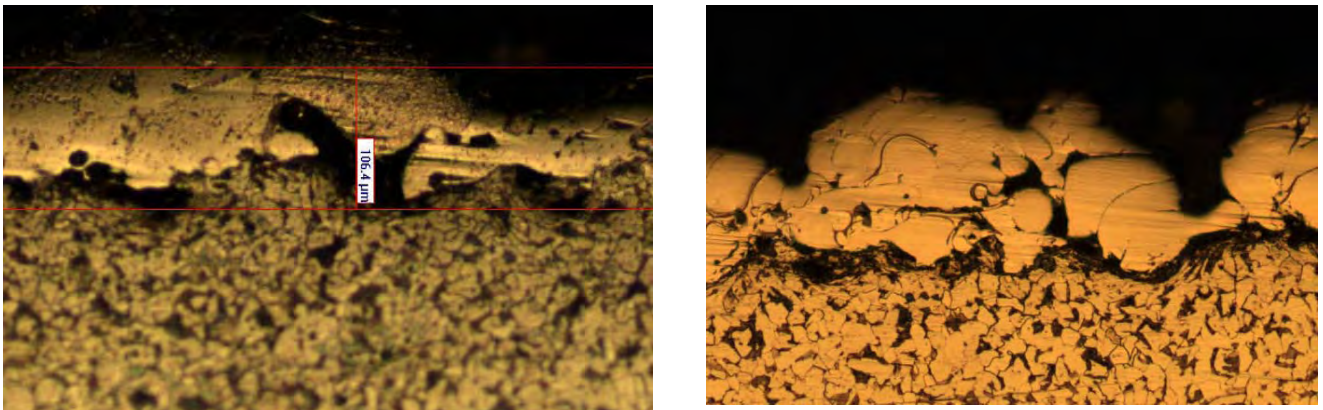


Figura 4.3 Aspecto de la capa de Proyección Térmica a 50X y 100X (Microscopio Óptico)

Unas de las desventajas de este recubrimiento es que, como se puede ver es poroso y rugoso como se muestran en la figura. 4.3.

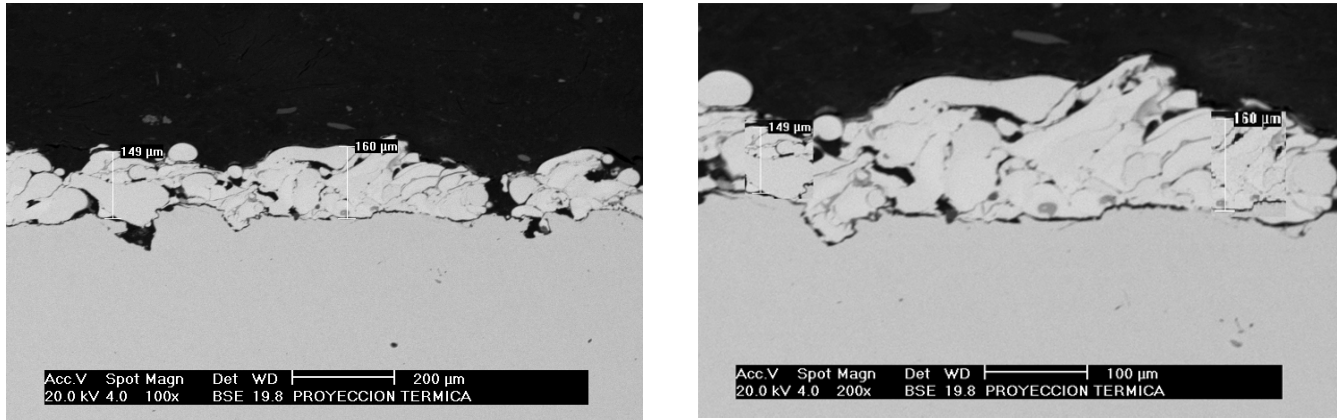


Figura 4.4 Aspecto de la capa de Proyección Térmica a 100X y 200X (Microscopio Electrónico)

Se ve claramente en la figura 4.4 como el recubrimiento no se adhiere uniformemente al sustrato sino, que varía en todas las zonas de este teniendo un espesor de aproximadamente 160 μm , también se observa la porosidad que presenta este recubrimiento.

- **Proyección térmica seguida de una capa de niquelado Químico**

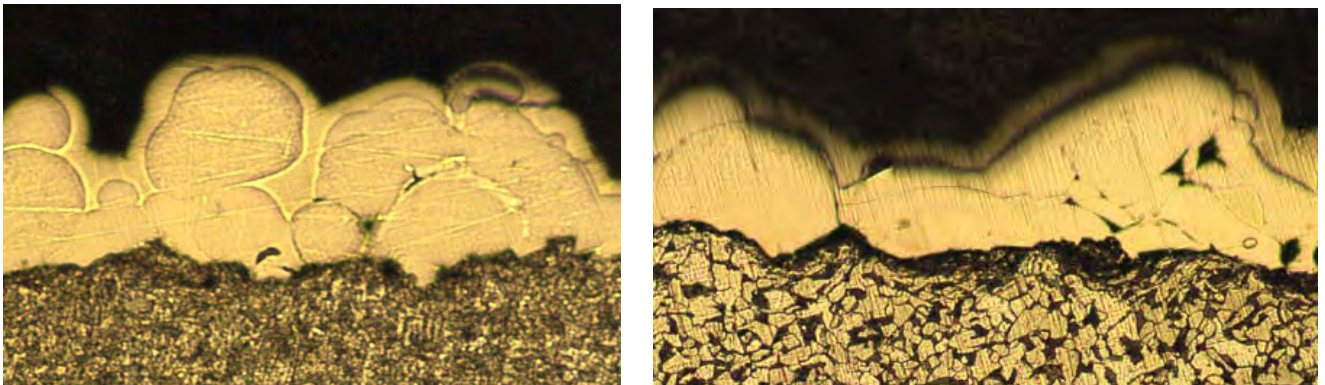


Figura 4.5 Aspecto de la capas de Proyección Térmica mas Niquelado Químico a 50X y 100X

En las imágenes obtenidas con el microscopio óptico (Figura. 4.5), se puede observar como, a pesar de que el recubrimiento de la proyección térmica es muy rugoso y poroso, esto no evita que el níquel químico se adhiere perfectamente y hasta ayuda a disminuir la rugosidad y la porosidad en el sustrato. Conviene destacar la capacidad del depósito químico de níquel de lograr recubrir de modo uniforme a la capa de proyección térmica.

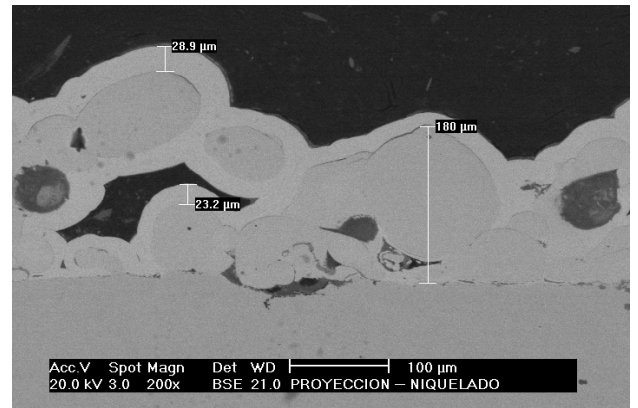
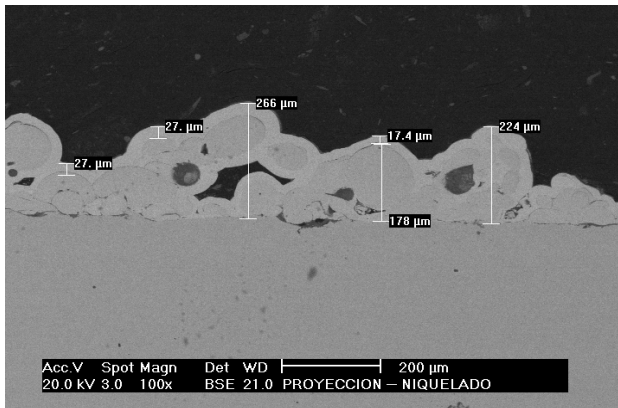


Figura 4.6 Aspecto de capa de proyección térmica + niquelado químico a 100X y 200X (Microscopio Electrónico).

Ya con ayuda del microscopio electrónico (Figura 4.6) se puede ver el espesor del recubrimiento dúplex de 210 μm (aproximadamente 180 μm de proyección térmica y 30 μm de níquelado químico).

- **Niquelado químico seguida de una capa de proyección térmica.**

Al invertir los recubrimientos se observa que el niquelado químico se adhiere uniformemente al sustrato, pero el recubrimiento de proyección térmica no hace lo mismo, ya que éste no se adhiere uniformemente

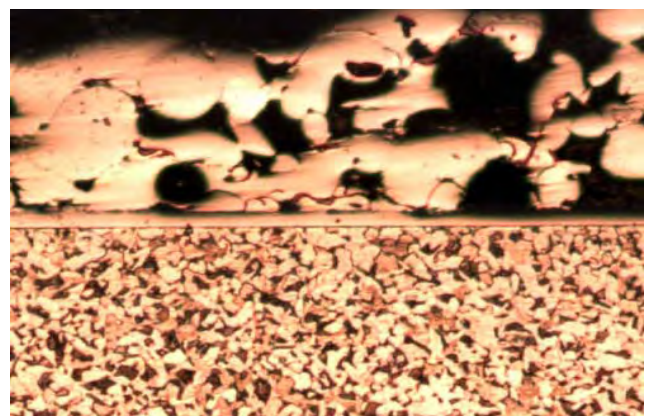


Figura 4.7 Aspecto del recubrimiento dúplex constituido a 50 X y 100 X (Microscopio Óptico)

Con el microscopio electrónico se observa que el espesor del recubrimiento dúplex es aproximadamente de 190 μm (20 μm de níquel químico y 170 μm de proyección térmica) como se muestra en la figura 4.8.

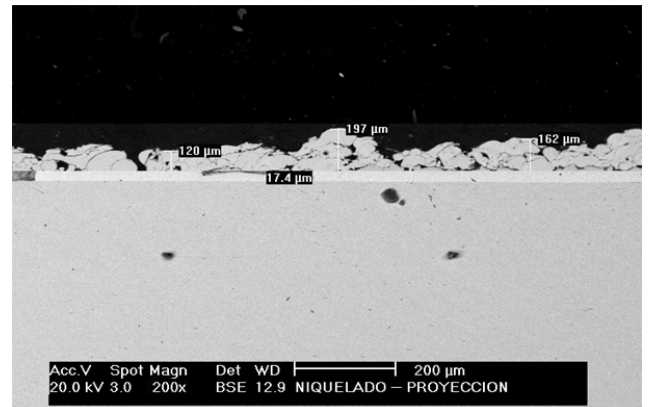
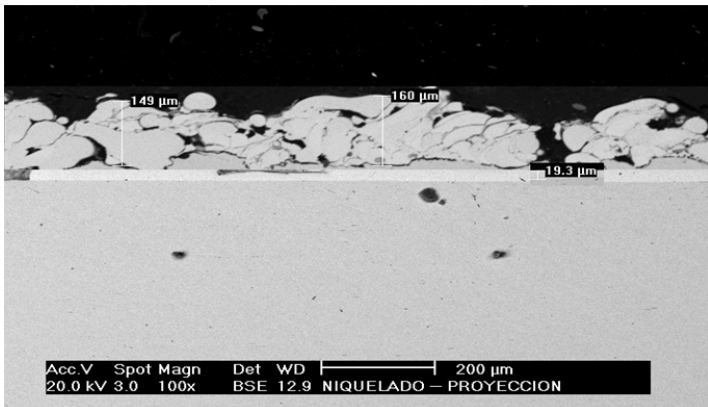


Figura 4.8 Aspecto de capa de niquelado químico mas una capa de proyección a 100x y 200x (Microscopio Electrónico).

A continuación se muestra en la tabla 4.1 los rangos del espesor de los diferentes casos mostrados en las figuras anteriores.

Tabla 4.1 Espesores de los diferentes recubrimientos.

ESPESORES DE LOS DIFERENTES RECUBRIMIENTOS	
Recubrimiento	Rango del Espesor (μm)
Niquelado químico	10.02 – 17.4
Proyección térmica	150 – 160
Proyección + Níquel	210 – 220
Níquel + Proyección	200 – 210

En la figura 4.9 se observa una gráfica de barras de la cantidad de espesor que cada sistema de recubrimiento.



FIGURA 4.9 Espesores de los diferentes recubrimientos realizados.

Se ve claramente en la figura 4.9 como el espesor del niquelado químico es muy pequeño en todos los casos, pero esto no impide que se adhiera homogéneamente y que ayude al recubrimiento de proyección térmica a mejorar su rugosidad y porosidad respectivamente. .

4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE RUGOSIDAD.

Las pruebas de rugosidad se hicieron con el objetivo de demostrar que en los casos en donde existe proyección térmica comparados con los casos simples de acero 1018 sin ningún recubrimiento y niquelado químico, existe un aumento significativo de esta propiedad. En la figura 4.10 se muestra el Rugosímetro Federal, modelo Surfalyzer 4000 utilizado para estas pruebas.



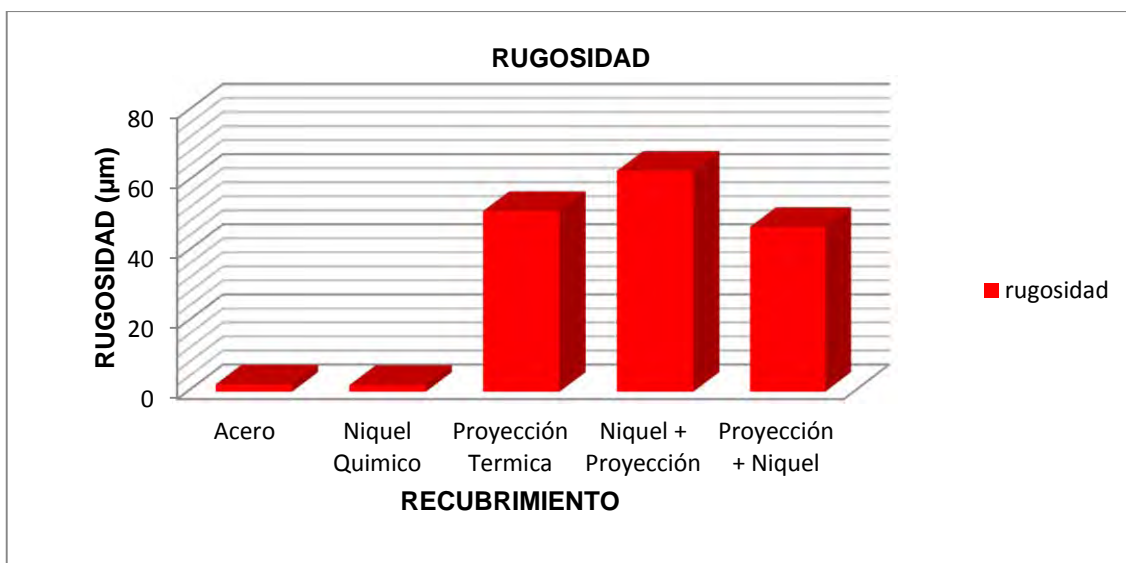
Figura 4.10 Rugosímetro FEDERAL SURFALYZER 4000

Para medir la rugosidad se tomó el valor del rugosímetro Rz, ya que es la media aritmética de la máxima altura del perfil de la rugosidad de cinco longitudes de muestreo consecutivas en la longitud evaluada. En la tabla 4.2, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de rugosidad para cada caso y podemos observar que la rugosidad del recubrimiento de niquelado químico es mucho menor a la conseguida mediante proyección térmica.

Tabla 4.2 Rugosidad de los diferentes Recubrimientos

RUGOSIDAD DE LOS DIFERENTES RECUBRIMIENTOS	
Recubrimiento	Rugosidad (μm)
Acero 1018	2.1
Níquel químico	1.9
Proyección térmica	51.5
Níquel + Proyección	62.95
Proyección + Níquel	46.95

En la Figura 4.11 se muestra una gráfica de la medición de la rugosidad de cada sistema de recubrimiento.



4.11 La rugosidad en los diferentes recubrimientos realizados.

4.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN.

En este estudio fueron utilizadas dos probetas de cada caso, es decir, dos probetas con solo recubrimiento de níquel químico, dos probetas con solo proyección térmica, dos probetas con níquel químico más proyección térmica, dos probetas con proyección térmica más níquel químico, pero además se estudiaron dos probetas sin ningún recubrimiento con el fin de tener un punto de referencia con respecto a los otros resultados.

Como este estudio requirió que las piezas se observaran día con día durante por un periodo de diez días (periodo suficiente para notar algún cambio en la superficie del recubrimiento), se requirió hacer un sondeo diario del aumento del potencial negativo en la solución, así como una observación visual. Cabe hacer resaltar que el sondeo solamente consistió en la colocación de los electrodos (de referencia y auxiliar) en el embudo por el periodo que duró la prueba, los datos obtenidos en cada sondeo fueron controlados por medio del software del equipo (VOLTALAB); estos datos nos ayudaron a obtener la velocidad de corrosión para cada probeta.

A continuación se presenta, como ejemplo, la tabla 4.3 los resultados del ensayo de corrosión de las muestras que están recubiertas mediante proyección térmica + niquelado químico.

Tabla 4.3 Proyección térmica más niquelado químico

PROYECCION TERMICA MAS NIQUELADO QUIMICO						
	PR	Pendiente	B	Icorrosion	Tiempo (H)	Vcorr (mm/año)
1er. Dia	2,84E+09	10692.8	0.43478261	1,53E-01	0	0.101376823
2do. Dia	5,13E+09	3047.72	0.43478261	8,48E-02	24	0.056133774
3er. Dia	9,54E+09	114.578.255	0.43478261	4,56E-02	51	0.030172761
4to. Dia	6,79E+08	8119.07	0.43478261	6,41E-01	72	0.424054474
5to. Dia	2,99E+08	5400.19	0.43478261	0.00014539	143	0.962273152
6to. Dia	3,10E+08	5432.52	0.43478261	0.00014009	168	0.927166571
7to. Dia	2,80E+08	4936.7	0.43478261	0.0001551	190	102.650.502
8vo. Dia	3,64E+08	4839.69	0.43478261	0.00011957	218	0.79137756
9no. Dia	3,53E+08	5227.72	0.43478261	0.00012331	239	0.816150404
10vo. Dia	3,70E+08	7308.88	0.43478261	0.00011743	312	0.777177041
Vcorr promedio						0.591238758

De la misma forma se procedió con los restantes sistemas de recubrimiento y la recopilación de los resultados de todas las pruebas, mismos que se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados finales de la velocidad de corrosión

RESULTADOS FINALES DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	
Recubrimiento	Vcorr (mm/año)
Niquelado Quimico	0,862203763
Acero	4,366024127
Niquelado+Proyección	1,464876173
Proyección+Niquelado	0,591238758
Proyección	2,65521845

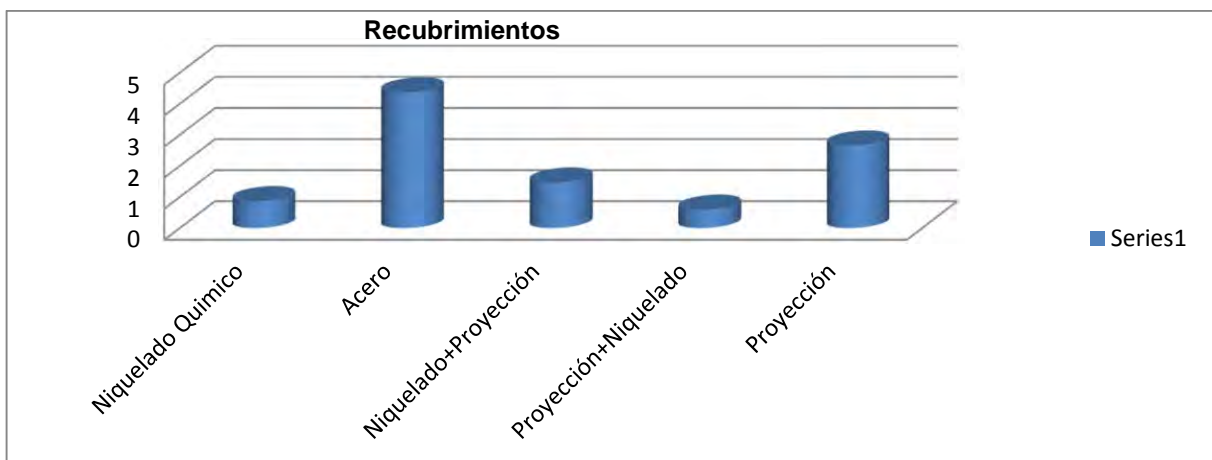


Figura 4.12. Resultados finales para la velocidad de corrosión.

En la tabla 4.4 y en la figura 4.12 se pueden observar los resultados obtenidos para la velocidad de corrosión de las diversas muestras revestidas. Dichos resultados son el promedio de los diez días que duró el análisis, en donde se puede observar que el mejor resultado lo obtuvo la probeta que primero se recubrió por proyección térmica y luego se níqueló químicamente.

CONCLUSIONES.

En base a los estudios que se han hecho en probetas de acero de bajo carbono, se ha podido concluir lo siguiente:

1.- Se ha observado que al recubrir probetas de acero de bajo carbono por medio de diferentes métodos (niquelado Químico, proyección térmica, níquelado químico + proyección térmica, así como proyección térmica + níquelado químico), se obtiene una notable mejora en el aumento a la resistencia a la corrosión en un medio salino.

2.- Es posible obtener sistemas de recubrimiento dúplex níquel químico + proyección térmica y proyección térmica + níquelado químico sobre probetas de de acero de bajo carbono, los cuales interactúan para generar una barrera contra la corrosión en medio salino.

3.- El mejor resultado contra la corrosión se obtuvo del recubrimiento hecho primero por Proyección térmica + níquelado químico (0.5912 mm/año), lo cual se pudo haber sido resultado de que la principal característica superficial del proceso de proyección térmica es la de generar una superficie porosa, que es recompensado por el proceso de níquelado químico, que por su naturaleza, es capaz de recubrir en su totalidad superficies con geometrías difíciles ayudando en gran medida a combatir los efectos de la corrosión.

4.- Ha sido posible mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos mediante proyección térmica por flama, añadiendo una capa de níquelado químico.

5.- A ello han colaborado la buena adherencia conseguida entre ambas capas, la capacidad de recubrir el contorno irregular de la capa de proyección térmica que muestra el níquelado químico y, finalmente, la disminución de porosidad que se evidencia en el sistema combinado, que se consigue a través de la acción de "sellado" que genera el propio depósito de níquelado químico en la capa generada por proyección térmica.

6.- Finalmente, en base a los resultados, la proyección térmica por flama es un método que nos permite en conjunto con el níquelado químico, mejorar la resistencia a la corrosión y evitar la porosidad, logrando sellar perfectamente las dos capas de recubrimiento y con esto cumplir con el objetivo que desde un principio se planteó.

BIBLIOGRAFÍA

1. Espinosa de los Monteros Villela; EVALUACIÓN A LA MICROESTRUCTURA Y A LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE 316LS Y DEL TITANIO TI-6AL-4V COMO BIOMATERIALES; Tesis Licenciatura; Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas; Puebla 2004.
2. Arcelor-Mital, "Guía de Utilización. Productos de Acero con Recubrimiento Metálico", Fuente: www.fcs.arcelor.com
3. A. Agüero, "INGENIERIA DE SUPERFICIES Y SU IMPACTO MEDIOAMBIENTAL", Revista de Metalurgia, No. 43, 2007.
4. Stojan S. Djokic, "Electroless Deposition of Metals and Alloys", Modern Aspects of Electrochemistry, Number 35, B.E Conway and Ralph E. White, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
5. Varios autores. Enciclopedia de Ciencia y Técnica. Tomo 3, Cinc. Salvat Editores S.A. 1984.
6. Cromo Duro Níquel Químico, Especificaciones Técnicas. Fuente: www.tecnocrom.es
7. Berritzen, Acabados Superficiales Niquel Químico. Fuente: www.berritzen.com
8. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C. "Niquelado Químico Compuesto".
9. J.R Davis & Associates. Handbook of thermal spray technology. 1a edición. Vol. 6. ASM International. Metals Park. OH. USA, 2004
10. Moran Garcia Itzel Deynny y Ramirez Perez David. Caracterización del Proceso de Rociado Térmico De Acero Inoxidable Sobre Aceros de Bajo Contenido de Carbono. Tesis Licenciatura. Facultad de Ingeniería UNAM. México 2009.
11. J.A. Picas, A. Forn, ETAL. "Mejora de la resistencia al desgaste de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos obtenidos por proyección térmica HVOF". Revista de Metalurgia. Madrid España 2005.