



Universidad Nacional Autónoma De México
Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

***“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES
MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE RECUBRIMIENTOS
HÍBRIDOS APLICADOS A ALEACIONES FERROSAS”***

Tesis
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta
RAÚL GILBERTO VALDEZ NAVARRO

TUTOR:
DR. MIGUEL ÁNTEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMITÉ TUTORIAL
DRA. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA

DR.DR. FELIX SÁNCHEZ DE JESÚS
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

México, D.F.

Abril de 2015



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“Desarrollo y caracterización de propiedades mecánicas y electroquímicas de recubrimientos híbridos aplicados a aleaciones ferrosas”.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

ING. RAÚL GILBERTO VALDEZ NAVARRO.

TUTOR

**DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA**

COMITÉ TUTOR

**DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DR. FELIX SÁNCHEZ DE JESÚS
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

MEXICO D.F.

ABRIL 2015.

Agradecimientos:

A mi esposa y a mis hijos, Yuremi, Shantal y Leonardo, a quienes amo con todo mi corazón y que son el motivo por el cual sigo superándome. Por que cuando llegue el momento de tomar decisiones sobre el rumbo que quieren que tomen sus vidas, vean en este trabajo un ejemplo del sacrificio que significa hacer cosas que trasciendan y que serán producto del esfuerzo y del amor que pongan en ellas. Hijos, busquen siempre hacer aquello que los haga ser felices, ámense, respétense y cuiden uno del otro. Siempre podrán contar con mamá y papá.

A mis padres y mis hermanos, Gloria, Gilberto, Yessika y Carlos, en quienes siempre he tenido un hombro donde apoyarme cuando más lo he necesitado. Por que hoy se lo que es ser padre y entiendo lo que significa el querer dar todo por mi familia, ejemplo que tomé de ustedes.

A los Doctores Miguel A. Hernández Gallegos, Arturo Barba Pingarrón y Felix Sánchez de Jesús, de quienes recibí siempre muestras de sabiduría y experiencia invaluable. Gracias por el tiempo dedicado y la paciencia con que fui tratado; pero sobre todo, por la amistad que tenemos y el orgullo de permitirme trabajar con ustedes.

A la Dra. Alba Covelo Villar, que representa para mí, un ejemplo de alguien que puede ser tanto un profesionista exitoso, como un excelente ser humano que siempre está dispuesto a ayudar con una sonrisa en la cara hasta a los más desamparados, como esas ardillas de la UNAM.

A mis amigos del laboratorio de Materiales y Superficies, que me apoyaron en la etapa experimental de esta tesis. Rafael Medina, quien siempre me brindó una mano en tiempos difíciles durante la Maestría.

A Pilar, Praxedis y Eric, que cuando me decían “te haz de partir en 4” efectivamente tenía otras 3 personas que me ayudaron a sacar el trabajo adelante.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, que puso en mi camino a excelentes profesores que me formaron y compartieron conmigo sus conocimientos para que el día de hoy pueda enfrentarme más preparado a los problemas de mi querido México.

A la Maestra Rebeca Trejo Luna, al Dr. Ignacio A. Figueroa, al Dr. Miguel A. Suarez, al Dr. Gabriel Lara, Ing. Iván Puente Lee, al Maestro Agustín Ruiz Tamayo, al Dr. Alejandro García Hinojosa, a la Dra. Ana Ma. Bolarín Miró, a Yolanda Millán, al Dr. Javier Cervantes y al Dr. Leopoldo González.

En agradecimiento a:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología al Proyecto 167856

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS
NANOTECNOLÓGICOS MEDIANTE LA RUTA DE SOL-GEL
EN MATERIALES METÁLICOS.**

Por el financiamiento brindado, que hizo posible llevar a cabo este trabajo de tesis.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| OBJETIVOS..... | I |
| JUSTIFICACIÓN..... | I |
| HIPÓTESIS..... | II |
| RESUMEN..... | II |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS. | |
| 1.1.MECANISMOS DE DETERIORO DE MATERIALES..... | 1 |
| 1.1.1.CORROSIÓN..... | 1 |
| 1.1.1.1. Definición..... | 1 |
| 1.1.1.2. Potenciales electroquímicos..... | 1 |
| 1.1.1.3. Celda electroquímica..... | 3 |
| 1.1.1.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)..... | 4 |
| 1.1.1.5. Diagramas de Nyquist y Bode..... | 5 |
| 1.1.1.6. Sistemas de protección de la corrosión. | 6 |
| 1.1.2.TRIBOLOGÍA..... | 8 |
| 1.1.2.1. Tribología..... | 8 |
| 1.1.2.2. Desgaste..... | 9 |
| 1.2.TÉCNICAS DE GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS..... | 11 |
| 1.2.1.PROYECCIÓN TÉRMICA..... | 11 |
| 1.2.1.1. Clasificación de la Proyección Térmica..... | 12 |
| 1.2.1.2. Descripción del proceso de Proyección Térmica por Flama..... | 13 |
| 1.2.1.3. Aplicaciones y propiedades de los RPT..... | 15 |
| 1.2.1.4. Recubrimientos compuestos..... | 18 |
| 1.2.2.NIQUELADO QUÍMICO..... | 19 |
| 1.2.2.1. Clasificación del Niquelado..... | 19 |
| 1.2.2.2. Descripción del proceso de Niquelado Químico..... | 21 |
| 1.2.2.3. Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de Níquel Químico..... | 23 |
| 1.2.3.SOL-GEL..... | 24 |
| 1.2.3.1. Métodos de obtención de Sol-Gel..... | 25 |
| 1.2.3.2. Hidrotalcita..... | 26 |
| 1.2.3.3. Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de Sol-Gel..... | 26 |
| 1.3.CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL..... | 28 |
| 1.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDX)..... | 28 |
| 2. CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN..... | 31 |
| 2.1.PROYECCIÓN TÉRMICA (DISEÑO Y CONDICIONES DEL EXPERIMENTO)..... | 31 |
| 2.1.1.Probetas. | 32 |
| 2.1.1.1. Maquinado..... | 32 |
| 2.1.1.2. Rugosidad..... | 32 |
| 2.1.1.3. Limpieza..... | 33 |
| 2.1.2.Aplicación del recubrimiento..... | 34 |
| 2.1.2.1. Ángulos de proyección..... | 34 |
| 2.1.2.2. Distancia de proyección..... | 34 |
| 2.1.2.3. Temperatura de precalentamiento | 34 |
| 2.1.2.4. Presión y consumo de gases..... | 35 |
| 2.1.2.5. Tiempo de proyección..... | 36 |
| 2.1.2.6. Material de deposición y consumo de material..... | 36 |
| 2.1.3.Caracterización del recubrimiento..... | 37 |
| 2.1.3.1. Composición química..... | 37 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| 2.1.3.2. | Metalografía..... | 37 |
| 2.1.3.3. | Mecánica superficial..... | 38 |
| 2.1.3.4. | Electroquímica..... | 44 |
| 2.2. | NIQUELADO QUÍMICO (DISEÑO DEL EXPERIMENTO)..... | 46 |
| 2.2.1. | Probetas..... | 46 |
| 2.2.1.1. | Composición química..... | 46 |
| 2.2.1.2. | Microestructura..... | 47 |
| 2.2.1.3. | Maquinado..... | 48 |
| 2.2.1.4. | Limpieza y activación de la superficie..... | 48 |
| 2.2.2. | Aplicación del recubrimiento..... | 48 |
| 2.2.2.1. | Preparación de la solución..... | 48 |
| 2.2.2.2. | Temperatura del baño..... | 48 |
| 2.2.2.3. | Tiempo de inmersión..... | 49 |
| 2.2.3. | Caracterización del recubrimiento..... | 49 |
| 2.2.3.1. | Microdureza..... | 49 |
| 2.2.3.2. | Tribología..... | 49 |
| 2.2.3.3. | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)..... | 49 |
| 2.3. | SOL-GEL (DISEÑO DEL EXPERIMENTO)..... | 50 |
| 2.3.1. | Probetas..... | 50 |
| 2.3.1.1. | Maquinado..... | 50 |
| 2.3.1.2. | Preparación superficial..... | 51 |
| 2.3.1.3. | Limpieza..... | 51 |
| 2.3.2. | Aplicación del aminosilano y de recubrimiento..... | 51 |
| 2.3.3. | Caracterización del recubrimiento..... | 53 |
| 2.3.3.1. | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)..... | 53 |
| 2.3.3.2. | Adherencia (Pull off)..... | 53 |
| 2.3.3.3. | Espesor..... | 53 |
| CAPÍTULO 3. | RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 55 |
| 3.1. | Proyección térmica..... | 55 |
| 3.2. | Niquelado químico..... | 62 |
| 3.3. | Sol Gel..... | 71 |
| CONCLUSIONES. | | 75 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | | 76 |

OBJETIVOS:

- Desarrollar un recubrimiento híbrido ZnAl-SiC mediante dos equipos de proyección térmica, uno con un sistema de alimentación de polvos y otro de alambre, de manera simultánea, sobre un acero de bajo carbono.
- Desarrollar un recubrimiento NiP y NiP-WC por la vía del niquelado químico sobre una fundición nodular.
- Desarrollar un recubrimiento TPOZ-Hidrotalcita y GPTMS-Ludox® por medio de la técnica de Sol-Gel sobre una fundición nodular.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos anteriores por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS para encontrar el mejor sistema que proteja de la corrosión a sustratos ferrosos.
- Evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos realizados por la vía del niquelado químico y la proyección térmica para encontrar el recubrimiento más resistente a condiciones de fricción mecánica..

JUSTIFICACIÓN:

A través de estas acciones se busca comparar la respuesta de diversos recubrimientos híbridos obtenidos mediante diferentes rutas tecnológicas, con el fin de proponer qué sistemas se comportan mejor para su posible aplicación en ambientes agresivos (corrosión) y en condiciones de abrasión mecánica.

La proyección térmica, independientemente de la forma de suministro del material de alimentación y de la fuente de energía, implica la deposición de partículas en estado fundido o semifundido contra la superficie previamente preparada de un material a recubrir (sustrato). Lo anterior hace que esta tecnología sea atractiva hoy en día para la deposición de materiales tanto metálicos como cerámicos sobre diversos materiales de forma direccional, con espesores de capas relativamente gruesas en poco tiempo de procesamiento y con presencia de porosidades en algunos recubrimientos por debajo del 1%.

El niquelado químico (NiP) deposita, por vía química, un níquel aleado con fósforo sobre un amplio espectro de materiales como: aluminio, acero inoxidable, aleaciones de aceros al carbono, cobre, latón, etc. Los recubrimientos obtenidos por esta técnica son atractivos actualmente debido a que pueden ser muy poco porosos, podrían incrementar la dureza superficial de material base. El espesor se mantiene prácticamente constante independientemente de la geometría de los sustratos y la viabilidad, económicamente hablando, de su implementación.

El proceso Sol-Gel parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido, lo que implica una hidrólisis y polimerización de precursores metalorgánicos. El progreso de la reacción de polimerización da finalmente lugar a la formación de un gel; mismo que resulta interesante al aplicarse por alguna de las diferentes técnicas, ya que puede proporcionar recubrimientos muy delgados (micras) que no contribuyen sustancialmente a incrementar el peso de las piezas recubiertas; así como también podría contribuir a mejorar el desempeño en fenómenos de corrosión por su baja porosidad.

HIPÓTESIS:

Se espera que al depositar los recubrimientos híbridos por las técnicas de proyección térmica, niquelado químico y Sol-Gel a sustratos metálicos, la resistencia a la corrosión se incremente. Así mismo, para las dos primeras técnicas, la resistencia al desgaste sea vea notablemente mejorada respecto al metal base.

RESUMEN

Este trabajo describe la investigación realizada orientada a mejorar las tecnologías que permiten obtener un recubrimiento híbrido, tales como: proyección térmica por flama, niquelado químico y Sol-Gel. Se determinaron los parámetros de operación apropiados de cada uno de los procesos. Los recubrimientos generados han sido pensados como soluciones de ingeniería para mejorar las superficies y dotarlas de resistencia al desgaste y/o a la corrosión. Los recubrimientos logrados fueron caracterizados empleando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), ensayos de microdureza, resistencia al desgaste y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para valorar su resistencia a la corrosión.

En el capítulo 1 se describen los principios básicos de los mecanismos de deterioro de materiales, tales como la corrosión y el desgaste; así como también se exponen las principales características de las técnicas de recubrimiento utilizadas en esta investigación, tales como la proyección térmica, el niquelado químico y el Sol-Gel.

En el capítulo 2 se describe detalladamente el procedimiento experimental llevado a cabo en cada técnica de recubrimiento para definir los parámetros de operación apropiados que doten de resistencia al desgaste y/o a la corrosión a las superficies recubiertas.

En el capítulo 3 se presentan los resultados producto de la etapa experimental y se analizan los factores más importantes que pudieron haber afectado alguna de las características evaluadas de cada recubrimiento.

Los resultados muestran mejoras importantes en diferentes direcciones a corto y largo plazo de ensayo.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS.

1.1 MECANISMOS DE DETERIORO DE MATERIALES.

1.1.1. CORROSIÓN

Uno de los objetivos de los diferentes sistemas de recubrimientos es el de prevenir y proteger contra uno de los fenómenos de mayor impacto en términos de mantenimiento, la corrosión; la cual es una de las causas principales del deterioro de materiales metálicos, y ocasiona que los países industrializados gasten entre el 3 y 4% del PIB, porcentaje que puede ser mayor en países como México. Aunque los cerámicos y polímeros también pueden deteriorarse por ataques químicos directos, pero en estas condiciones se utiliza más comúnmente el término degradación [1]. En la Figura 1.1 se muestra el deterioro de una embarcación por efectos de la corrosión.



Fig 1.1 Deterioro del metal por corrosión [2].

1.1.1.1. Definición

La corrosión es el deterioro que sufre un material metálico como consecuencia de una interacción química con los elementos del medio ambiente. Los metales buscan formar compuestos con el oxígeno para bajar su energía interna y llegar a un estado de equilibrio, dado que poseen electrones libres que reaccionan y pueden establecer celdas electroquímicas dentro de su estructura y la velocidad a la cual ocurre depende de parámetros como la temperatura, así como de la concentración de reactivos y productos. Adicionalmente, factores como el esfuerzo mecánico y la erosión también pueden contribuir a acelerar el proceso destructivo de la corrosión [3].

1.1.1.2. Potenciales electroquímicos / Tabla de Potencial Redox (serie electroquímica)

Una reacción química se origina de forma espontánea cuando su energía libre de Gibbs (G) disminuye en valor absoluto.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.1)$$

Donde K es la constante de equilibrio de las sustancias reaccionantes y R la constante universal del gas ideal y T la temperatura absoluta. En el caso de una reacción redox, como la que se da en el proceso de corrosión metálica, esta ecuación puede expresarse de la forma:

$$\Delta G = -nE_0F \quad (1.2)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados, E_0 es el potencial electroquímico de equilibrio y F es el número de Faraday (96500 coulombios). El potencial E_0 representa la fuerza electromotriz generadora de la reacción correspondiente que debe ser menor a cero para que esta ocurra de una forma espontánea.

Este potencial se mide en volts, y se considera negativo cuando la tendencia a oxidarse es mayor y positiva cuando es menor [4].

La llamada serie electroquímica de los metales, muestra de manera ordenada los potenciales por su mayor o menor tendencia a oxidarse. En la Tabla 1.1 puede observarse que la media celda $2H^+/H_2$ (conocido también como electrodo de Hidrógeno) es la referencia para medir los potenciales, ya que resulta imposible medir el potencial electroquímico absoluto de un metal. Por lo tanto, se toma un cero arbitrario y todos los potenciales restantes se miden con respecto a esta referencia de hidrógeno (SHE = por sus siglas en inglés, "standard hydrogen electrode").

Tabla 1.1 Tabla de potencial redox [5].

| Electrodo | Proceso catódico de reducción | E^0 (volt) |
|-----------------------|-------------------------------|--------------|
| $Li^+ Li$ | $Li + e^- = Li$ | -3,045 |
| $K^+ K$ | $K^+ + e^- = K$ | -2,925 |
| $Ca^{2+} Ca$ | $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | -2,866 |
| $Na^+ Na$ | $Na^+ + e^- = Na$ | -2,714 |
| $Mg^{2+} Mg$ | $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | -2,363 |
| $Al^{3+} Al$ | $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | -1,662 |
| $Zn^{2+} Zn$ | $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | -0,763 |
| $Fe^{2+} Fe$ | $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | -0,44 |
| $Cd^{2+} Cd$ | $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ | -0,403 |
| $Co^{2+} Co$ | $Co^{2+} + 2e^- = Co$ | -0,277 |
| $Ni^{2+} Ni$ | $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | -0,250 |
| $Sn^{2+} Sn$ | $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ | -0,136 |
| $Pb^{2+} Pb$ | $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | -0,126 |
| $Fe^{3+} Fe$ | $Fe^{3+} + 3e^- = Fe$ | -0,037 |
| $H^+ H_2$ (Pt) | $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0,000 |
| $Sn^{4+}, Sn^{2+} Pt$ | $Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ | +0,150 |
| $Cu^+ Cu$ | $Cu^+ + e^- = Cu$ | +0,520 |
| $I^- I_2$ (Pt) | $I_2 + 2e^- = 2I^-$ | +0,535 |
| $Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$ | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | +0,770 |
| $Ag^+ Ag$ | $Ag^+ + e^- = Ag$ | +0,799 |
| $Hg^{2+} Hg$ | $Hg^{2+} + 2e^- = Hg$ | +0,854 |
| $Au^{3+} Au$ | $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | +1,497 |
| $Pb^{4+}, Pb^{2+} Pt$ | $Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$ | +1,693 |

1.1.1.3. Celda Electroquímica

En una celda electroquímica, como se muestra en la Figura 1.2, la corriente eléctrica circula del cátodo (polo negativo) hacia el ánodo (polo positivo) a través de un conductor metálico. Sin embargo, en el electrolito el transporte de la corriente eléctrica tendrá lugar en sentido opuesto.

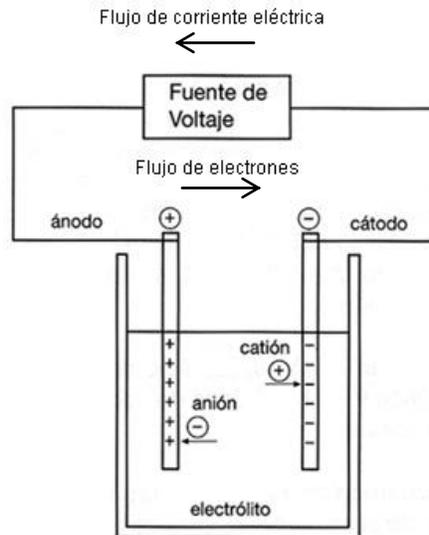


Fig. 1.2 Dirección del flujo de electrones y de corriente en una celda de corrosión [6].

El flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo a través de un conductor metálico externo es provocado por una diferencia de potencial entre ambos electrodos (ΔV).

La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado (Joules), cuando un coulombio de electricidad se mueve de un punto a otro. A la unidad con que se mide la diferencia de potencial se le llama volt y se define: dos puntos tienen una diferencia de potencial de 1 volt cuando se realiza un trabajo de 1 joule por cada coulomb de electricidad que transita de un punto a otro; por lo tanto:

$$\text{Volt} = \text{joule/coulomb}$$

$$V = \frac{J}{C} \quad (1.3)$$

La fuerza electromotriz (FEM) de una celda se mide en volts y se define como la suma de las diferencias de potencial que se pueden producir a través de todos los componentes de un circuito al cual está conectado, incluyendo la diferencia de potencial requerida para impulsar la corriente a través del mismo circuito.

En una celda donde existe un acoplamiento de dos sistemas de metal, denominados electrodos o medias celdas, uno actúa como reductor en tanto que el otro actúa como oxidante. La FEM en tal caso, puede expresarse por convención, como la diferencia de los potenciales de cada electrodo:

$$E_C = E_{red} - E_{ox} \quad (1.4)$$

Donde:

E_{red} = Potencial del electrodo en que se realiza la reducción.

E_{ox} = Potencial del electrodo en que se realiza la oxidación.

Por lo tanto, para que un proceso de corrosión se lleve a cabo deben presentarse las siguientes condiciones:

1. Debe existir un ánodo y un cátodo.
2. Debe haber una diferencia de potencial entre los dos electrodos.
3. Debe haber un electrolito, en el cual los electrodos deben estar sumergidos.
4. Deben tener un conductor metálico que conecte eléctricamente el ánodo y el cátodo.

1.1.1.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en proceso de corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. La relación entre el voltaje $V(t)$ y la corriente $I(t)$, proporciona la impedancia $Z(w)$ en un sistema electroquímico, y puede ser expresada como:

$$Z(w) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (1.5)$$

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica en circuitos de corriente alterna, y a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. Ahora bien, la admitancia es el recíproco de la impedancia y es en realidad el parámetro que miden los equipos de EIS.

$$Y = \frac{1}{Z(w)} \quad (1.6)$$

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial (tiempo y corriente), dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias" [7].

El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

Las impedancias de un resistor (Z_R), un capacitor (Z_C) y de un inductor (Z_L), para un sistema sinusoidal, pueden ser expresadas como sigue:

$$Z_R(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = R \quad (1.7)$$

$$Z_C(w) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{iwC} \quad (1.8)$$

$$Z_L(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = i\omega L \quad (1.9)$$

La EIS también puede ser expresada en coordenadas cartesianas como sigue:

$$Z(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \quad (1.10)$$

Donde Z_{re} y Z_{im} son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente. En coordenadas polares la expresión se convierte en:

$$Z(\omega) = |Z|e^{i\theta} \quad (1.11)$$

Donde $|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}$ es el módulo y θ es la fase correspondiente a la frecuencia dada [8].

1.1.1.5. Diagramas de Nyquist y Bode

Los diagramas de Bode que son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia, contienen toda la información de un ensayo de EIS. Empiezan usualmente en una frecuencia alta y terminan en una frecuencia baja y existen diferentes variantes. Los diagramas de Bode (como se ilustra en la Figura 1.3 y Figura 1.4) más frecuentes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (θ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

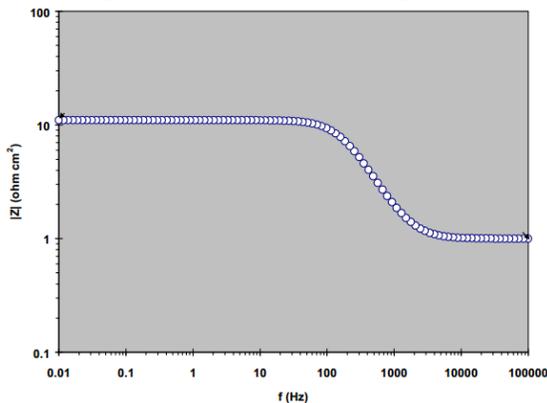


Fig. 1.3 Módulo de impedancia vs frecuencia

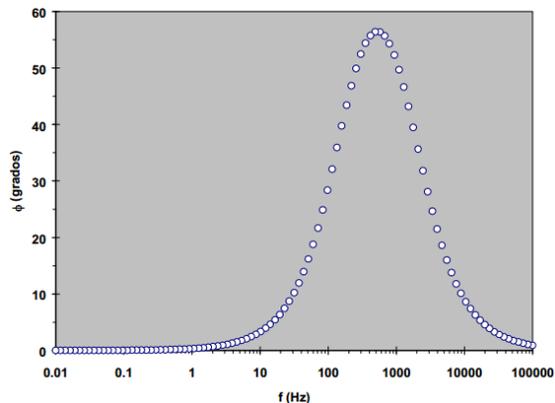


Fig. 1.4 Ángulo de fase vs frecuencia [7].

Un diagrama de Nyquist, como se muestra en la Figura 1.5, es presentado para un conjunto de datos experimentales $(Z_{re,i}, Z_{im,i}, \omega_i)$, $(i=1,2,\dots,n)$ de n puntos medidos a diferentes frecuencias, con cada punto representado en las partes real e imaginaria de la impedancia ($Z_{re,i} \sim Z_{im,i}$) a una frecuencia particular ω_i .

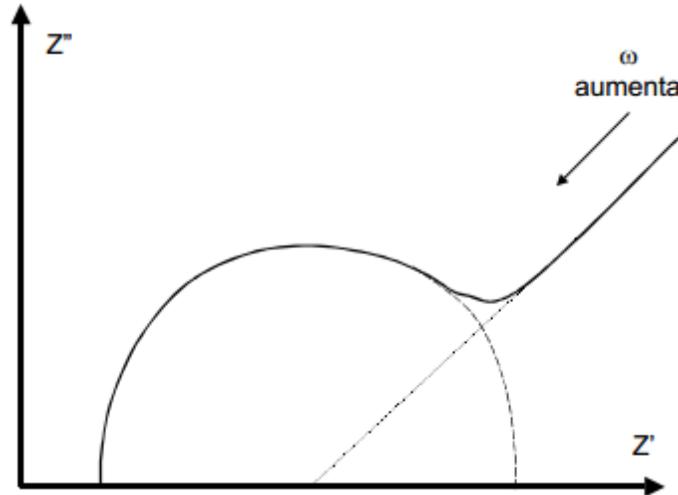


Fig. 1.5 Diagrama de Nyquist [7].

1.1.1.6. Sistemas de protección contra la corrosión.

Debido a que la corrosión es un proceso irreversible, todos los esfuerzos deben estar encaminados a evitar que se presente o al menos disminuir la velocidad con la que se corroe el material. Algunas medidas utilizadas para combatir la corrosión son:

- Seleccionar, de ser posible, un material que no se corroa en el medio donde se va a desempeñar.
- Cambiando el potencial del metal, esto se logra haciendo al metal más negativo lo cual contrarresta la tendencia natural de la transferencia de los iones positivos del metal hacia el ambiente. A este método, que se ilustra en la Figura 1.6, se le denomina protección catódica por corriente impresa.

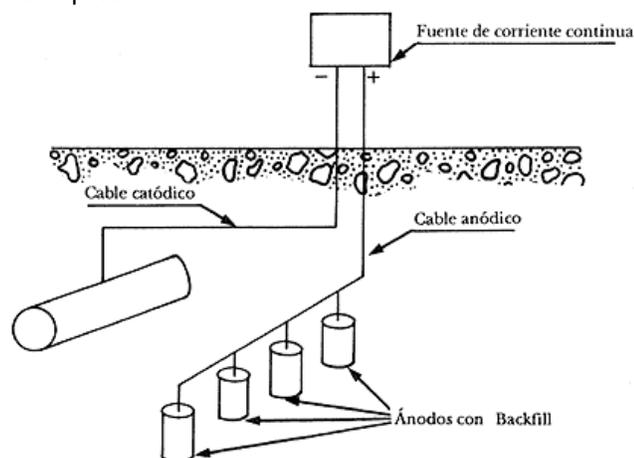


Fig. 1.6 Protección catódica por corriente impresa [9].

- Cambiar el medio ambiente de trabajo. Esto se logra mediante la aplicación de agentes químicos anticorrosivos, denominados inhibidores de corrosión; o bien, removiendo el elemento o agente responsable de la corrosión, que generalmente es oxígeno. Así, se crean atmósferas controladas pobres en oxígeno a base de otros gases, siendo los gases nobles los más utilizados.

- d) Haciendo diseños que eliminen la acumulación de agua y otros líquidos en la superficie de los metales, de forma que puedan mantenerse secos.
- e) Recubrimientos. Se aplican sobre la superficie para formar una barrera físicamente entre el material y el medio ambiente, de tal forma que si el recubrimiento es impermeable, evitará la transferencia de carga, y así no habrá corrosión. En la Figura 1.7 se muestra un recubrimiento de Zinc (galvanizado), aplicado por inmersión en caliente, a un tubo de acero.



Fig. 1.7 Galvanizado de tuberías por inmersión en caliente [10].

- f) Ánodo de sacrificio. Se coloca estratégicamente sobre el material que se desea proteger otro material que se corroa más fácilmente en el medio (este material es más electronegativo y se le denomina ánodo de sacrificio), así, la corrosión se focalizará en estos materiales de sacrificio y dejará relativamente libre al otro material. Lo anterior se muestra en la Figura 1.8 donde un ánodo de Zinc visiblemente desgastado se colocó en el casco de acero de un ekranoplano para evitar su corrosión. La técnica descrita se le conoce como protección catódica por ánodo de sacrificio, ya que el material que se desea proteger toma un carácter catódico en esta configuración.



Fig. 1.8 Ánodo de sacrificio gastado de un ekranoplano [11].

1.1.2. TRIBOLOGÍA

La importancia de esta ciencia radica en el hecho de que alrededor de un tercio de la energía global de consumo se desperdicia en pérdidas debidas a la fricción; de ahí que los esfuerzos en investigación y desarrollo vayan encaminados a reducir estas pérdidas, lo cual traería un aumento en la eficiencia, menos contaminación y mayores ahorros económicos [12]. La Figura 1.9 muestra los daños típicos en el área del cojinete de una bomba de vacío por movimientos oscilatorios, pérdida de lubricante, rotura del cojinete o el arrastre de cuerpos extraños.



Fig. 1.9 Daños en el área del cojinete de una bomba de vacío. [13].

1.1.3. Tribología.

El instrumento que se emplea para medir estos parámetros se denomina tribómetro; en principio es un instrumento sencillo que sirve para demostrar las leyes del rozamiento. En un principio consistía en una mesa sobre la cual se deslizaba un prisma de madera con una fina varilla de metal incrustada en su parte superior, en la que se podían insertar diversas pesas; el prisma va unido a un cordón que pasa por una polea y que se unía finamente al extremo de un dinamómetro. Variando la masa del conjunto prisma-pesas, se apreció que la fuerza necesaria para ponerlo en movimiento variaba proporcionalmente con la masa total, mostrando con ello que la fuerza de rozamiento estática máxima es directamente proporcional a la fuerza normal ejercida por la superficie sobre el prisma, que en este caso es el producto de la masa total por el peso [14].

Los dispositivos más usados para estas pruebas son los que se aprecian en la Figura 1.10, espiga en disco (a), espiga en cilindro (b), cilindros cruzados (c) y plataforma recíprocante (d).

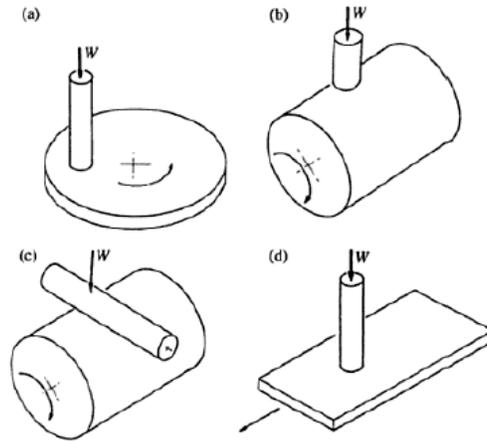


Fig. 1.10 Esquemas de equipos para medición de fuerza de fricción. La W denota carga. [15].

En la actualidad se han variado estos instrumentos y han evolucionado en una serie de dispositivos que sirven para medir el desgaste debido a la fricción sobre una pieza de metal (o de otros materiales), la cual es sometida a condiciones de trabajo (carga) similares a los requerimientos de la pieza. Generalmente durante estas pruebas, se pesa la pieza al inicio y al final del ensayo al igual que se inspecciona visualmente de tal forma que se puedan cuantificar la cantidad de desgaste que presenta la pieza a ciertas condiciones de trabajo. A estas pruebas se les conoce como ensayos de desgaste o tribométricos y se encuentran regulados por las normas ASTM como la G99, referente al equipo espiga y disco que se va a utilizar en este trabajo [16].

1.1.4. Desgaste.

El desgaste se define como la pérdida o remoción progresiva de material de una superficie como consecuencia del contacto y frotamiento de éste con otros materiales. El desgaste puede ser de una de las siguientes clases: adhesivo, abrasivo, corrosivo, fatiga, erosivo, por vibración en uniones e impacto [17].

A continuación se describen los dos principales mecanismos de desgaste que se presentan en los recubrimientos planteados en este trabajo.

1.1.4.1. Desgaste Adhesivo.

Si se aplica una fuerza tangencial a dos superficies en contacto, el cizallamiento puede efectuarse en la interfaz original o a lo largo de una trayectoria abajo o arriba de ella, causando desgaste adhesivo, como se muestra en la Figura 1.11.

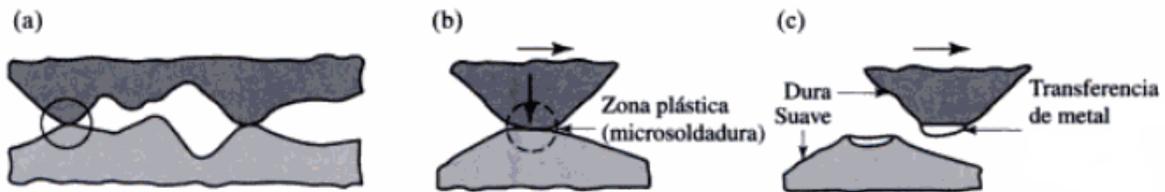


Fig. 1.11 Esquema de a) dos asperezas que se tocan, b) adhesión entre dos asperezas que se tocan y c) la formación de una partícula de desgaste [17].

La trayectoria de fractura depende de la resistencia de la soldadura respecto a la resistencia de cohesión de cualquiera de los dos componentes deslizantes.

Por factores como el endurecimiento por deformación en el contacto de las asperezas, difusión y solubilidad sólida mutua, las ligas adhesivas suelen ser más resistentes que los metales base. Así, durante el deslizamiento, la fractura sigue en general un camino en el componente más suave, y es la forma como se genera un fragmento de material gastado.

Aunque este fragmento se queda fijo en el componente más duro, finalmente se desprende cuando continúa el frotamiento en la interfaz y se transforma en una partícula gastada suelta. Las capas de óxido sobre la superficie tienen una gran influencia sobre este tipo de desgaste; pueden funcionar como película protectora y producir desgaste moderado, formado por pequeñas partículas erosionadas.

El desgaste adhesivo se puede reducir con los siguientes métodos:

- Seleccionar materiales que no formen fuertes ligas adhesivas.
- Usar un material más duro en una de las partes del par.
- Aplicar revestimientos duros que cumplan las funciones anteriores, o bien, recubrir una de las superficies con materiales como plomo, plata, estaño o cadmio para reducir el desgaste.

Es complicado modelar los fenómenos de desgaste, y es difícil seguir métodos analíticos que se parezcan a las condiciones reales en la práctica. En consecuencia, el modelado del desgaste suele ser de naturaleza experimental, y se hace determinando un coeficiente de desgaste con la ecuación de Archard.

$$K = \left(\frac{V_d H}{L S_0} \right) \quad (1.12)$$

Donde:

K es el coeficiente de desgaste [cm^2/kg]

V_d es el volumen de desgaste [cm^3]

H es la dureza del material [Rokwell-B]

L es la carga axial de la prueba [kg]

S_0 es la distancia de deslizamiento [cm]

1.1.4.2. Desgaste Abrasivo.

El desgaste abrasivo se produce cuando una protuberancia dura o una superficie áspera es presionada contra otra superficie, más blanda, a la que deforma plásticamente produciendo en su movimiento un rayado o surco. El desgaste abrasivo de dos cuerpos lo producen las protuberancias duras y anguladas de una de las dos superficies; en el desgaste abrasivo de tres cuerpos las partículas abrasivas se pueden mover libremente entre las dos superficies en contacto como lo muestra la Figura 1.12.



Fig. 1.12 Desgaste abrasivo de a) dos cuerpos, b) tres cuerpos [18].

La resistencia al desgaste abrasivo de los metales puros y los cerámicos es directamente proporcional a su dureza. La intensidad de estos fenómenos de desgaste es función del cociente entre las durezas del material abrasivo H_a y el material base H_s , de tal manera que la abrasión comienza a hacerse más severa cuando H_a/H_s es mayor que 1.2. La Figura 1.13 muestra el contacto de una partícula abrasiva con dureza H_a y una superficie con dureza H_s , en función del citado cociente. En el primer caso la superficie se deforma plásticamente, en el segundo caso la partícula es la que se deforma preferentemente.

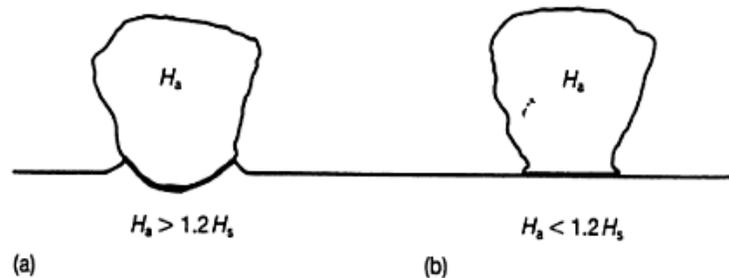


Fig. 1.13 Contacto entre una partícula abrasiva y una superficie plana [18].

1.2. TÉCNICAS DE GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

1.2.1. PROYECCIÓN TÉRMICA

Los recubrimientos han sido pensados como soluciones de ingeniería para mejorar las superficies en contra del desgaste, la corrosión, la degradación térmica y otros fenómenos superficiales. Los recubrimientos de aceptable calidad se caracterizan generalmente por su buena adhesión y compatibilidad con el sustrato además de una baja porosidad.

Un proceso aceptable para recubrir también requiere ser compatible con las restricciones del sustrato, tales como la geometría y la temperatura. Dichos requerimientos de la unión recubrimiento-sustrato incluyen un coeficiente de expansión térmica compatible entre ambos materiales, un apropiado radio en los bordes de la pieza o filetes, puntos de fusión y compatibilidad química durante el proceso de deposición y durante la vida en servicio de la pieza recubierta.

La proyección térmica puede ser empleada para satisfacer muchos de esos requerimientos. Los aspectos fundamentales de dicho proceso se ilustran en la Figura 1.14, la cual muestra partículas esféricas impactándose sobre una superficie previamente preparada para originar una estructura laminar, ocasionada por la superposición de las esferas deformadas en partículas de forma similar a lentejas denominadas "splats", característica de los procesos de proyección térmica [19].

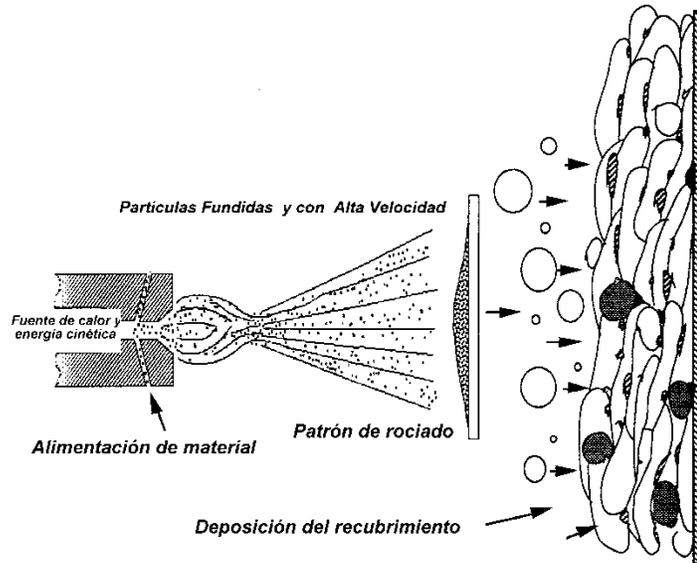


Fig. 1.14 Construcción de un recubrimiento por Proyección Térmica [19].

1.2.1.1. Clasificación de la Proyección Térmica.

Los procesos de proyección térmica pueden clasificarse tal como se ilustra en la Figura 1.15. Cada uno de esos procesos encierra a muchas más subcategorías, y cada una de éstas tiene sus propios rangos característicos de temperatura, porosidad, velocidad, etc. Estos atributos permiten desarrollar, en cada proceso de proyección térmica, características únicas del recubrimiento obtenido: adherencia con el sustrato, porosidad, inclusiones (óxidos comúnmente) y dureza.

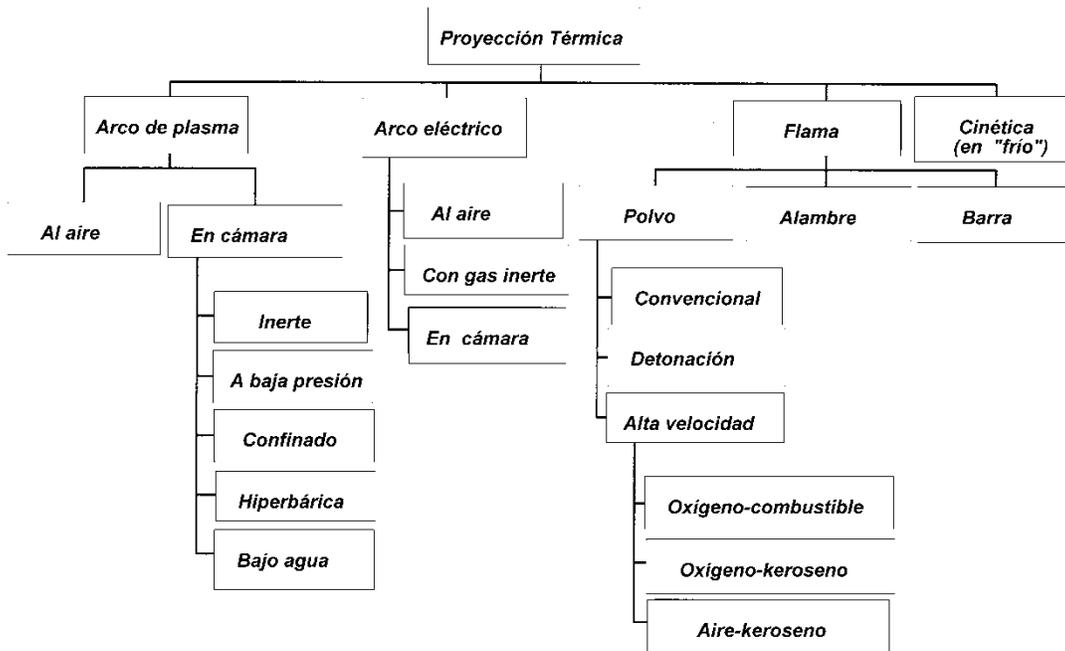


Fig. 1.15 Clasificación de los procesos de Proyección Térmica [19].

1.2.1.2. Descripción del proceso de Proyección Térmica por Flama.

Los procesos de proyección térmica 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 1.16 se muestra la instalación del proceso antes mencionado.

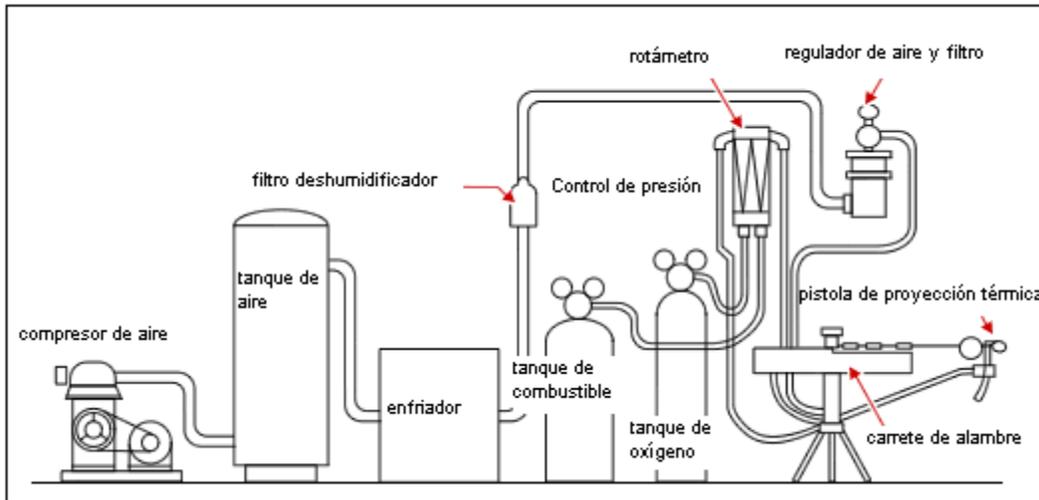


Fig. 1.16 Equipo necesario para Proyección Térmica por polvo y alambre [20].

En las pistolas convencionales, mostradas en la Figura 1.17, un chorro de combustible y de oxígeno generan una combustión exterior 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. 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.

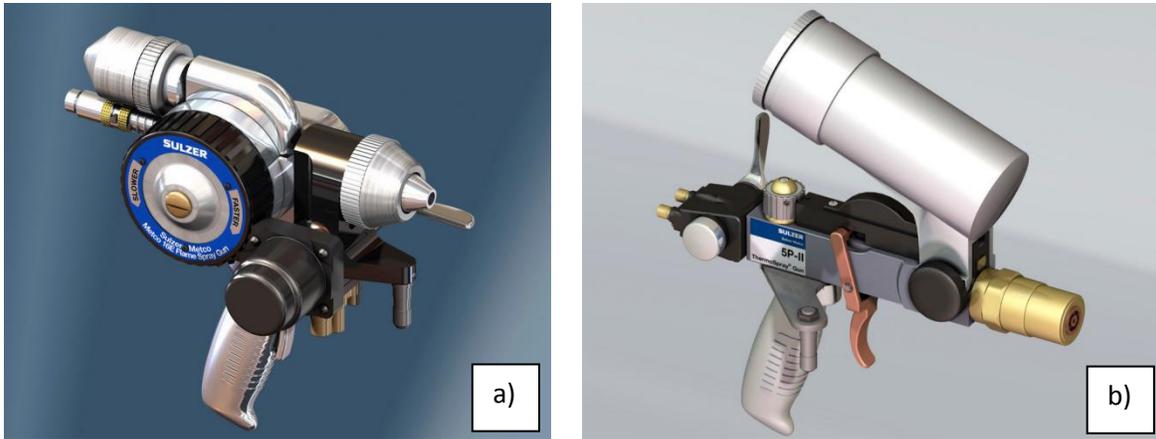


Fig. 1.17 Pistolas de Proyección Térmica: alambre (a) y polvo (b) [21].

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 la posible formación de 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.
- Rotámetros 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.

1.2.1.3. Aplicaciones y propiedades de los Recubrimientos por Proyección Térmica (RPT).

Los procesos de proyección térmica por flama generan normalmente densidades en los recubrimientos del orden del 85 al 98% respecto al material en bruto, 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 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.

Algunas funciones y los materiales empleados frecuentemente para la elaboración de los diversos recubrimientos son: **[22]**

a) Recubrimientos antidesgaste:

Los RPT han sido usados para enfrentar varios mecanismos de desgaste. La Fuerza Aérea y la Marina de Estados Unidos aplican revestimientos en componentes del tren de aterrizaje en sus aviones y han aprobado la aplicación de recubrimientos WC/17Co de hasta 0.25 mm de espesor en 12 componentes de siete aviones diferentes. La Figura 1.18 muestra la aplicación de un recubrimiento de WC/17Co por el proceso de HVOF en un tren de aterrizaje.

Debido a que la proyección térmica puede depositar materiales no convencionales, más de un propósito 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. 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. 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.

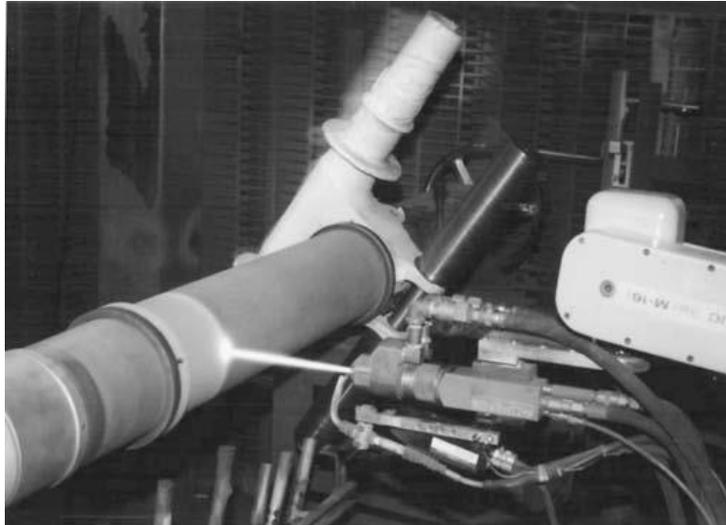


Fig. 1.18 Recubrimiento por HVOF sobre un tren de aterrizaje [19].

b) Recubrimientos para aislamiento térmico:

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 1.19 se muestra una barrera térmica de Zirconia estabilizada con Ytrio rociada con equipo proyección térmica por plasma para proteger 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 estabilizada con Ytrio.

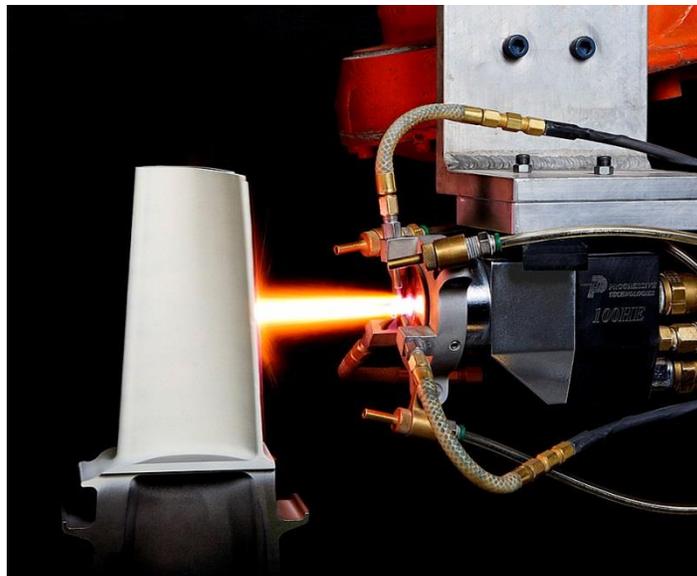


Fig. 1.19 Barrera térmica de Zirconia estabilizada con Ytrio rociada con equipo de plasma para proteger a un álabe de turbina [23].

c) Recubrimientos para resistencia a la corrosión:

La protección anticorrosiva es usualmente obtenida con materiales más nobles que el sustrato, cerámicos químicamente inertes o con polímeros, los cuales pueden ser proyectados térmicamente sobre partes expuestas en servicio a la corrosión atmosférica, ambiental, ácida o caustica.

En la Figura 1.20 se muestra un elemento estructural de acero siendo recubierto con zinc mediante un equipo de flama con alimentación por alambre. 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 zinc - aluminio, las aleaciones base níquel y las aleaciones cobre-níquel.



Fig. 1.20 Recubrimiento de zinc por flama oxiacetilénica sobre elemento estructural [24].

d) Recubrimientos para uso médico:

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. La Figura 1.21 muestra una concha acetabular y una prótesis de cadera cuyos sustratos están hechos con Ti-6Al-4V recubiertos con titanio de pureza comercial (CP-Ti) rociado mediante arco eléctrico protegido con argón.

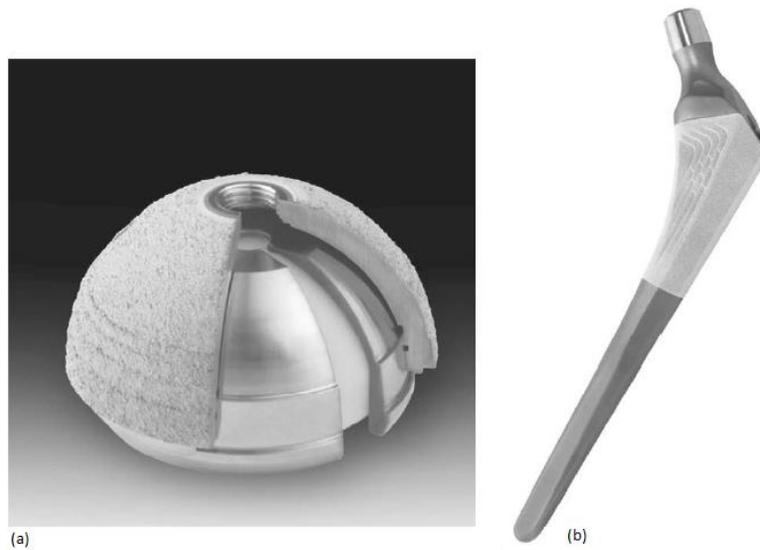


Fig. 1.21 concha acetabular (a) y una prótesis de cadera (b), recubiertas con Titanio (CP-Ti) [19].

1.2.2. Recubrimientos compuestos

Un compuesto contiene una matriz de metales y aleaciones (a menudo aleaciones de Ni) ó cerámicos (Al_2O_3 , ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3). La segunda fase sirve principalmente para reforzar mecánicamente la matriz o para modificar de otra propiedad, por ejemplo, la expansión térmica. Los materiales de refuerzo se ilustran en la Figura 1.22 y tienen morfologías como:

- Bigotes (whiskers)
- Fibras.
- Partículas.

Los refuerzos por medio de partículas se pueden preparar, ya sea mediante la mezcla con el polvo de la matriz; o bien, mediante la inyección simultánea de dos polvos diferentes por dos puertos de inyección.



Fig. 1.22 Recubrimiento por proyección térmica reforzado con fibras (a), partículas (b), bigotes (c) [25].

1.2.2. NIQUELADO QUÍMICO

El niquelado es un recubrimiento metálico de base níquel, como el que se ilustra en la Figura 1.23, realizado mediante baño electrolítico o químico, que se da a los metales, para aumentar su resistencia a la oxidación, la corrosión o el desgaste y mejorar su aspecto en elementos ornamentales. Los recubrimientos obtenidos son conocidos por la uniformidad de espesor con independencia de la geometría de la pieza así como por su alto grado de dureza y lubricación.



Fig. 1.23 Niquelado químico de piezas [26].

1.2.2.1. Clasificación del Niquelado.

Hay varios tipos de niquelado:

- a) Niquelado mate.
- b) Niquelado brillante.
- c) Niquelado químico.

- a) Niquelado mate.

Se realiza para dar capas gruesas de níquel sobre aluminio, cobre, latón, y otros metales. Es un baño muy concentrado que permite trabajar con corrientes de 8 – 20 amperes 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, ácido bórico.

- b) Niquelado brillante.

El uso tan extendido del niquelado brillante durante los últimos años representa más un avance industrial que científico. Aun cuando es ahora posible clasificar los abrillantadores en unos pocos grupos medianamente bien definidos, no se han logrado extender claramente las funciones o mecanismos de los diferentes compuestos orgánicos.

El niquelado brillante se realiza con un baño de composición idéntica al niquelado mate, 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.

Si en vez de emplear un ánodo de níquel se emplea un ánodo que no se disuelva en el baño (platino, plomo, etc.) las sales de níquel se convertirán por efecto de la electrólisis paulatinamente en sus ácidos libres, sulfúrico y clorhídrico, con lo que se producirán dos fenómenos, una disminución del pH (aumento de la acidez) y una disminución de la concentración de sales, esto llevará a la progresiva pérdida de eficiencia del baño. Por esto, los baños con ánodo inactivo no pueden aprovechar todo el níquel que llevan en disolución y cuando han consumido aproximadamente el 50% del níquel en sales disueltas se tornan ineficientes y sus depósitos no son buenos.

En un estudio sobre niquelado, los abrillantadores se dividen en dos clases, que incluyen, respectivamente:

- Sales de cobalto y sulfonamidas.
- Sales de cadmio o cinc, cetonas y amino poliarilmetanos.

Los materiales del último grupo producen depósitos brillantes pero quebradizos y sus concentraciones son muy críticas. Las sustancias del primer grupo son menos efectivas como abrillantadores, pero permiten ser toleradas y modificar sus propiedades. En la práctica, las dificultades para producir depósitos completamente brillantes se han llevado a adoptar extensamente depósitos semibrillantes que requieren solamente un ligero bruñido de color. Su control es más sencillo.

La fórmula básica para la mayoría de los actuales baños de níquel brillante, es el baño Watts, con concentraciones relativamente altas de sulfato de níquel, cloruro de níquel o ácido bórico. Los baños brillantes son aún más susceptibles a ciertas impurezas que los baños opacos. Es significativo que el cadmio y el cinc, algunas veces usados como abrillantadores, se consideren impurezas en los baños opacos y deban ser cuidadosamente controlados en los baños brillantes.

Las limitaciones más serias de los depósitos brillantes de níquel son su facilidad para agrietarse y sus tensiones internas. Aun cuando estas propiedades no son necesariamente paralelas en un depósito determinado, la tensión es más perjudicial con un depósito quebradizo y viceversa. Ciertos agentes aditivos como la sacarina, se dice que reducen la tensión en depósitos de níquel brillante.

c) Niquelado químico.

El niquelado químico (NiP) deposita, por vía química, una aleación níquel - fósforo sobre un amplio espectro de materiales aluminio, acero inoxidable, aleaciones de aceros al carbono, cobre, latón, etc. El recubrimiento obtenido no es poroso y aumenta la dureza superficial de material base. Las características del depósito variarán dependiendo del porcentaje de fósforo.

1.2.2.2. Descripción del proceso de Niquelado Químico.

Hay varios tipos de Níquel Químico según su porcentaje de fósforo (y con posible adición de partículas, tales como SiC, WC, teflón, etc) en el baño, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Níquel teflón (Ni-PTFE). Muy bajo coeficiente de fricción, excelente resistencia al desgaste.
- Medio contenido en fósforo: 6-8 %. Para aleaciones no férricas, dureza hasta 1000 HV.
- Alto contenido en fósforo: 10-14 %. Máxima resistencia a la corrosión, dureza de 500-600 HV.

El depósito compuesto de níquel-teflón (Ni-PTFE), es un recubrimiento que une a su alto contenido en fósforo (9-11 %P), partículas de teflón (8- 9% en peso), que dan al recubrimiento un coeficiente de fricción excepcionalmente bajo (entre 0.05 y 0.1) y una excelente resistencia al desgaste.

El níquel químico es un proceso adecuado para muchos sectores (industria química, farmacéutica, impresión gráfica, aeroespacial, automoción, moldes y matrices, etc.) ya que deposita una capa muy uniforme aún en partes interiores de la pieza (ángulos, agujeros, etc.). Esto ahorra posibles rectificadores posteriores al tratamiento.

Los procesos químico-catalíticos empleados para recubrir partes y materiales se caracterizan por una reducción selectiva de los iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico, sumergido en una solución acuosa y por la deposición continua sobre este sustrato, a través de la acción catalítica del depósito mismo.



Así pues, en el niquelado químico, se emplea un agente reductor que provoca la reducción de una sal de níquel que se encuentra en una solución acuosa, generalmente caliente y de este modo, se deposita níquel y fósforo sobre una superficie catalítica.

A la fecha existe una gran cantidad de formulaciones desarrolladas para realizar un niquelado químico. Sin embargo, una solución de niquelado químico, normalmente contiene y requiere, de los siguientes componentes:

- a) Una sal que suministre el níquel (comúnmente un sulfato o un cloruro)
- b) Un agente reductor
- c) Agentes complejantes, para controlar la cantidad de níquel "libre" disponible para la reacción
- d) Un regulador de pH
- e) Estabilizadores
- f) Aceleradores
- g) Una superficie adecuadamente preparada de modo que resulte catalítica
- h) Una temperatura apropiada

Industrialmente se emplean baños de tipo ácido (pH entre 4.5 y 6) y de tipo alcalino (pH entre 7.5 y 10). Éste último ha encontrado menor difusión y aplicación debido esencialmente a que, a las temperaturas comunes de trabajo en estos baños, se han encontrado fuertes pérdidas de amoníaco, lo que provoca inestabilidad del baño.

Entre los agentes reductores que se han utilizado, conviene mencionar al borohidruro de sodio, diversos compuestos de boro, así como la hidracina y el más empleado, que es el hipofosfito de sodio. De hecho, la mayoría de los depósitos químicos de níquel se obtienen mediante el uso de

este agente reductor, debido a que se puede obtener una mejor resistencia a la corrosión, un control más sencillo de las condiciones de operación, una mayor velocidad de deposición, mayor estabilidad de la solución, así como un precio de producción más bajo. Finalmente, debido a que los baños son susceptibles de descomposición, se agregan, en algunos casos, compuestos que aumentan el periodo de estabilidad del baño, sobre todo en operaciones industriales.

Como puede suponerse, las partes que se desean revestir mediante este proceso deberán tener una superficie limpia, sin presencia de partículas de óxido y deberán removerse residuos de grasas, aceites, pinturas, etc. y en general, el tratamiento previo a la realización del niquelado, es muy semejante al usado para los recubrimientos electrolíticos y en muchas ocasiones, adicionalmente, las superficies deben ser adecuadamente activadas con el fin de que, posteriormente, funcionen como un catalizador eficiente de la reducción de los iones de níquel.

Si se considera una composición constante del baño, la velocidad de deposición guardará una relación directa con:

a) La temperatura.

La temperatura óptima para efectuar el proceso de recubrimiento (para baños que trabajan a temperatura elevada, pues recientemente han desarrollado formulaciones que trabajan a temperaturas del orden de 30 °C), está entre 85 y 95°C, donde se obtienen las mayores velocidades de deposición, sin embargo, a medida que la temperatura se acerca al valor del punto de ebullición de la solución, la estabilidad de ésta tiende a disminuir.

b) Cantidad de agente reductor.

La velocidad de deposición es una función directa de dicha concentración. De este modo, un alto contenido de este ion, sería deseable, de no ser porque una alta concentración de iones hipofosfito resulta en una elevada cantidad de iones de níquel reducidos, lo que se opone a la selectividad propia del proceso. Se ha encontrado que existe una estrecha zona de proporciones deseables entre las concentraciones de níquel e hipofosfito y una concentración óptima de iones de hipofosfito en el baño, que producen depósitos a velocidades aceptables. La concentración de hipofosfito más recomendada es de 0.22 a 0.24 moles por litro y la relación molar níquel-hipofosfito de 0.3 a 0.4.

c) pH.

En términos generales, la velocidad de deposición aumenta con el pH de la solución. No se produce prácticamente la deposición por debajo de un pH de 3.0 y arriba de 6.5 en los baños ácidos, de modo que, para un baño ácido, la zona de pH recomendada para una solución de niquelado químico está entre 4.3 y 4.8, valores que intentan lograr un buen comportamiento entre una velocidad de deposición mínima aceptable una adecuada estabilidad del baño y una utilización óptima del hipofosfito.

d) Agitación

En general una mayor agitación aumenta la velocidad de deposición.

Uno de los problemas que ha llamado la atención sobre el comportamiento de las soluciones de niquelado químico, es la susceptibilidad de dichas soluciones a descomponerse con relativa facilidad. Algunas soluciones que se proponen para reducir el problema, incluyen el evitar

concentraciones elevadas del agente reductor cuando se prepara o ajusta el baño, el evitar ajustes violentos del pH y sin faltar el preparar adecuadamente la superficie a recubrir. Se puede concluir que el éxito del proceso para el niquelado químico es, por lo tanto, un compromiso práctico entre una velocidad de deposición aceptable y una estabilidad de solución máxima, compatible con esta velocidad.

1.2.2.3. Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de Níquel Químico.

Los depósitos químicos de Níquel son recubrimientos de ingeniería empleados normalmente debido a su excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. Debido a éstas propiedades han encontrado utilización en un buen número de aplicaciones en industrias como la petrolera, química, de plásticos, óptica, de impresión, automotriz, de los alimentos, etc.

Las propiedades del Níquel Químico permiten aplicarlo en aquellos casos en que el fin del recubrimiento sea realizar una o varias de las misiones siguientes: resistir a la corrosión, resistir al desgaste, aumentar la dureza, disminuir los coeficientes de fricción y recuperación de las piezas fuera de cotas.

Tabla 1.2 Tabla de aplicaciones del niquelado químico [18].

| Industria | Aplicaciones |
|----------------------------|---|
| Química y del petróleo | Bombas e impulsores |
| | Intercambiadores de calor |
| | Filtros y componentes |
| | Mezcladores, tanques, accesorios para cañería |
| | Boquillas |
| | Válvulas de acero inoxidable |
| | Tuberías, mandriles, varillas de bombeo, conexiones. |
| | Equipos hidráulicos y neumáticos |
| | Tanques de presión |
| Alimenticia y farmacéutica | Moldes y placas para repostería |
| | Recipientes para mezclas |
| | Tornillos extrusores de alimentos |
| | Equipos e instrumentos quirúrgicos |
| | Moldes para blisters |
| Otras industrias | Marina: Cadenas, grilletes |
| | Aeronáutica: Cuadros metálicos de avión, canalización de fuelles mecánicos, engranajes, álabes de turbina, etc. |
| | Armamento: Interiores de cañones, mecanismos, piezas de cañones y fusibles, piezas de explosivos. |
| | Química: Agitadores, autoclaves, depósitos mezcladores, Intercambiadores de calor. |
| | Textil: Accesorios, cilindros, engranajes, guía hilos |
| | Mecánica: Atomizadores, cámaras de combustión, cuerpos de servomotores, cilindros, brocas, pistones. |

1.2.3. SOL-GEL

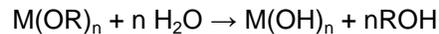
El proceso de Sol-Gel es una ruta para la preparación principalmente de óxidos metálicos (simples o mixtos), ya sea en forma de película delgada, polvo o como un material denso.

El proceso Sol-Gel parte de la obtención de un "sol" o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido, las partículas pueden ser amorfas o cristalinas. Normalmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo que implica una hidrólisis y polimerización de precursores metalorgánicos tales como:

- Alcóxidos metálicos.
- Cloruros metálicos.
- Acetatos metálicos.
- Sales metálicas.

Para el caso de alcóxidos metálicos la hidrólisis y polimerización, la reacción general es la siguiente:

Hidrólisis:



Polimerización:



La formación de un óxido metálico involucra la conexión de centros metálicos con puentes oxo (M-O-M) o hydroxo (M-OH-M) para generar polímeros metal-oxo o metal-hydroxo en la solución. El progreso de la reacción de polimerización da finalmente lugar a la formación de un gel, que consiste una red de enlaces M-O-M interconectados en tres dimensiones, rodeados de solvente.

A partir del sol pueden obtenerse recubrimientos por ciclos inmersión-extracción (dip-coating), o por fuerza centrífuga (spin-coating). En el primer caso, se recubre el sustrato en el sol, y se extrae a una velocidad constante. La rápida evaporación del solvente durante la extracción del sustrato da lugar a la formación de un delgado recubrimiento (< 1 micra) de un gel de óxido. El secado y posterior densificación del gel a temperaturas inferiores a 600°C da lugar a la formación de un recubrimiento de óxido cristalino.

La Figura 1.24 muestra unos lentes con cubierta protectora hecha por el proceso de Sol-Gel, manteniendo libre de grasa, polvo, agua, y suciedad al sustrato.



Fig. 1.24 Barnices hechos por Sol-Gel facilitan la limpieza de los sustratos, manteniendo buenas propiedades ópticas [27].

1.2.3.1. Métodos de obtención de Sol-Gel.

El proceso puede llevarse a cabo por dos vías diferentes como se muestra en la Figura 1.25. En la primera se parte de sílice coloidal, que sola o mezclada con iones Al^{3+} , alcalinos y/o alcalinotérreos, forma un sol. Seguidamente éste se desestabiliza por adición de un electrolito y forma un gel que se deseca lentamente, calentándose después a temperaturas próximas a $1000^{\circ}C$ hasta la formación de vidrio.

En el segundo método, y el más utilizado; se parte de derivados metalorgánicos en solución alcohólica que, después de mezclados se someten a una hidrólisis seguida de una polimerización por condensación que conduce a la formación de un gel. En la reacción entre alcóxidos, en la primera etapa de síntesis, se forman complejos homopolares o heteropolares; en la mayoría de los casos los enlaces requeridos existen ya en solución. Las etapas de hidrólisis y policondensación completan la composición química y la red hasta que se forma el óxido.

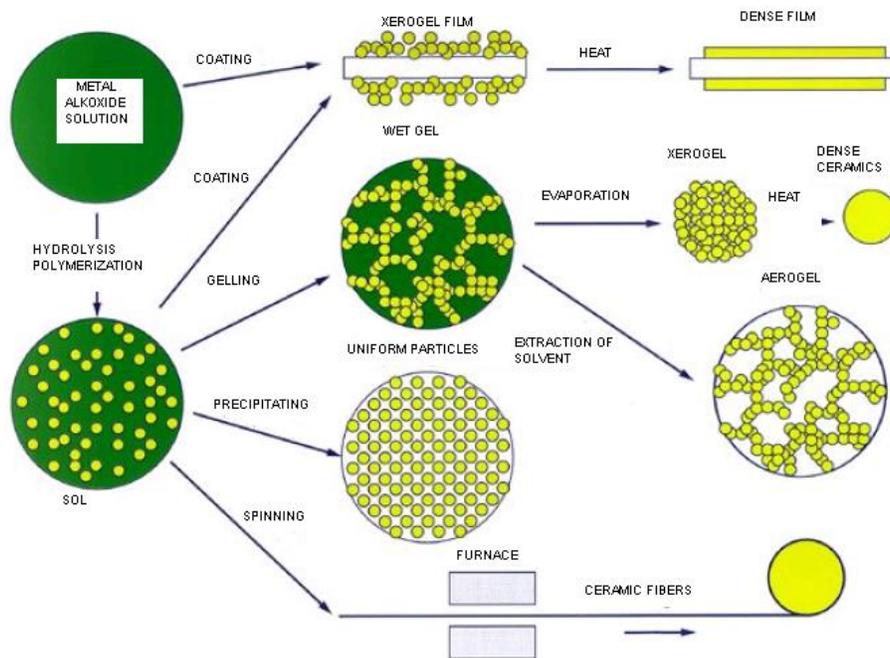


Fig. 1.25 Métodos de obtención de sol-gel. [28].

1.2.3.2. Hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita representan una alternativa prometedora para aumentar las propiedades de protección de los recubrimientos Sol-Gel, ya que al poseer una estructura laminar y siendo una arcilla aniónica proveniente de la familia de la Brucita, su capacidad de absorción de especies agresivas en disolución como resultado de su alta capacidad de intercambio aniónico, puede retardar el acceso de dichas especies a la intercara metal-recubrimiento [29].

La fórmula y el esquema general de la hidrotalcita se presentan en la Figura 1.26.

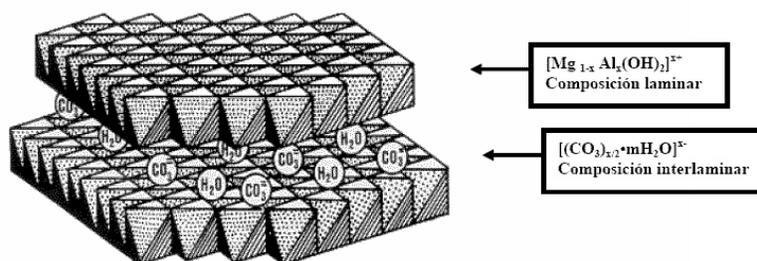


Fig. 1.26 Estructura cristalina de la hidrotalcita. [30].

Donde M^{2+} es el catión metálico divalente como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc.; M^{3+} es el catión metálico trivalente como Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc. A^{z-} es el anión intercambiable como CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc. La estructura de la hidrotalcita está compuesta por sitios octaédricos de Mg^{2+} o láminas que son remplazadas por Al^{3+} dando como resultado un exceso de cargas positivas localizadas en las capas intermedias. La estructura de la hidrotalcita está estabilizada por una red de enlace de hidrógeno entre moléculas de agua, por aniones con una capa de hidroxilos y también por interacciones electrostáticas entre la capa de OH^- con los aniones A^{z-} , que actúan como pilares dentro de la estructura [30]. La capacidad de intercambio iónico ha llevado a pensar que este y otros tipos de compuestos arcillosos pueden actuar de retardadores de la corrosión actuando de forma similar a un pigmento inhibidor. Diversos estudios se han enfocado en el efecto de la adición de estos compuestos en resinas orgánicas comerciales como epóxicas o poliuretanos, encontrando mejoras, en propiedades mecánicas y en muchos casos en propiedades anticorrosivas [31].

1.4.3 Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de Sol-Gel [32].

a) Los revestimientos protectores:

Las aplicaciones de los productos derivados de Sol-Gel son numerosas. Por ejemplo, los científicos han utilizado el Sol-Gel para producir materiales más ligeros y también algunas de sus cerámicas resistentes. Una de las áreas de mayor aplicación es en películas delgadas, que se pueden producir en un sustrato mediante recubrimiento por rotación o por inmersión. Los revestimientos protectores, decorativos, y componentes electro-ópticos se pueden aplicar al vidrio, metal y otros tipos de sustratos con estos métodos. La aplicación en un molde, y con posterior secado y tratamiento térmico, cerámicas densas o artículos de vidrio con propiedades novedosas se pueden formar. Otros métodos de recubrimiento incluyen la pulverización, la electroforesis, la impresión de inyección de tinta o recubrimiento con rodillo.

b) Películas delgadas y fibras:

Dada la viscosidad de un sol, tanto fibras ópticas como de cerámica refractaria se pueden obtener para ser utilizadas en sensores de fibra óptica y aislamiento térmico, respectivamente. Por lo tanto, muchos materiales cerámicos, tanto vítreos como cristalinos, han encontrado uso de diversas maneras en componentes de gran superficie tales como películas delgadas, revestimientos y fibras.

c) Polvos nanométricos:

Polvos cerámicos ultra-finos y uniformes pueden formarse por precipitación. Estos polvos de un solo o múltiples componentes se pueden producir en un tamaño de partículas a escala nanométrica para aplicaciones dentales y biomédicas principalmente. También se han patentado polvos compuestos para el uso en productos agroquímicos y herbicidas así como polvos abrasivos, utilizados en una amplia variedad de operaciones de acabado. Una de las aplicaciones más importantes de procesamiento Sol-Gel es llevar a cabo la síntesis de zeolitas.

Otros productos fabricados con este proceso incluyen varias membranas cerámicas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, pervaporación y ósmosis inversa. Si se elimina el líquido en un gel húmedo bajo una condición supercrítica, se obtiene un material altamente poroso y extremada baja densidad llamado aerogel. Con el secado del gel por medio de tratamientos de baja temperatura, es posible obtener matrices sólidas porosas denominadas xerogeles. Además, un proceso de Sol-Gel se desarrolló en la década de 1950 para la producción de polvos radiactivos de UO_2 y ThO_2 para los combustibles nucleares, sin generación de grandes cantidades de polvo.

d) Opto-mecánico:

Elementos ópticos como grandes espejos empleados en zonas calientes, espejos fríos, lentes y divisores de haz pueden hacerse rápidamente y a bajo costo a través de la ruta sol-gel. En el procesamiento de los nanomateriales cerámicos de alto rendimiento con propiedades opto-mecánicas superiores bajo condiciones adversas, el tamaño de los granos cristalinos se determina en gran medida por el tamaño de las partículas cristalinas presentes en la materia prima durante la síntesis o la formación del objeto. Por lo tanto una reducción del tamaño original de partícula muy por debajo de la longitud de onda de la luz visible elimina gran parte de la dispersión de la luz, lo que resulta en un material translúcido o incluso transparente.

Tabla 1.3 Tabla de aplicaciones de recubrimientos Sol-Gel [4].

| Aplicación | Propiedad |
|---|---|
| Películas con propiedades ópticas | Color, absorbancia, reflectantes, antirreflectantes, fotoconductoras, fotocromicas, electrocromicas, termocromicas. |
| Protección química del sustrato | Incremento de la durabilidad, protección de Si y SiC. |
| Protección química y anticorrosiva del sustrato | Protección de metales, plásticos, vidrio, cerámicos y fibras. |
| Películas ferroeléctricas | Capacitores. |
| Conductores eléctricos | Conductor eléctrico, conductor iónico. |
| Análisis y catálisis | Transistor de efecto campo sensible a lones, Catalizador |

1.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

A continuación se hará una breve introducción de los principios básicos de la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), sin olvidar que esta no es una técnica propiamente de análisis de superficies como lo son la espectroscopía de electrones Auger (AES), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED), etc.

La diferencia fundamental entre MEB y las técnicas de superficies es el espesor de capa de material del que se saca información, que es de unas pocas capas atómicas en el segundo caso, mientras que en el MEB, dependiendo de la señal que se recoja, puede ser entre 100-500Å para electrones secundarios y hasta unos pocos milímetros para la señal de rayos X.

1.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) [18].

En un MEB un haz de electrones procedente de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Debido a la interacción que sufren estos electrones con la muestra se generan una serie de señales que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de ésta tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química.

Una característica a destacar es que el haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la pantalla de observación. Por lo tanto, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos.

Respecto a las señales que se generan en el sólido, estas dependen del tipo de interacción que tiene lugar entre los electrones incidentes y el material, distinguiéndose la elástica y la inelástica de acuerdo con la cantidad de energía que el electrón incidente transfiere al átomo.

- **Dispersión elástica:** es un fenómeno de interacción electrón-átomo y tiene lugar como consecuencia del intenso campo coulombiano del núcleo que produce la desviación angular de la trayectoria del electrón incidente. En este tipo de colisiones no existe prácticamente transferencia de energía electrón-muestra. La radiación incidente y la dispersada tienen la misma longitud de onda, son pues, coherentes, y la interacción produce efectos de interferencia.

La sección eficaz de ionización, o número de electrones desviados un cierto ángulo, puede definirse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \text{sen}^{-4}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.13)$$

Donde:

e es la carga del electrón.

Z es el número atómico.

E es la energía del electrón incidente (ergs).

θ es la desviación angular del electrón.

ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Esta expresión, que es tan solo una aproximación, no es válida para energías inferiores a 5KeV. Como la sección eficaz es inversamente proporcional al cuadrado de la energía incidente y directamente proporcional al cuadrado del número atómico, la dispersión es mayor si la muestra está constituida por elementos pesados.

Los electrones que a lo largo de su trayectoria son dispersados con un ángulo superior a 90°, se dice que son retrodispersados, contribuyendo a la señal del mismo nombre en el MEB, imagen de electrones retrodispersados, o de composición. Esta imagen da una información cualitativa de la composición de la muestra por que las diferencias de contraste están relacionadas con el número atómico medio de la muestra de acuerdo con la expresión anterior. Las zonas que se observan más oscuras, y por tanto de menor emisión de electrones retrodispersados, corresponden a fases compuestas por elementos más ligeros que las fases más brillantes.

- Dispersión inelástica: este tipo de interacción tiene lugar entre el electrón incidente y los electrones de un determinado orbital y se producen como consecuencia de la energía de enlace de los electrones que rodean al núcleo. El electrón incidente interactúa con estos electrones transfiriendo parte de su energía que es empleada por estos en saltar a un nivel de energía superior. La vuelta al estado fundamental se produce mediante la emisión de un electrón secundario, un fotón de rayos X, un electrón Auger, etc., dependiendo de si la ionización se produjo en niveles internos o externos del átomo y del tipo de partícula emitida, fotón o electrón.

En este tipo de interacciones hay que tener en cuenta la pérdida de energía del electrón a lo largo de su trayectoria, dE/ds que se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dE}{ds} = -7.8 \times 10^4 \left(\frac{Z\rho}{AE} \right) \ln(1.166 E/J) \quad (1.14)$$

Donde:

Z es el número atómico

A es la masa atómica.

ρ es la densidad del material.

E es la energía de los electrones incidentes.

J es el potencial medio de ionización.

De acuerdo con esta expresión, los elementos de mayor densidad tendrán una mayor capacidad para frenar a los electrones puesto que dE/ds es más negativa. Dado que Z/A y E/J disminuyen al crecer Z, la capacidad de frenado o pérdida de energía de un electrón incidente por unidad de ionización va a ser menor cuanto mayor sea el número atómico medio de la muestra.

Las señales generadas por una interacción inelástica dan, en un MEB convencional, información sobre la topografía o estado superficial de la muestra así como una información analítica. La primera se obtiene con la emisión de electrones secundarios, la segunda recogiendo la señal de rayos X característicos emitidos por la muestra. Aunque en la colisión se generan también electrones Auger, el sistema de detección que requieren estos electrones no puede instalarse en un MEB convencional. La detección de las líneas características emitidas por rayos X se lleva a cabo con espectrómetros que separan los rayos X por su longitud de onda o bien por energía. En

el primer caso se habla de Microanálisis por Dispersión de Longitudes de Onda (WLDA) y en el segundo por Dispersión de Energía (EDA).

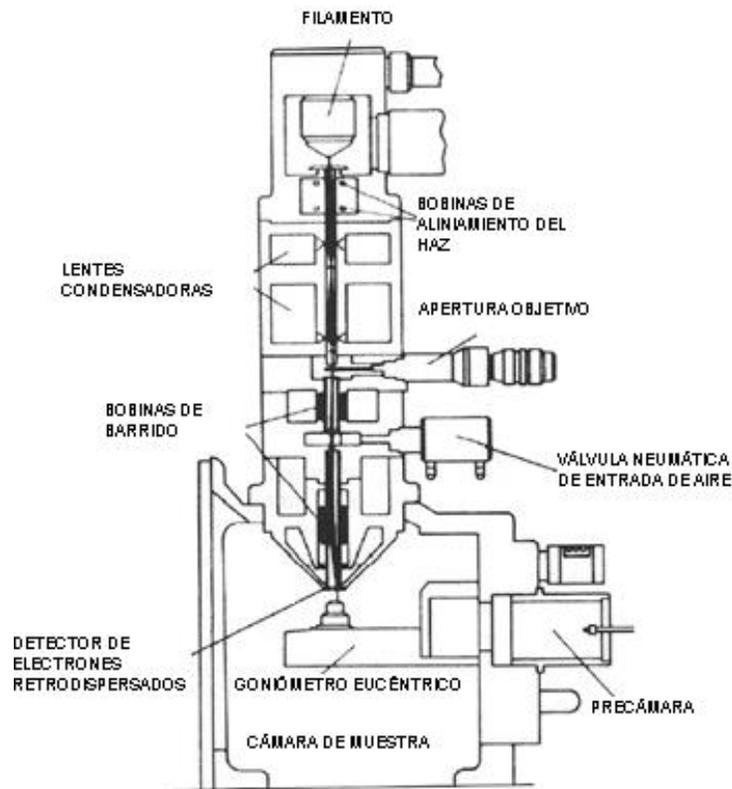


Fig. 1.27 Esquema de un MEB [18].

Un MEB, como lo muestra la Figura 1.27, consta básicamente de las siguientes unidades:

- Sistema de iluminación. Compuesto por el cilindro Wehnelt, donde se encuentra el filamento y el ánodo.
- Sistema de formación de imagen. Constituido por lentes electromagnéticas para condensar el haz, bobinas de barrido, lentes electromagnéticas objetivo, conjunto de aperturas objetivo, detectores y portamuestras sobre un goniómetro móvil eucéntrico.
- Sistema de observación de la imagen. Compuesta por una pantalla de rayos catódicos.
- Unidad de control, adquisición y procesamiento de datos y pantalla de visualización.
- Sistema de vacío

CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

Hoy en día se hace impetuosa la necesidad de mejorar el desempeño de las superficies metálicas para hacer frente a la corrosión y el desgaste. Este es un tema de gran interés desde el punto de vista industrial dada la eficiencia y el costo asociados por estos conceptos; es por ello que se tomó la decisión de emplear y evaluar 3 técnicas de deposición de recubrimientos con el fin de compararlos y valorar las posibilidades de su aplicación.

El primer proceso a utilizar, será por medio de dos técnicas diferentes de proyección térmica por flama, una con alimentación por medio de polvos de SiC y otra por medio de alambre de 85Zn15Al, empleadas de manera simultánea para recubrir una probeta de acero de bajo carbono.

El segundo proceso a utilizar, será niquelado químico, uno simple y otro compuesto con adición de partículas de WC sobre una fundición nodular.

El tercer proceso a utilizar será recubrir con Tetrapropóxido de zirconio (TPOZ)-Hidrotalcita y Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)-Ludox® (partículas de SiO₂ en solución) por medio de Sol-Gel sobre una fundición nodular .

2.1. PROYECCIÓN TÉRMICA (DISEÑO DEL EXPERIMENTO).

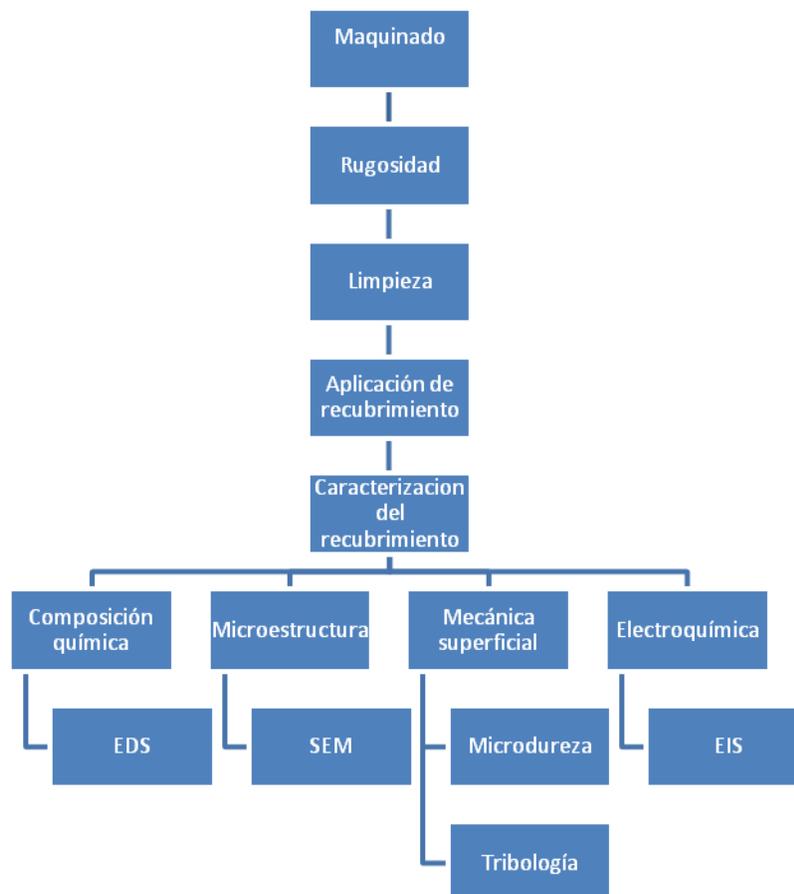


Fig. 2.1 Esquema del procedimiento experimental de Proyección Térmica.

2.1.1. Probetas.

2.1.1.1. Maquinado

El material del sustrato utilizado para la realización de la técnica de proyección térmica fue una solera de acero AISI 1004 (solera conformada en caliente), cuya composición se analizó con un Espectrómetro de Emisión Óptica Marca Spectro, modelo Spectrolab, perteneciente al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM. Las dimensiones de la probeta fueron de 25.4 [mm] de ancho, 3.175 [mm] de espesor y 25.4 [mm] de longitud, siendo obtenida ésta última con una sierra cinta marca Inpasa modelo SC 250, mostrada en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Sierra cinta empleada para corte de probetas.

2.1.1.2. Rugosidad

El granallado se llevó a cabo con una pistola marca Cony modelo H57, la pistola dispone de una boquilla fija de carburo de boro (B_4C) de 8 mm de diámetro.

Las condiciones del granallado para este sustrato fueron:

- Presión de compresor: 7 [Bar]
- Tiempo de granallado: 0.5-4 [min]
- Distancia de granallado entre el sustrato y la boquilla: ≈ 10 [cm].
- Ángulo de impacto del haz de partículas: $\approx 90^\circ$
- Granalla angular de alúmina negra G14-G16, dureza 60 a 62 HRC, tamaños de partícula máximo 1.18-1.4 [mm].

En el granallado de estos sustratos, ver Figura 2.3, la variable a manipular fue el tiempo. Se tomaron intervalos de 30 [s] hasta llegar a 4 [min].



Figura 2.3 Proceso de granallado.

Para la determinación cuantitativa de la rugosidad superficial del sustrato se empleó un rugosímetro bidimensional de contacto con punta palpadora de diamante de forma cónica (90°) de $5\ \mu\text{m}$ de diámetro en la punta, con resolución mínima de $0.1\ \mu\text{m}$ (Surftest -420, Mitutoyo, Japón) que se muestra en la Figura 2.4.



Figura 2.4. Rugosímetro digital Mitutoyo empleado para la evaluación de la rugosidad.

Se obtuvo el valor de R_a , que es el promedio aritmético de las distancias absolutas del perfil de rugosidad desde la línea central.

2.1.1.3. Limpieza

Se limpiaron superficialmente las probetas, mediante limpieza ultrasónica con un equipo de la marca Elma modelo 310, durante 10 minutos como se muestra en la Figura 2.5.



Figura 2.5. Equipo de limpieza ultrasónica.

Se utilizó como líquido de limpieza 100 [ml] de agua y 100 [ml] de etanol mezclados en un vaso de precipitado de 200 [ml], donde se introdujeron las probetas, con el fin de eliminar cualquier impureza, óxidos o grasa presentes en la superficie para una buena adherencia entre el recubrimiento base y el sustrato.

2.1.2. Aplicación del recubrimiento.

2.1.2.1. Ángulos de proyección.

El equipo de proyección térmica por alambre se mantuvo en un ángulo de 90° respecto de la superficie del sustrato a recubrir, mientras que el equipo con alimentación de polvo se implementó a un ángulo de 30° respecto del equipo anterior por efectos de la fuerza de arrastre generada por el primer equipo sobre el la antorcha del segundo equipo.

2.1.2.2. Distancia de proyección.

El equipo de proyección térmica por alambre se mantuvo a una distancia de 50 [cm] respecto de la superficie del sustrato a recubrir, mientras que el equipo con alimentación de polvo se colocó a una distancia de 15 [cm].

2.1.2.3. Temperatura de precalentamiento.

Se realizó a una temperatura aproximada de 150°C midiendo está por medio de un pirómetro digital de la marca CEM modelo DT-8869 como el que se muestra en la Figura 2.6, para evitar un choque térmico entre el sustrato y las partículas depositadas, el cual puede crear tensiones residuales que pueden afectar la adherencia del recubrimiento.



Figura 2.6 Pirómetro digital utilizado.

2.1.2.4. Presión y consumo de gases.

La aplicación del recubrimiento de 85Zn15Al-SiC se realizó utilizando simultáneamente los equipos de Sulzer Metco 5P-II y Sulzer Metco Wire jet-96 como se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2.7 Equipos de proyección térmica empleados.

Se aplicó en primer lugar una capa de la aleación 85Zn15Al con el equipo de proyección térmica de alambre para aumentar la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Este equipo cuenta con una entrada de aire proveniente de un compresor. En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones de aplicación.

Tabla 2.1 Condiciones de aplicación para el recubrimiento de 85Zn15Al.

| Equipo | Angulo respecto al sustrato | Consumo de material [kg/h] | Distancia [cm] | Presión [kg/cm ²] y Consumo [SCFH] | | Presión de aire [Bar] |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|----------------|--|--------------------------------|-----------------------|
| | | | | O ₂ | C ₂ -H ₂ | |
| Wire jet-96 | 90° | 3.25 | 50 | 2 | 1.5 | 7 |
| | | | | 42 | 17 | |

Como siguiente paso, se proyecta el SiC con el equipo de proyección térmica de polvo de forma simultánea al equipo de alambre, este equipo cuenta con una válvula para controlar el flujo de partículas, las condiciones de aplicación se pueden observar en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de aplicación de las partículas de SiC.

| Equipo | Angulo sustrato/boquilla | Consumo de material [kg/h] | Distancia [cm] | Presión de gases [kg/cm ²] | |
|--------|--------------------------|----------------------------|----------------|--|--------------------------------|
| | | | | O ₂ | C ₂ -H ₂ |
| 5P-II | 30° | 2.8 | 15 | 2 | 0.5 |
| | | 2.9 | | | |

En las pistolas se provoca la combustión de acetileno con oxígeno, cuya energía es capaz de fundir el alambre de la aleación 85Zn15Al y precalentar las partículas de SiC. De este modo, las partículas llegan al sustrato en un estado plástico y con una alta energía cinética y térmica que permite su unión con el sustrato.

2.1.2.5. Tiempo de proyección.

Los tiempos de proyección fueron de 20 segundos y 30 segundos.

2.1.2.6. Material de deposición y consumo de material.

El alambre que se utilizó tiene un diámetro de 3.175 [mm], su densidad es de 5.7 [g/cm³]. En la Tabla 2.3 se presentan los valores de la composición química del alambre usado según la norma ISO 14919:2001. [33]

Tabla 2.3 Composición en % en peso del alambre Zinc/aluminio.

| Material | %Zn | %Al | %Pb _{MAX} | %Cd _{MAX} | %Si _{MAX} | %Sn _{MAX} | %Fe _{MAX} | %Cu _{MAX} |
|---------------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Zinc/Aluminio | resto | 14-16 | 0.003 | 0.003 | 0.12 | 0.001 | 0.05 | 0.01 |

El polvo se denomina con el nombre comercial de Carburo de Silicio (SiC) de BUEHLER P280 (USA). Este polvo presenta una granulometría con un tamaño de partícula promedio de 52 µm.

2.1.3. Caracterización del recubrimiento

2.1.3.1. Composición Química.

- Espectroscopía de Energía por Dispersión (EDS).

Este ensayo se efectuó en la microsonda de análisis de R-X acoplado al SEM, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de Facultad de Química de la UNAM. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca JEOL modelo 5900LV (ver Figura 2.8) con un rango de magnificación de 18X a 300,000X, con un sistema acoplado de energía por dispersión de rayos – X (EDAX) empleándose un voltaje de aceleración de 20 kV con ángulos de incidencia de 45°.



Figura 2.8 Equipo de SEM-EDAX utilizado en la USAI-FQ.

2.1.3.2. Metalografía.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se realizó la preparación de la probeta proyectada y se montó en baquelita conductora en una montadora de muestras marca Struers, modelo Prestopress-2 lijándose con lijas comerciales número 220, 360, 500, 600, 800 y 1000. El pulido y el lijado se realizaron en un equipo marca Struers modelo DAP-7 mostrado en la Fig. 2.9. Una vez terminado el lijado grueso y fino, se pulió la muestra en paño de microfibras, utilizando alúmina blanca de 0.05 μ m a 200 rpm aproximadamente, hasta obtener el terminado espejo. Para pasar de lijado a pulido se cambió totalmente de plato con la finalidad de disminuir los efectos de contaminación.



Figura 2.9 Equipo de pulido y lijado empleado.

2.1.3.3. Mecánica superficial.

- Microdureza.

El ensayo de microdureza se realizó en el Instituto de Física de la UNAM, utilizándose la técnica de microdureza Vickers (HV) con un equipo Matsuzama Modelo MHT2 Figura 2.10. Este equipo usa como indentador una punta pequeña de diamante en forma de pirámide.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- **Carga:** 25 [g_f]
- **Tiempo de indentación:** 10 [s]



Figura 2.10 Microdurómetro empleado para los ensayos de microdureza.

El perfil de microdureza se realizó sobre una sección transversal del recubrimiento para poder apreciar el sustrato de acero, la interfase de unión y el recubrimiento. Se realizaron 10 indentaciones sobre el recubrimiento para obtener un valor promedio, cuidando no indentar sobre las partículas de SiC como se muestra en la Fig. 2.11. Todos los ensayos se llevaron a cabo con las mismas condiciones experimentales, para tener una base sólida de comparación entre los resultados que cada ensayo arroje.

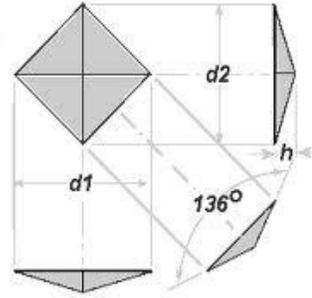


Figura 2.11 Ensayo de microdureza que muestra la indentación y las diagonales d_1 y d_2 .

Para obtener la dureza Vickers se aplicó la siguiente expresión:

$$HV = 1.854 \times 10^3 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (2.1)$$

Dónde:

HV es la microdureza Vickers equivalente a $[g/\mu m^2]$

P es la fuerza $[g_f]$

d es el promedio de las diagonales $[\mu m]$

- Ensayos tribológicos.

Estas Pruebas se realizaron en la Facultad de Ingeniería en el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), en un equipo de desgaste y fricción tipo espiga sobre disco (pin-on-disk) fabricado por Swansea Tribology Centre, modelo Cignus como se observa en la Figura 2.12.



Figura 2.12. Equipo de desgaste y fricción.

Las condiciones experimentales se diseñaron de tal forma que se ajustaran a la norma ASTM G99 [34], la cual regula el tipo de ensayos, así como al mismo manual de la máquina, el cual difiere en algunas características de lo estipulado en la norma. Todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones mostradas por la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros experimentales de la prueba de desgaste.

| Parámetros | |
|------------------|--|
| Desgaste | Espiga-disco (pin on disk) |
| Temperatura | Ambiente |
| Área de contacto | 0.3 cm² |
| Lubricación | No |
| Recorrido | 1000 m |
| Velocidad | 150 rpm |
| Carga | Peso muerto del eje 1kg_f |

Por lo cual una vez que se fijaron los parámetros propios del equipo se registró el peso de las muestras mediante una balanza analítica Ohaus Modelo Pioneer de 65 [g] con una sensibilidad de

0.0001 [g], como la que se muestra e la Fig. 2.13. Posteriormente, se desmontó la probeta y se limpió para posteriormente registrar el peso final de las probetas.



Figura 2.13. Balanza analítica utilizada.

Teniendo el peso inicial y final se obtuvo la diferencia que registró cada probeta y mediante este dato fue posible obtener los datos de desgaste para las siguientes expresiones, las cuales fueron extraídas del manual de la máquina.

La ecuación 2.2 define que el coeficiente de desgaste indica la resistencia al desgaste que tiene un material en razón de los parámetros de la maquina:

$$k = \left(\frac{V_d H}{L S_0} \right) \quad (2.2)$$

Dónde:

K= Coeficiente de desgaste [mm^2/kg]

H= Dureza del material [Rockwell-B]

L= Carga axial de la prueba [kg]

S₀= Distancia de deslizamiento [mm]

V_d= Volumen de desgaste [mm^3]

Análisis dimensional.

$$\frac{\text{mm}^3}{\text{kg}} \cdot \frac{\text{B}}{\text{mm}} = \frac{\text{mm}^2}{\text{kg}}$$

La dureza del recubrimiento viene dada en términos de la dureza Rockwell B, por lo que se recurrió a la norma ASTM E140 [35], que trata sobre las equivalencias en escala de dureza; así que la expresión utilizada fue la ecuación 2.3.

$$HRB = +1.14665 \times 10^2 + 8.82795 \times 10^{-2} (HV) - 1.4185 \times 10^{-4} (HV)^2 - 6.69529 \times 10^{-3} (HV)^{-1} \quad (2.3)$$

La ecuación 2.4 permite calcular la distancia de deslizamiento, y toma en cuenta la velocidad angular de la prueba (rpm) así como el diámetro de colocación de la misma (\emptyset) en el plano de las probetas, ya que éste tiene varias posiciones. Para este ensayo se fijó la distancia de deslizamiento (S_0) en un recorrido de 1000 (m), así que únicamente se despejó el valor del tiempo pues se conocían todas las demás variables. El tiempo resultante para lograr el recorrido deseado la velocidad más baja que permitió el aparato (150 rpm), fue de 27 minutos.

$$S_0 = (rpm) \cdot (\emptyset \cdot \pi) \cdot (t) \quad (2.4)$$

El último parámetro que se necesitó para obtener el coeficiente de desgaste fue el volumen de desgaste (V_d), el cual se obtuvo al evaluar la diferencia de peso antes y después de la prueba, dividida por la densidad del material, la cual fue de 5.22 [g/cm³] y se obtuvo de manera experimental (ver ecuación 2.5).

$$\frac{P_i - P}{\rho} = V_d \quad (2.5)$$

Donde:

V_d = Volumen de desgaste (cm³)

P_i = Peso inicial de la probeta (g)

P = Peso final de la probeta (g)

ρ = densidad del material (g cm⁻³)

Las probetas tienen una geometría particular, la cual se tomó del manual de operación de la máquina, estas deben ser maquinadas en torno y fresadora como se muestra en la Figura 2.14.

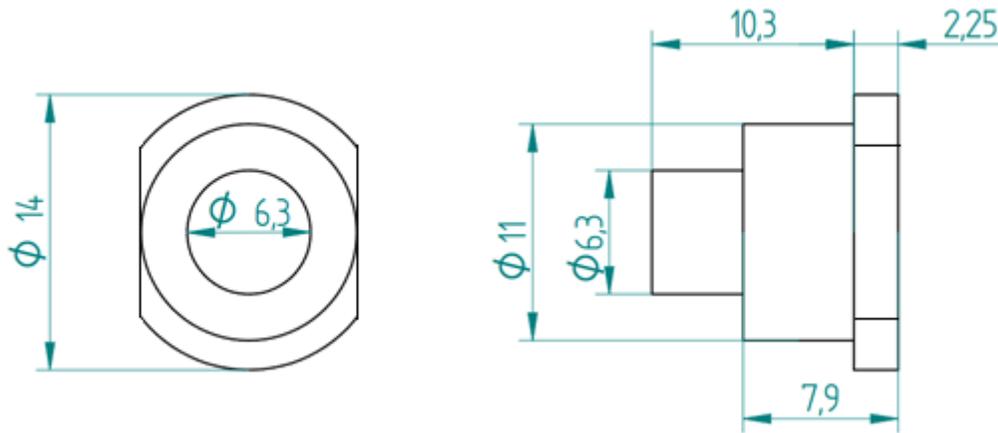


Figura 2.14. Plano de probeta maquinada para prueba de desgaste.

De esta forma, al ser insertadas en el plato de pruebas y sujetarse por la cubierta, dicho maquinado no permite el giro de las probetas; lo anterior se traduce en que el desgaste se hará en una sola dirección.

Para la superficie de prueba se cortó por medio de esmeril angular pequeñas muestras del recubrimiento de área de 0.3cm^2 , estas fueron adheridas a las probetas de la Figura anterior en el sector donde se realizará el contacto con el disco en el ensayo de desgaste. Antes de pegar las muestras se midió el espesor de estas muestras para posteriormente maquinaslas y mantener la medida que especifica el manual de la máquina de desgaste.

Se utilizó un pegamento de marca Kola loka, dando buen resultado, ya que no se despegaron las muestra durante las pruebas. Igualmente, se cuidó que las muestras quedaran horizontales en las probetas base, esto es importante de forma que el desgaste se genere de forma homogénea en toda la superficie. En la Figura 2.15 se puede apreciar como quedaron colocadas finalmente las probetas.



Figura 2.15 Detalles de las probetas para desgaste.

2.1.3.4. Ensayos electroquímicos.

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La solución de ataque empleada fue de Sulfato de Sodio Na_2SO_4 , preparado a una concentración de 0.1[M].

El electrodo de referencia y el electrodo auxiliar utilizados se muestran en la Figura 2.16; una vez que la celda fue debidamente montada, se cuidó especialmente evitar la formación de burbujas en la superficie del electrodo de trabajo, ya que éstas tienen un carácter resistivo y alteran los resultados de la dinámica del fenómeno de corrosión, así que cada vez que se inició un ensayo, se registró la zona de electrodo de trabajo para evitar que tuviera burbujas y en su caso removerlas antes de realizar las pruebas. Posteriormente, se verifica que todo el circuito se encuentre cerrado de manera correcta antes de encenderlo para evitar una falla en el equipo.



Figura 2.16. Solución de K_2SO_4 , electrodo auxiliar de grafito y electrodo de referencia de K_2SO_4 utilizados.

Las propiedades protectoras de los recubrimientos, y los cambios que éstas sufren en función del tiempo de inmersión, se pueden evaluar mediante la técnica electroquímica denominada espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica se ha convertido en una herramienta muy utilizada para la determinación de las propiedades protectoras de los recubrimientos frente a los procesos corrosivos, al ser capaz de determinar la resistencia de los recubrimientos frente al transporte de especies iónicas.

Esencialmente, EIS conlleva la aplicación de una pequeña señal de voltaje o corriente sinusoidal con una cierta frecuencia en una celda electroquímica, midiendo la respuesta del sistema en un área de trabajo, tomando la amplitud y la fase. La impedancia del sistema está determinada por la

división compleja del voltaje y la intensidad de corriente alterna. El equipo utilizado fue un potenciostato marca ACM Instruments modelo Gill AC como se muestra en la Fig. 2.17. Las condiciones empleadas para esta prueba se muestran en la Tabla 2.5.



Fig. 2.17. Potenciostato empleado en la prueba de EIS.

Tabla 2.5. Condiciones utilizadas para la prueba de EIS.

| | |
|-------------------------|------------------------------|
| Electrodo de Referencia | Sulfato de potasio K_2SO_4 |
| Contra electrodo: | Grafito |
| Medio: | Na_2SO_4 0.1 M |
| Equipo electroquímico: | ACM Gill AC Instruments |
| Frecuencia: | 10 kHz a 10 mHz |
| Amplitud de señal: | 10 mV |
| Frecuencia de barrido: | 10 puntos por década. |

2.2. NIQUELADO QUÍMICO (DISEÑO DEL EXPERIMENTO).

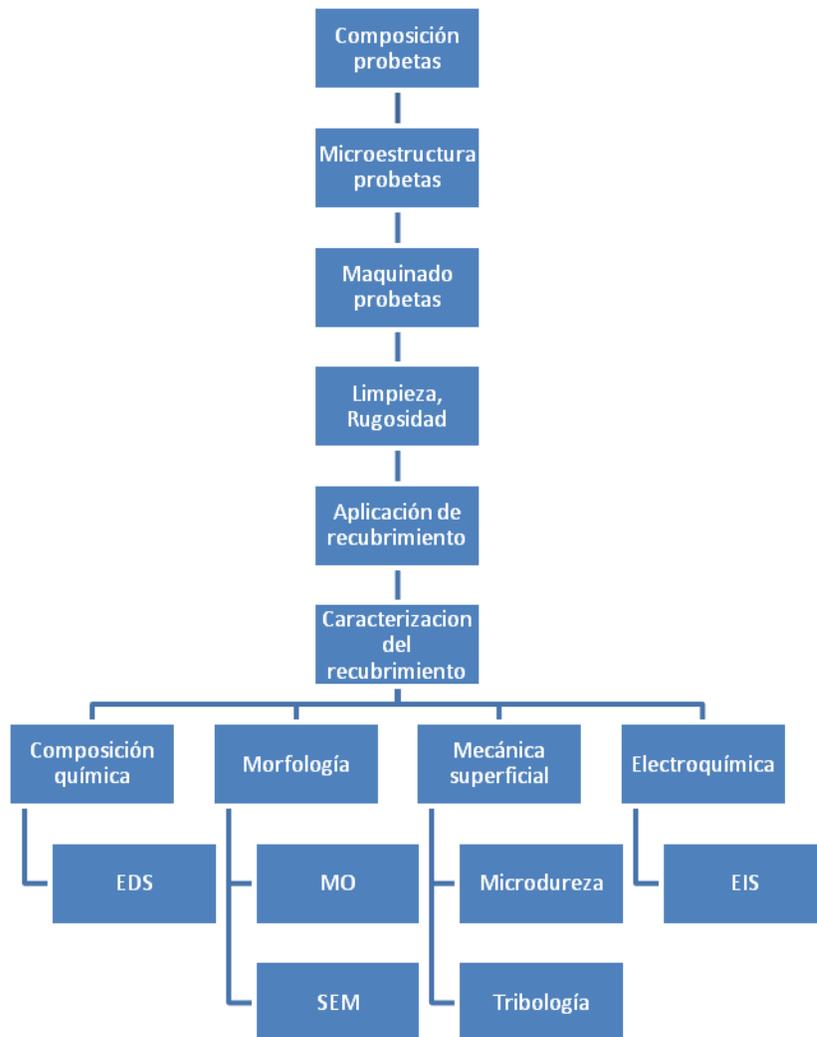


Fig. 2.18 Esquema del procedimiento experimental de Niquelado Químico.

2.2.1. Probetas.

2.2.1.1. Composición Química.

El material del sustrato utilizado para la realización de este trabajo fue una barra de fundición nodular de $\Phi 19.05$ [mm], cuya composición química, realizada con un Espectrómetro de Emisión Óptica con filamento de tungsteno, marca Spectro, modelo Spectrolab, perteneciente al Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, el cual se muestra en la Fig. 2.19.



Fig. 2.19 Espectrómetro de Emisión Óptica empleado.

2.2.1.2. Microestructura.

La microestructura del hierro nodular se analizó con un microscopio óptico, marca Leitz Wetzlar, modelo epivert, como el mostrado en la Figura 2.20, para identificar el tipo de matriz, el porcentaje de nodularidad, el tamaño de los nódulos.



Fig. 2.20 Microscopio óptico utilizado.

2.2.1.3. Maquinado.

Las barras de Φ 19.05 [mm] sin recubrimiento se maquinaron con el torno y la fresadora para obtener probetas para la prueba de desgaste tipo espiga sobre disco, como se muestra en la Figura 2.21.



Figura 2.21. Probetas maquinadas en fundición nodular para ensayos de desgaste.

2.2.1.4. Limpieza y activación de la superficie.

Las probetas se sometieron a un proceso de limpieza mecánica con lija malla 800 para uniformizar la rugosidad generada en el maquinado y remover óxidos, también se realizó posteriormente una limpieza ultrasónica con una mezcla para limpieza de 100 [ml] de agua y 100 [ml] de etanol. Previo a la inmersión en la solución para niquelar, la superficie de las probetas se activa por inmersión en HCl al 10% durante 15 minutos.

2.2.2. Aplicación del recubrimiento.

2.2.2.1. Preparación de la solución [36].

Tabla 2.9. Composición del baño para niquelado químico

*Se añade alguno en caso de niquelado compuesto.

| Reactivos | Cantidades |
|--|-------------------------------|
| Agua destilada | 600 [ml] |
| Sulfato de Níquel 99.99% NiSO_4 | 0.2M |
| Hipofosfito de Sodio 99.98% NaPOH_2 | 0.25M |
| Ácido Propiónico 99.98% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ | 0.1M |
| Ácido Láctico 99.95% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ | 0.25M |
| Acetato de Sodio 99.97% $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 0.3M |
| Granalla de Plomo 99.98% | $1.13 \times 10^{-6}\text{M}$ |
| *Carburo de Tungsteno WC | 0.36 [g] |

2.2.2.2. Temperatura del baño.

El vaso de precipitado con la solución de niquelado químico, tapado con una película de parafilm para evitar pérdidas por evaporación, se coloca dentro de un baño termo-regulado manteniéndolo a una temperatura constante de 86°C con agitación, para lograr una suspensión uniforme de las partículas de WC que facilite su adhesión. El equipo empleado se muestra en la Figura 2.22.

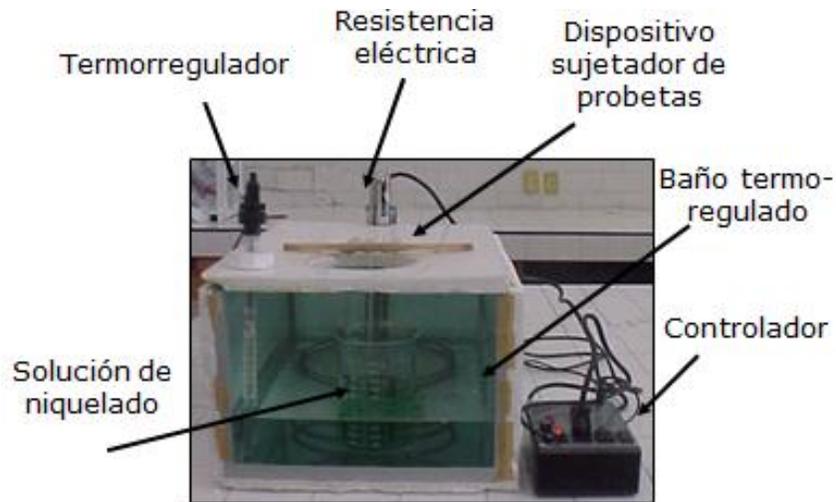


Figura 2.22. Montaje experimental para niquelado químico [36].

2.2.2.3. Tiempo de inmersión.

Las probetas se colocaron dentro de una canastilla de plástico en el baño de niquelado químico con las siguientes características durante 5 horas.

Tabla 2.10. Parámetros de las probetas inmersas en el baño de niquelado químico.

| Tipo de recubrimiento | Tiempo de inmersión |
|-----------------------|---------------------|
| Niquelado simple | 5h |
| Niquelado+WC | 5h |

2.2.3. Caracterización del recubrimiento.

2.2.3.1. Microdureza.

La dureza de los recubrimientos se midió con mismo equipo y condiciones que en el proceso de proyección térmica antes explicado.

2.2.3.2. Tribología.

El ensayo de desgaste de los recubrimientos se midió con mismo equipo y condiciones que en el proceso de proyección térmica antes explicado.

2.2.3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

El ensayo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los recubrimientos se midió con mismo equipo y condiciones que en el proceso de proyección térmica antes explicado.

2.3. SOL-GEL (DISEÑO DEL EXPERIMENTO)

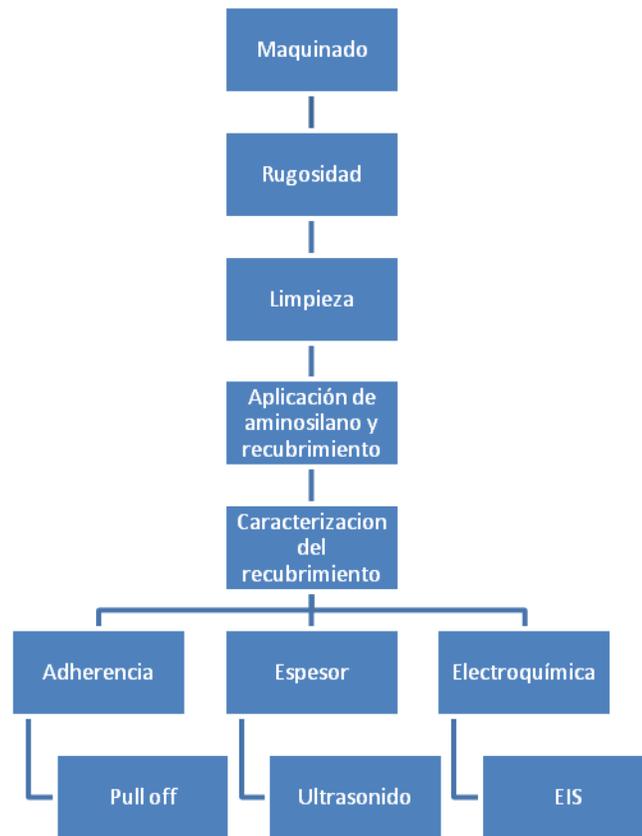


Fig. 2.23 Esquema del procedimiento experimental de Sol-Gel.

2.3.1. Probetas.

2.3.1.1. Maquinado.

El material utilizado fue una barra de fundición nodular de Φ 12.7 mm que se maquinó por medio de torno a un espesor de 3[mm], como se muestra en la Fig. 2.24.



Fig. 2.24 Probetas de fundición nodular para recubrimiento Sol Gel.

2.3.1.2. Preparación superficial.

Las probetas una vez maquinadas se lijaron con papel lija malla 220 en las caras transversales con la finalidad de limpiar el óxido, logrando mayor superficie de contacto y buscar mejorar la adherencia en la deposición del recubrimiento.

2.3.1.3. Limpieza.

Las probetas se lavaron con agua y rápidamente se secaron con aire a presión.

2.3.2. Aplicación de aminosilano y de recubrimiento.

Las probetas se recubrieron en primera instancia con 4 capas de aminosilano del tipo 3 aminopropiltrióxido-silano marca Sigma-Aldrich para aumentar la adherencia, depositadas por dip coating, con el equipo marca Nadatech Innovation mostrado en la Figura 2.25. Las capas se aplicaron una cada 24 horas. El tiempo de inmersión fue de 100 segundos y la velocidad de inmersión y salida fue de 100 [mm/min].



Fig. 2.25 Equipo que se usó para aplicación de aminosilano por dip coating.

Trancurridos 8 días de aplicación del aminosilano, se aplicó por spin coating el recubrimiento Sol Gel, el cual es una formulación desarrollada por el grupo de trabajo CENISA. Éste consiste en un recubrimiento híbrido: a) el primer sol se mezcla 2-propanol+TPOZ+3% Hidrotalcita; b) el segundo sol se mezcla etilacetoacetato+GPTMS+partículas de Ludox® para incrementar la resistencia a la corrosión. La aplicación se realizó con ayuda de un dispositivo maquinado y adaptado al equipo pin on disk como se muestra en la Figura 2.26. La velocidad de rotación de la probeta fue de 250 rpm durante 30 segundos.



Fig. 2.26 Dispositivo para aplicación de Sol Gel por spin coating empleado.

Una vez realizada la deposición del Sol Gel se introdujeron las probetas en un horno eléctrico marca Yamato, modelo ADP200C; para realizar un curado a 110°C durante 1.5 horas, como se muestra en la Figura 2.27.



Fig. 2.27 Horno eléctrico para curado de Sol Gel utilizado.

2.3.3. Caracterización del recubrimiento.

2.3.3.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

El ensayo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de los recubrimientos se midió con mismo equipo y condiciones que en el proceso de proyección térmica y niquelado químico antes explicados. [Condiciones en Tabla 2.5]

2.3.3.2. Adherencia (Pull off). [37]

Una vez recubiertas las probetas, se midió la adherencia del recubrimiento con el sustrato de acuerdo a las condiciones de la norma ASTM D4541-09, por medio de un equipo de pull off marca Elcometer modelo 106 mostrado en la Figura 2.28. La superficie circular de cada probeta se adhirió a la mordaza del equipo por medio de un adhesivo incluido en el equipo y transcurridos 3 días de secado del adhesivo se sometieron a esfuerzos de tracción.



Fig. 2.28 Equipo para Pull off manipulado.

2.3.3.3. Espesor (Ultrasonido).

Los valores promedio de espesor de los recubrimientos depositados se tomaron con el equipo de sonda ultrasónica marca Extech modelo CG204 mostrado en la Figura 2.29. Los valores del espesor se tomaron al centro y en la periferia de las probetas.



Fig. 2.29 Equipo para medición de espesores por ultrasonido utilizado.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. PROYECCIÓN TÉRMICA

En la Figura 3.1 se muestran los valores de rugosidad obtenidos en función del tiempo de granallado.

Para el intervalo de tiempo utilizado, se puede notar que la rugosidad muestra la tendencia a estabilizarse para tiempos mayores a 2.5 minutos a un valor aproximado de $12\mu\text{m}$, motivo por el cual se decidió granallar todas las probetas durante un tiempo igual a 3 minutos.

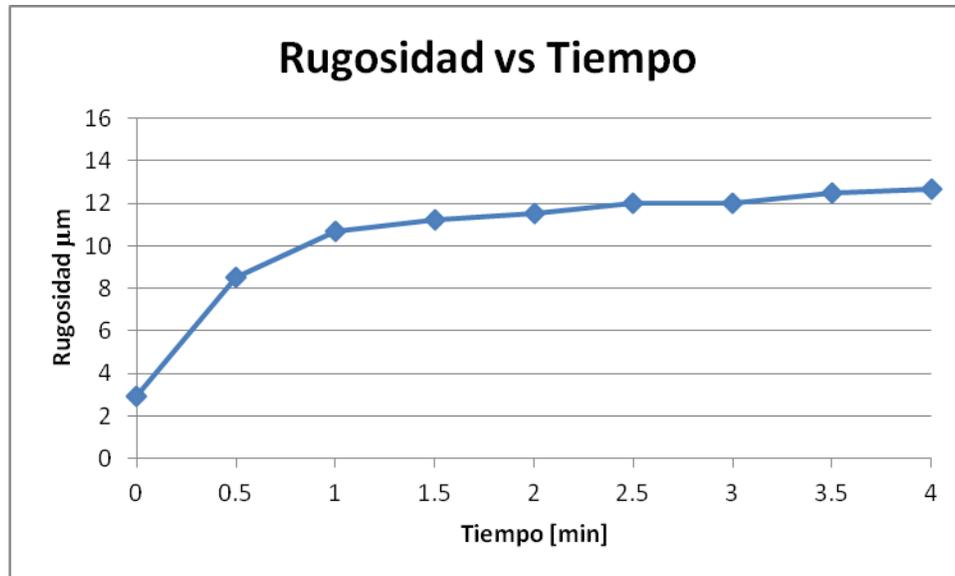


Figura 3.1. Rugosidad de las probetas del proceso de Proyección Térmica.

Los resultados de microdureza se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de ensayo de microdureza para el recubrimiento 85Zn15Al-SiC

| Mediciones | 20[s]-18 | 20[s]-20 | 30[s]-18 | 30[s]-20 |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| Dureza HV | 59.6 | 96.6 | 77.4 | 97.6 |

Los valores de microdureza obtenidos en los recubrimientos pueden deberse a que, a mayor abertura de la válvula del equipo de proyección térmica, mayor era el contenido de las partículas de SiC; y por ende mayor endurecimiento de la superficie. Los valores de microdureza también se incrementaron, como se observa al comparar los valores de las probetas proyectadas con las condiciones 20[s]-18 con 20[s]-20 y 30[s]-18 con las de 30[s]-20. Los valores de microdureza para las condiciones 20[s]-20 y 30[s]-20 y para 20[s]-18 y 30[s]-18 tienen ligeras variaciones que pudieran haberse debido a fallas de intermitencia del suministro de SiC del equipo, ya que es evidente, según lo mostrado en la Fig. 3.2 a la Fig. 3.5, que la densidad de partículas de SiC no es la misma.

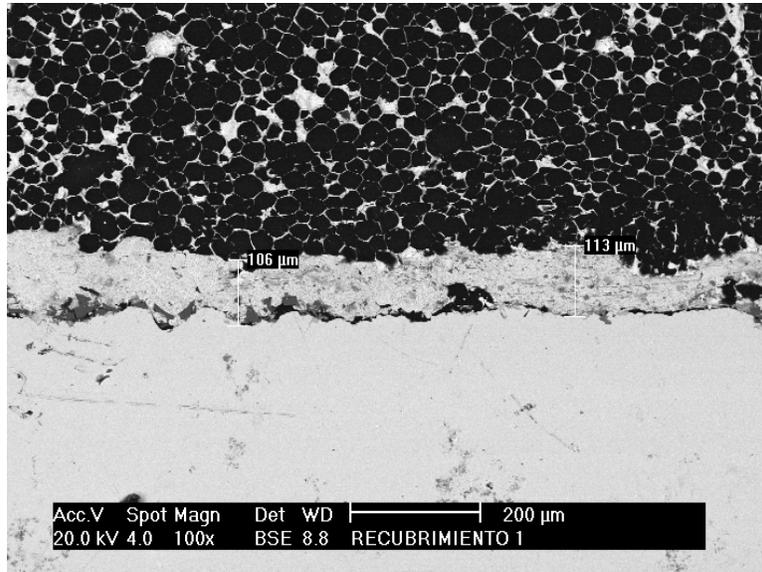


Fig. 3.2. Imágenes de SEM con electrones secundarios del recubrimiento 20[s]-18 a 100X

La imagen anterior muestra un recubrimiento del orden de 113 μm de espesor, con un aporte bajo de Carburos de Silicio cuya distribución no es uniforme y con porosidades cercanas al sustrato que pudieran afectar su adherencia y e incidir en su resistencia a la corrosión.

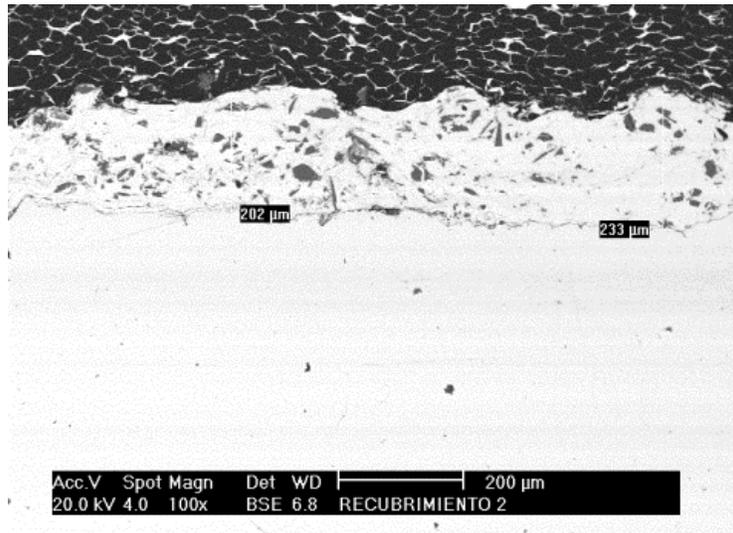


Fig. 3.3. Recubrimiento 30[s]-18 a 100X,

La imagen anterior muestra un recubrimiento del orden de 233 μm de espesor, con un aporte medio de Carburos de Silicio cuya distribución es uniforme y con muy poca porosidad de manera general.

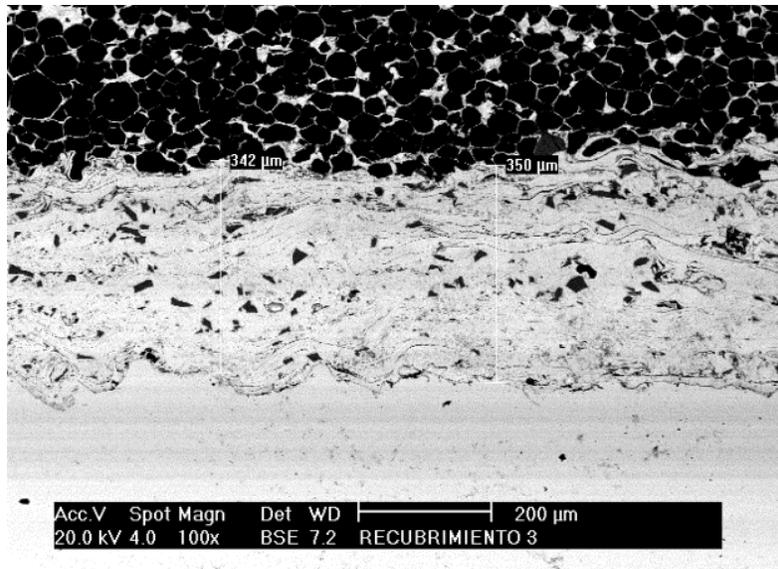


Fig. 3.4. Recubrimiento 20[s]-20 a 100X

La imagen anterior muestra un recubrimiento del orden de 350 μ m de espesor, con un aporte medio de partículas de Carburo de Silicio cuya distribución es uniforme y con muy pocas porosidades.

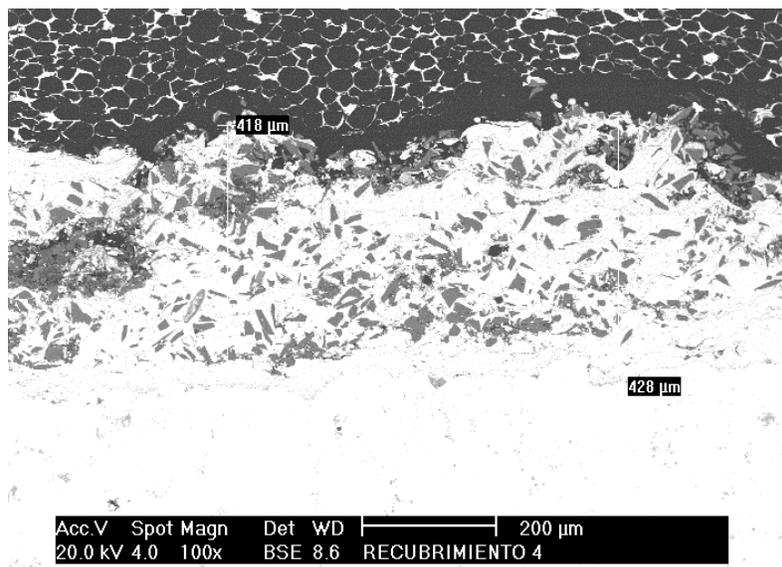


Fig. 3.5. Recubrimiento 30[s]-20 a 100X.

La imagen 3.5 muestra un recubrimiento del orden de 428 μ m de espesor, con un aporte alto de Carburo de Silicio cuya distribución no es uniforme, presentando algunas zonas de partículas de Carburo de Silicio concentrado y con porosidades en dichas zonas, lo cual, pudiera afectar su adherencia y resistencia a la corrosión.

Los resultados del coeficiente de desgaste de las anteriores probetas se muestran en la Figura 3.6.

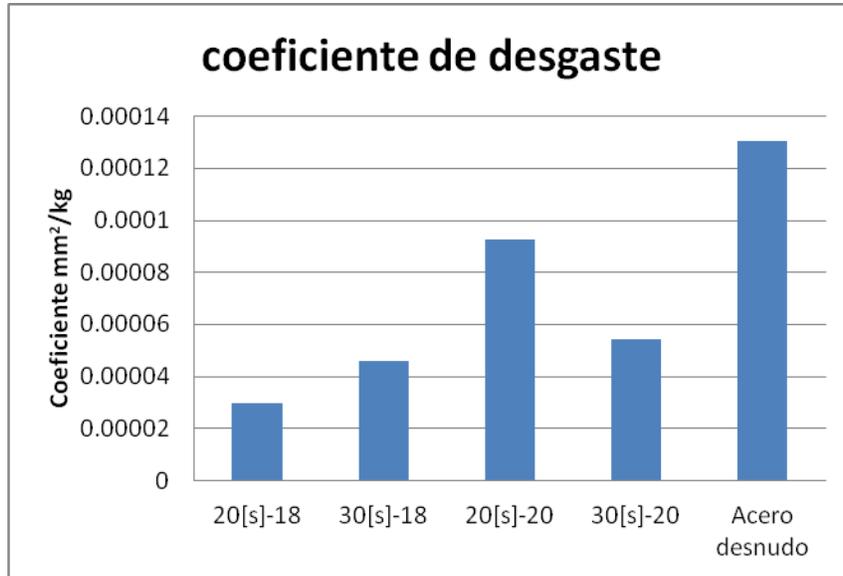


Fig. 3.6. Coeficiente de desgaste.

Se puede observar que existe una relación entre el coeficiente de desgaste y el contenido de carburos del recubrimiento, ya que, el recubrimiento 20[s]-18 obtiene los mejores resultados con un coeficiente de desgaste de $2.959\text{E}-05[\text{mm}^2/\text{kg}]$ y un espesor de $100[\mu\text{m}]$ lo cual indica que en los recubrimientos 20[s]-20, 30[s]-18 y 30[s]-20 a pesar de tener espesores de 197, 350 y 428 $[\mu\text{m}]$ respectivamente, los carburos no uniformemente distribuidos entre las gotas aplanadas posiblemente disminuyen la cohesión del recubrimiento suministrando partículas abrasivas, lo cual se observa en las imágenes obtenidas mediante SEM que se aprecian en la Figura 3.2.

El análisis químico de las partículas presentes en el recubrimiento, confirma la presencia de Carburo de Silicio dentro del recubrimiento. La Figura 3.7 muestra el espectro obtenido por EDS del análisis de los elementos que componen dichas partículas. Se observa la presencia de Zn atribuido al recubrimiento que rodea las partículas, así como C y Si asociado al Carburo de Silicio.

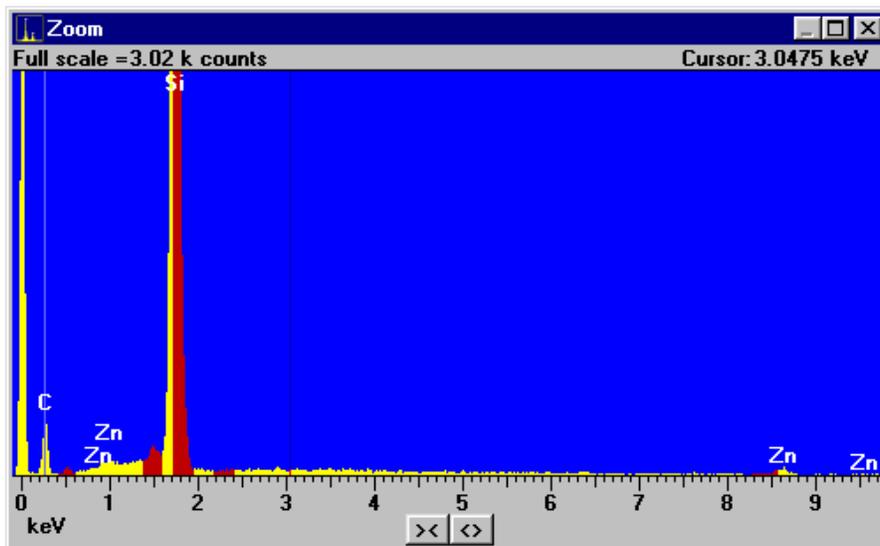


Figura 3. 7 Química elemental por EDS de las probetas proyectadas, se evidencia la presencia de SiC.

También se analizó el recubrimiento realizando un mapeo químico por EDS, (ver Fig. 3.8) en donde se observa la presencia de Zn y Al, provenientes de la aleación 85Zn15Al proyectada con la pistola de alambre, además de la presencia de Si proveniente de las partículas de SiC y de Fe proveniente del sustrato de acero recubierto.

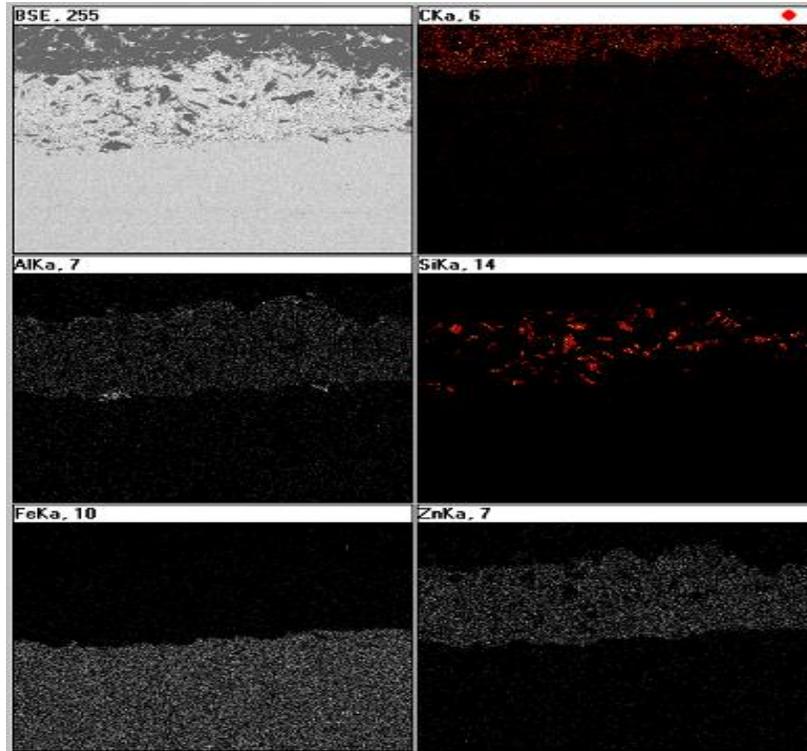


Fig. 3.8. Mapeo químico por EDS de las piezas proyectadas.

Los resultados de EIS se muestran en las gráficas de Nyquist y Bode que se presentan a continuación de la Figura 3.9 a 3.11.

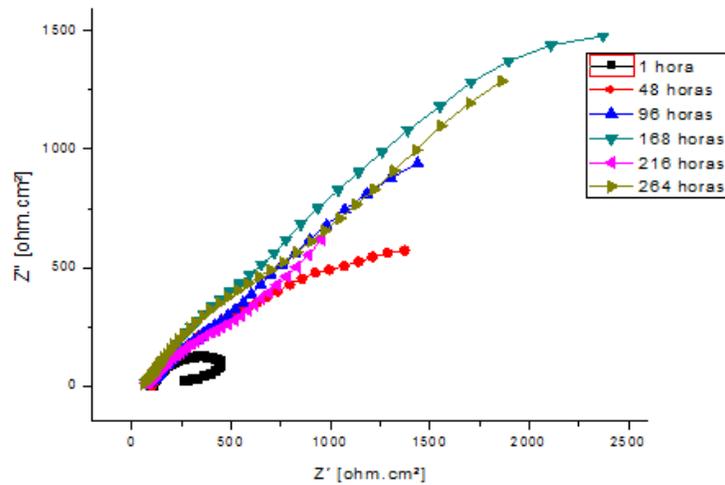


Fig. 3.9. Gráfica de Nyquist; Recubrimiento 30[s]-18.

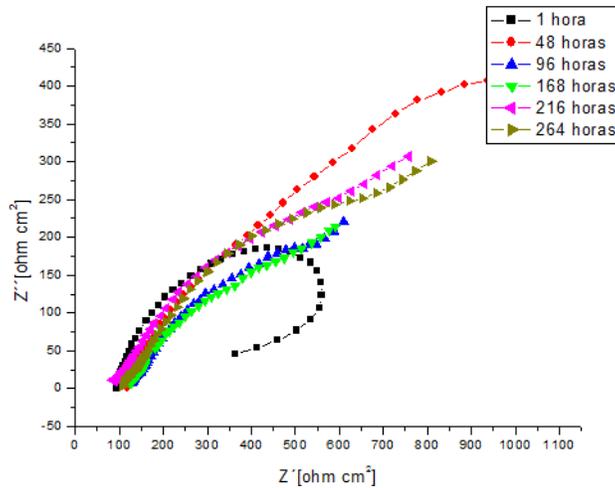


Fig. 3.10. Gráfica de Nyquist ; Recubrimiento 30[s]-20.

En cuanto al comportamiento en los ensayos electroquímicos de corrosión, las mejores resistencias a la corrosión de los recubrimientos fueron las obtenidas con la condición de válvula en la posición 18 y proyectado durante 30 segundos para un tiempo final de 264 horas de prueba con una resistencia global de $\approx 121 \text{ ohm cm}^2$ que las presentadas por la condición de deposición de 30[s]-20 con una $|Z|$ de $\approx 62 \text{ ohm cm}^2$ (Fig. 3.11b) para los mismos tiempos de exposición. Más aún, la condición de 30[s]-18 (Fig. 3.11a) presentó un aumento de resistencia del recubrimiento, en función del tiempo de ensayo, lo que indica un mayor grado de protección a mayores tiempos de exposición.

Las resistencias finales del sistema (bajas frecuencias) son ligeramente más altas en la primera condición (30[s]-18) lo que indica que, de alguna manera, las bajas resistencias del recubrimiento inducen corrosión en el sustrato lo que sella o bloquea momentáneamente los defectos de la película. Sin embargo, como se puede apreciar en la Fig. 3.11b), esta resistencia final decae en función del tiempo de inmersión (216 h), lo que refleja que los óxidos generados en esos defectos no ofrecen protección duradera del sustrato a mayores tiempos de exposición; en otras palabras, la tendencia de la segunda condición es a disminuir los valores de resistencia de los recubrimientos y los valores de resistencia totales. Esta situación no se refleja en la condición primera (30[s]-18), ya que la resistencia final se mantiene constante aún a 264 horas de ensayo. Esta condición se ve reflejada en los diagramas de Nyquist en donde se aprecia claramente que el primer sistema mostró en todo momento resistencias de proceso más altas que la segunda condición. Esta segunda tiende a cerrar o formar un semicírculo a bajas frecuencias, lo que significa que la señal es capaz de registrar más claramente los procesos de óxido-reducción del sustrato metálico. Esta situación no pasa en la primera condición, lo que corrobora un efecto más protector.

La heterogeneidad (defectos) del recubrimiento obtenida por la segunda condición puede estar influida por el exceso (saturación) de partículas de SiC como se ha mostrado con anterioridad, ya que posiblemente pudo haberse obtenido una pobre unión de las gotas de metal fundido al enfriarse y aplanarse contra el sustrato metálico.

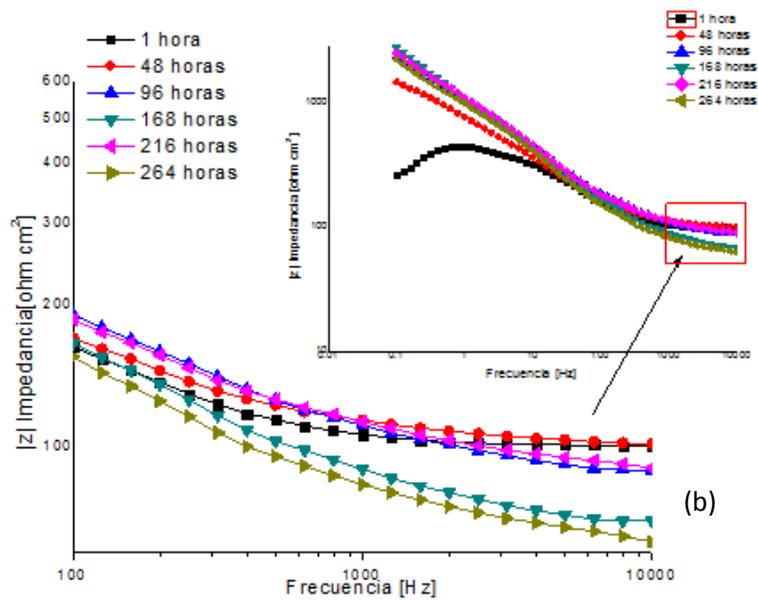
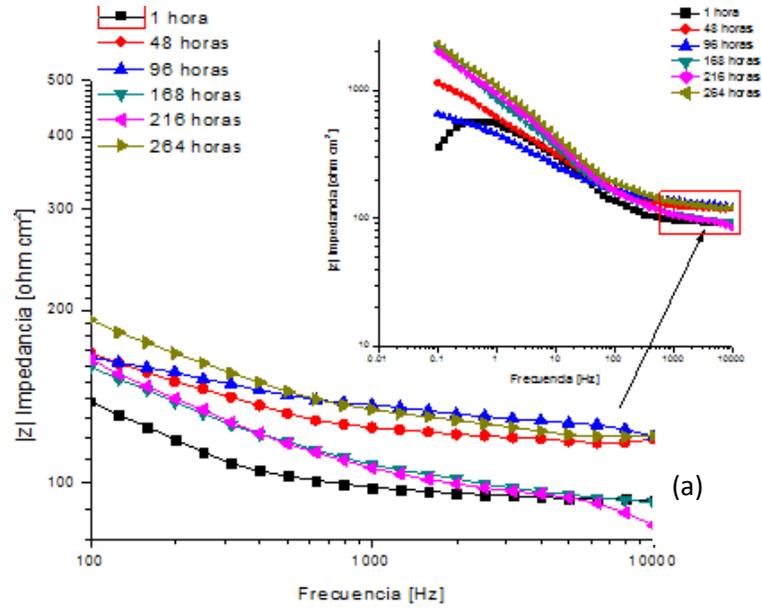


Fig. 3.11. Módulo de impedancia [ohm-cm²] vs frecuencia [Hz] en función del tiempo de inmersión del recubrimiento; (a) Recubrimiento 30[s]-18; b) Recubrimiento 30[s]-20.

3.2. NIQUELADO QUÍMICO.

3.2.1. Composición química.

La composición química de las probetas de fundición nodular se muestra en la Tabla 3.2

Tabla 3.2. Composición en % en peso de la fundición nodular.

| Elemento | %C | %Si | %Mn | %P | %S | %Cr | %Mo | %Ni | %Al |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| \bar{x} | 3.457 | 2.358 | 0.408 | 0.023 | 0.015 | 0.155 | 0.050 | 0.039 | 0.010 |
| Elemento | %Co | %Cu | %Nb | %Ti | %V | %Pb | %Mg | %Fe | |
| \bar{x} | 0.008 | 0.192 | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.002 | 0.040 | 93.2 | |

3.2.2. Microestructura.

Se observó como se aprecia en la Fig. 3.12 una matriz mayoritariamente perlítica con presencia de eutéctico de ledeburita transformada (perlita y cementita) debido probablemente a la alta velocidad de enfriamiento empleada.

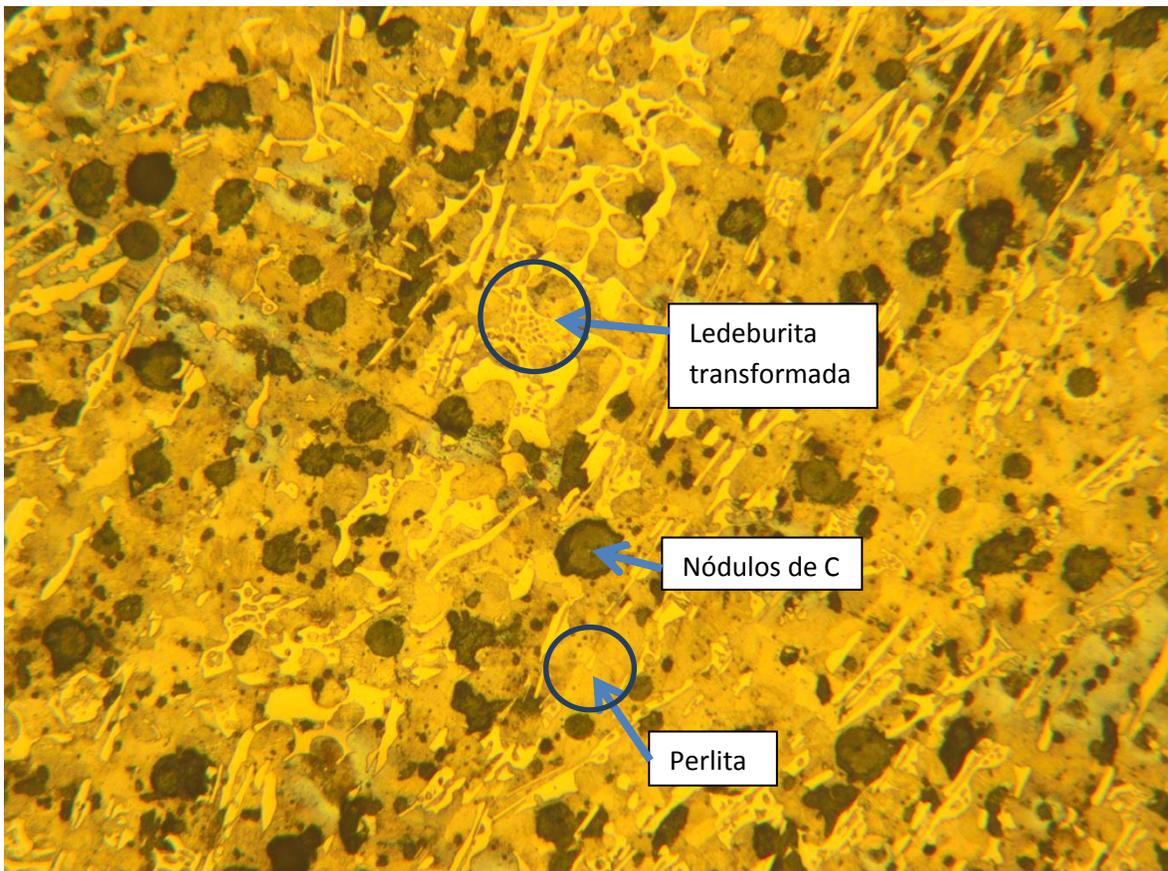


Figura 3.12. Microestructura de fundición nodular inicial, que muestra la presencia de una matriz perlítica con algunas zonas de ledeburita transformada MO. (200X).

Se observó, de acuerdo a las cartas patrón de la American Foundry Society (AFS), Ver Figura 3.13 [38], que el carbono adoptó una forma esferoidal cercana al 100%, el tamaño de los nódulos estaba entre 10 y 15 μm , ver Figura 3.14, la densidad de nódulos se estimó alrededor de 300 nódulos/ mm^2 .

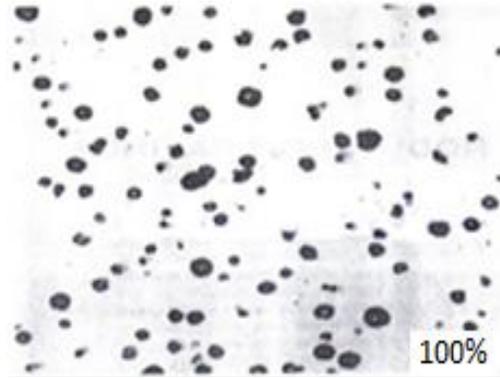


Figura 3.13. Patrón de nodularidad AFS.

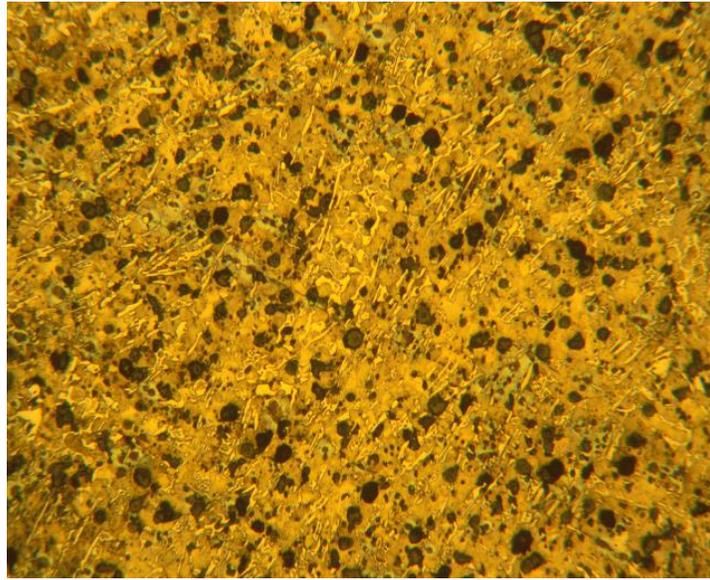


Figura 3.14. Imagen de microscopía óptica del hierro nodular a 100X.

Con la finalidad de corroborar la correcta deposición de los recubrimientos Ni-P, y Ni-P-WC, se realizó un estudio por medio de EDS. Los resultados se muestran en las Fig. 3.15-3.18.

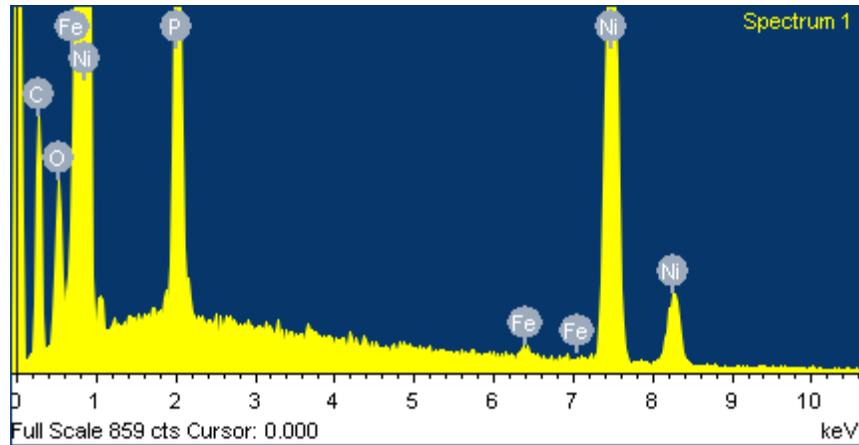


Fig. 3.15. EDS probeta Ni-P 5h muestra la presencia de Ni, P y C, primordialmente.

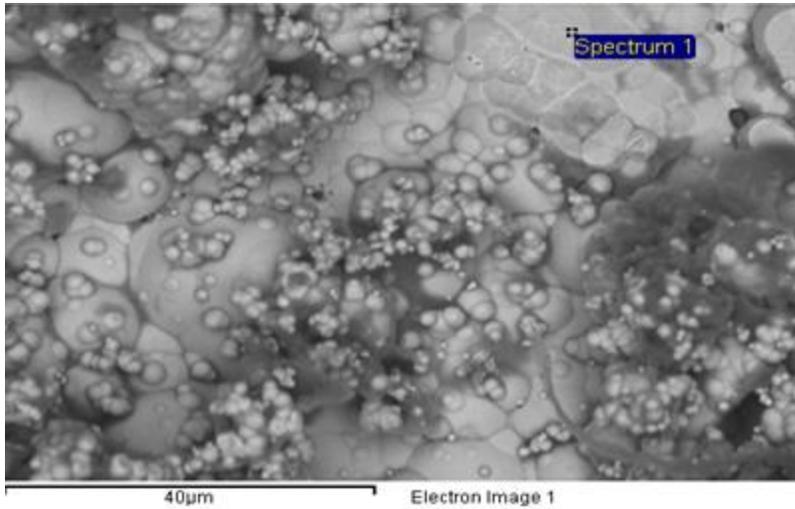


Fig. 3.16. SEM electrones secundarios 1400X. Apariencia del recubrimiento Ni-P 5h vista superior

Tabla 3.3. Composición en % en peso y atómico del recubrimiento Ni-P 5h.

| Elemento | %C | %O | %P | %Fe | %Ni | Total |
|-----------|-------|------|------|------|-------|-------|
| % peso | 20.94 | 4.96 | 7.98 | 0.47 | 65.85 | 100 |
| % atómico | 50.85 | 8.68 | 7.51 | 0.25 | 32.71 | 100 |

De los resultados del estudio por EDS se hace evidente que se obtuvo una deposición aceptable, por la vía del níquelado químico, del níquel y fósforo característicos del proceso. El porcentaje de fósforo indica que el recubrimiento es, muy probablemente cristalino.

A continuación se presentan los resultados del sistema Ni-P-WC para 5 horas.

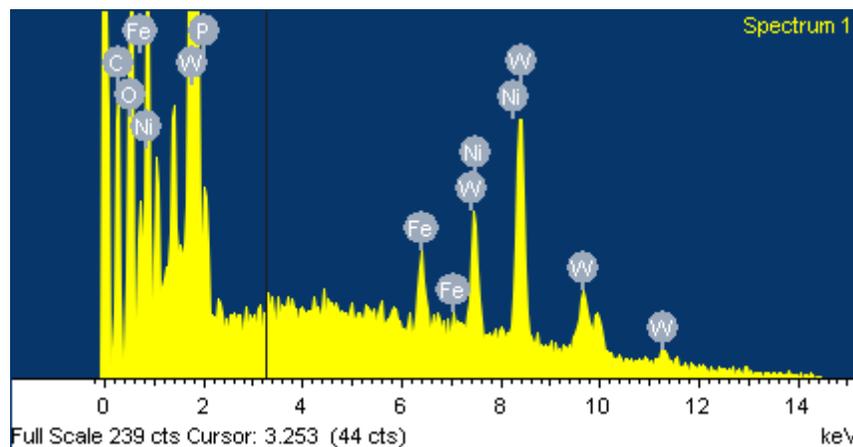


Fig. 3.17. EDS probeta Ni-P-WC 5h muestra la presencia de Ni,P,W,C y Fe, principalmente

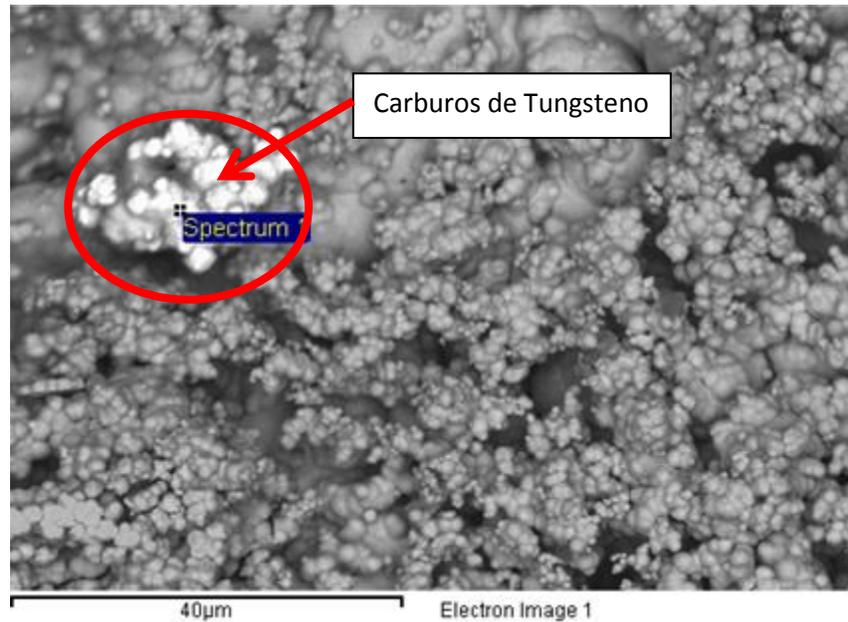


Fig. 3.18. SEM electrones retrodispersados 1400X. Ni-P-WC 5h vista superior.

Tabla 3.4. Composición en % en peso y atómico del recubrimiento Ni-P-WC 5h en la zona más clara.

| Elemento | %C | %O | %P | %Fe | %Ni | W | Total |
|-----------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| % peso | 11.45 | 15.47 | 1.02 | 2.56 | 8.41 | 61.09 | 100 |
| % atómico | 38.53 | 39.06 | 1.34 | 1.85 | 5.79 | 13.43 | 100 |

De los resultados del estudio por EDS del recubrimiento Ni-P-WC 5h se puede observar en la Figura 3.18 que el recubrimiento se distribuyó heterogéneamente ya que es posible evidenciar zonas con menor cantidad de material mediante la vía de niquelado químico. El tamaño de partícula que se puede observar es menor a las 8 micras de longitud. El acomodo de todas estas partículas da la impresión de haber formado “racimos (clusters)” unos sobre otros. Si se observa a detalle la micrografía, se apreciará que por debajo de estos “racimos” se puede apreciar que hay más material depositado dando una sensación de profundidad variable de deposición. Este tipo de formación y acomodo de las partículas es característica de este tipo de proceso.

Para evidenciar la morfología de los recubrimientos depositados a 5 horas se observó, en sección transversal, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (electrones secundarios), obteniéndose las siguientes imágenes:

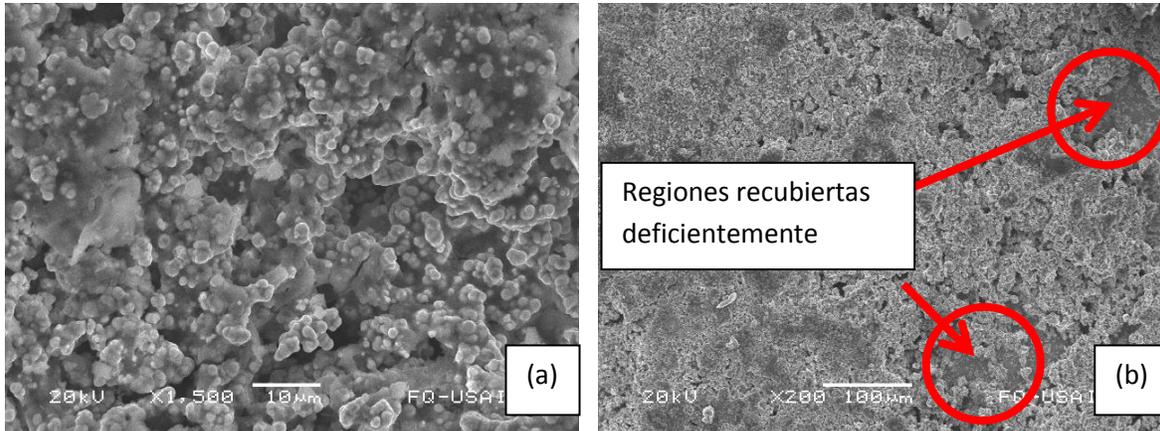


Fig. 3.19. Imagen de microscopía electrónica de barrido de recubrimientos Ni-P-WC 5h (a) SEM electrones secundarios 1500X (b) 200X.

Se puede observar que existe una deposición regular del recubrimiento Ni-P con el sustrato con un tiempo de 5h de proceso, sin embargo, hay pequeñas regiones pobremente recubiertas que pueden contribuir a disminuir su desempeño en condiciones de desgaste y corrosión.

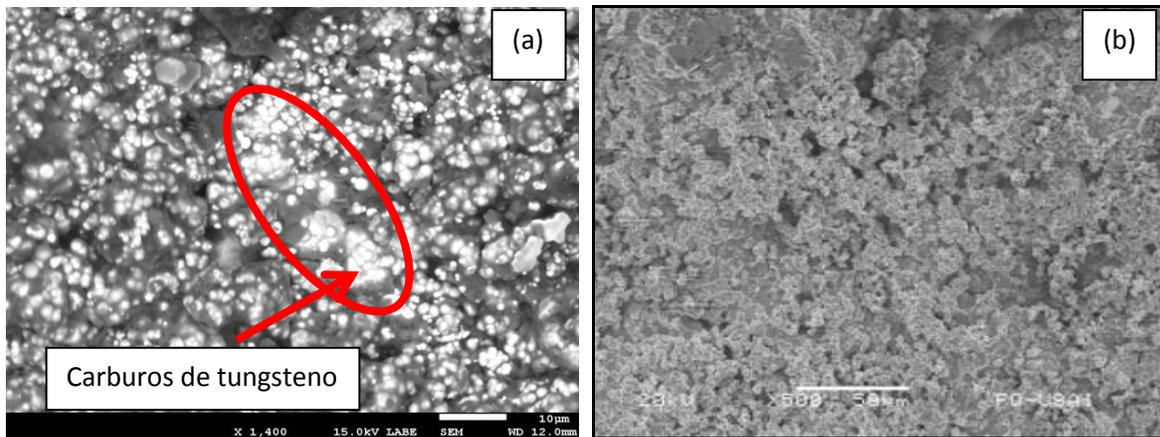
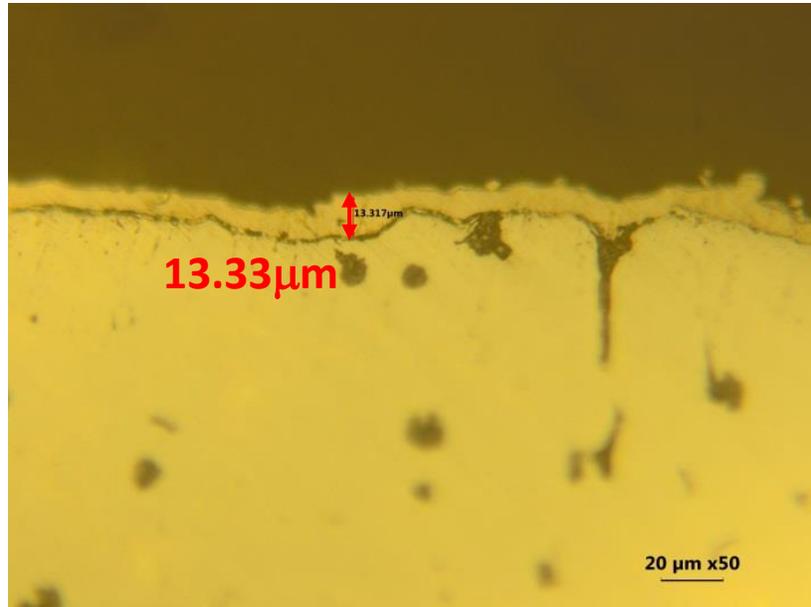


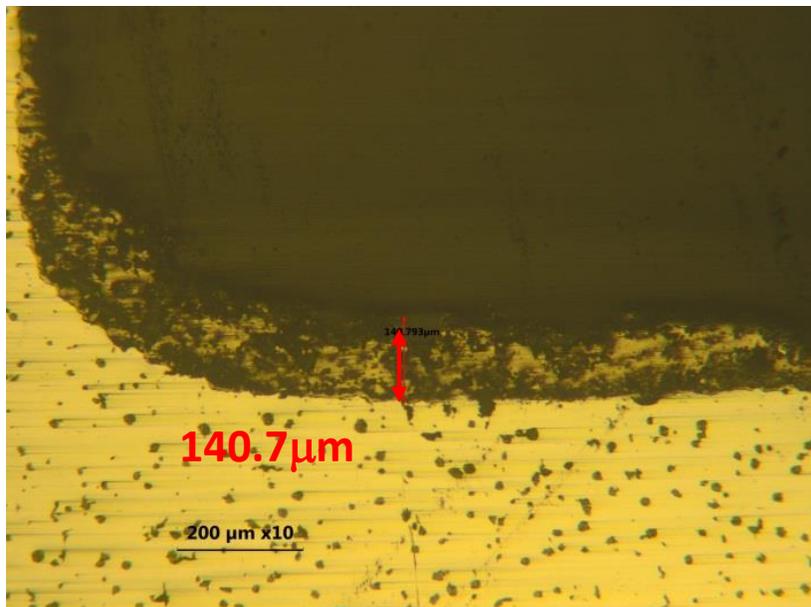
Fig. 3.20. Imagen de microscopía electrónica de barrido de recubrimientos químicos compuestos Ni-P-WC 5h (a) SEM electrones retrodispersados 1400X (b) electrones secundarios 500X.

Por otro lado, se puede observar que existe una buena deposición y homogeneidad del recubrimiento Ni-P-WC con el sustrato, para un tiempo de 5h de proceso. La morfología en que se agrupan los carburos de tungsteno, como ya se mencionó, es tipo “racimo”, del orden de $8\mu\text{m}$ de diámetro.

Con la finalidad de apreciar el espesor de la capa de los recubrimientos de Ni-P y Ni-P-WC, se realizó un corte transversal a las probetas cuyas imágenes se muestran en la Fig. 3.21



(a)



(b)

Fig. 3.21. Microscopía óptica de la sección transversal (a)Ni-P 5h, (b)Ni-P-WC 5h,

Como se puede ver en la Fig. 3.21, el proceso de niquelado químico da la oportunidad de obtener recubrimientos de espesores uniformes en relación al contorno de las piezas base. En el caso del Ni-P a 5 horas, se obtuvo un espesor de $13.3\mu\text{m}$ mientras que en el caso de Ni-P-WC, se obtuvo un espesor nominal de $140.7\mu\text{m}$.

Los resultados de la microdureza de las muestras anteriores se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de ensayo de microdureza para el recubrimiento.

| Mediciones | Nodular | Ni-P 5h | Ni-P-WC 5h |
|------------|---------|---------|------------|
| Dureza HV | 390.25 | 502.55 | 958.3 |

En relación a los resultados mostrados en la Tabla anterior, es importante hacer notar que se logró un aumento en la microdureza del 128% para el Ni-P y del 245% para el Ni-P-WC.

Los resultados del coeficiente de desgaste se muestran a continuación Figura 3.22.

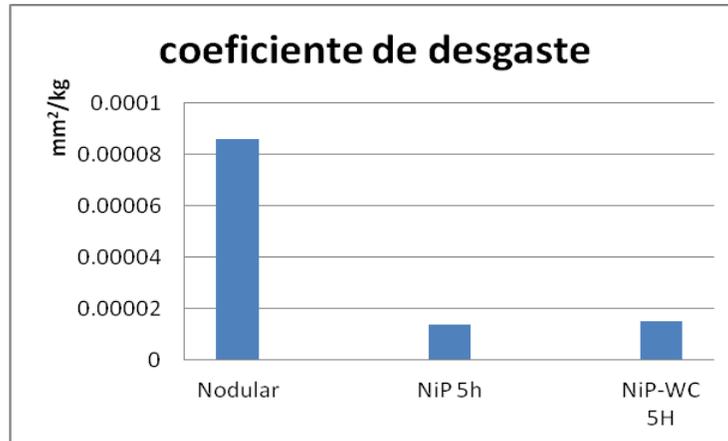


Fig. 3.22. Coeficiente de desgaste.

Se puede observar que los dos recubrimientos muestran resultados favorables muy similares en cuanto a reducir el desgaste de la fundición nodular; el recubrimiento Ni-P obtiene ligeramente los mejores resultados con un coeficiente de desgaste de 1.4×10^{-5} [mm²/kg]. Lo anterior puede deberse a que la capa del recubrimiento es más homogénea, lo cual podría indicar que el recubrimiento compuesto con WC, que a pesar de tener espesores de hasta 140[μm] y durezas de hasta 958HV, los carburos de tungsteno no están muy bien adheridos al recubrimiento y pueden propiciar un mecanismo de desgaste de 2 y hasta 3 cuerpos por el posible suministro de partículas abrasivas más grandes, contribuyendo a una mayor pérdida de masa del recubrimiento, pero será necesario y conveniente realizar más pruebas para corroborar esta idea-

Por otro lado, los resultados obtenidos con EIS se presentan en la Figura 3.23 a 3.26, en los que se corroboran que las mejores resistencias de recubrimiento fueron obtenidas con el recubrimiento Ni-P durante 5h para un tiempo de 168 horas de prueba. Lo anterior se debe a que las resistencias del recubrimiento, en función del tiempo de inmersión en Na₂SO₄ (altas frecuencias), fueron más elevadas ($\approx 66 \text{ ohm cm}^2$, Fig. 3.14) que las presentadas por la condición de Ni-P+WC durante 5h ($\approx 45 \text{ ohm cm}^2$, Fig. 3.15) para los mismos tiempos de exposición. Sin embargo, la condición de Ni-P durante 5h (Fig. 3.14) presenta un aumento en la resistencia del recubrimiento en función del tiempo de ensayo hasta las 168 horas, lo que indica una posible formación de óxidos protectores que bloquean la degradación del recubrimiento en comparación con el recubrimiento compuesto por Ni-P-WC durante 5h que presenta, en todo momento, la tendencia a disminuir la resistencia; esto demuestra una rápida degradación del recubrimiento. Las resistencias finales del sistema (bajas frecuencias) son más altas en la segunda condición (Ni-P-WC durante 5h) para un tiempo inicial de prueba de 1 hora; sin embargo esta resistencia decae bruscamente, lo que confirma de alguna manera una más baja resistencia del recubrimiento. Esta situación no se observa en la primera condición, ya que la tendencia del sistema es a incrementar las propiedades protectoras

del sistema en función del tiempo. Pudieran tener también un papel en todo ello, las microceldas galvánicas que se pueden formar con mayor facilidad debido a la presencia del WC.

De igual forma, los diagramas de Nyquist muestran que la primera condición obtiene mayores resistencias de proceso que las obtenidas por la segunda, aunque por la forma de las curvas, la segunda condición tiene una pendiente más elevada, lo que indica que para este tiempo de medición el desempeño electroquímico total no es tan inferior como lo indicarían los valores absolutos de módulo de impedancia $|Z|$, Fig. 3.26, es decir, la respuesta electroquímica debe estar analizada tomando en cuenta los dos tipos de diagramas, ya que presentan información complementaria.

En resumen, estas dos condiciones electroquímicamente no son muy diferentes.

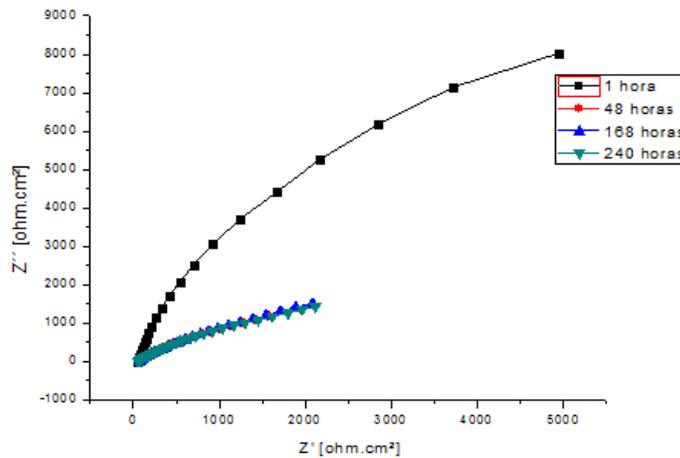


Fig. 3.23. Gráfica de Nyquist ; Recubrimiento Ni-P 5h.

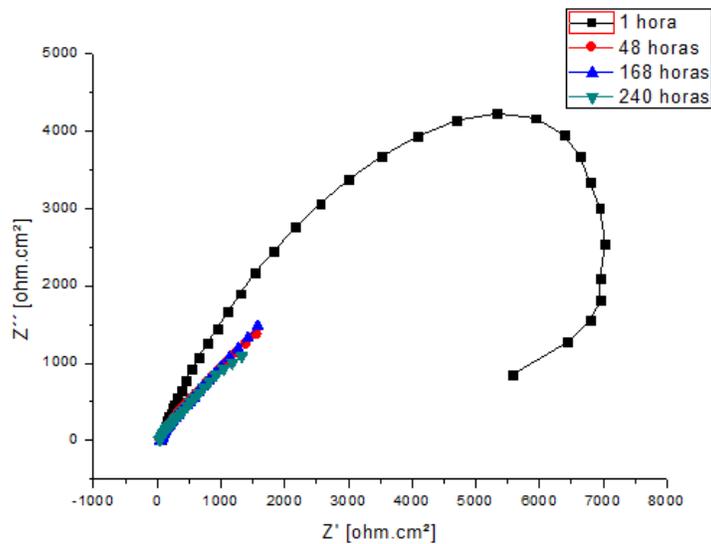


Fig. 3.24. Gráfica de Nyquist ; Recubrimiento Ni-P-WC 5h.

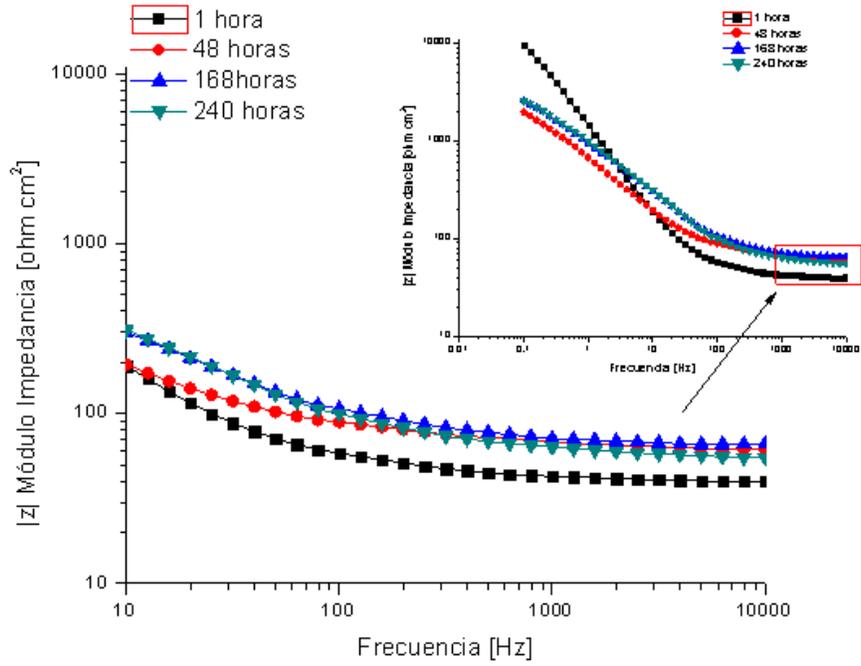


Figura 3.25. EIS Recubrimiento Ni-P 5h.

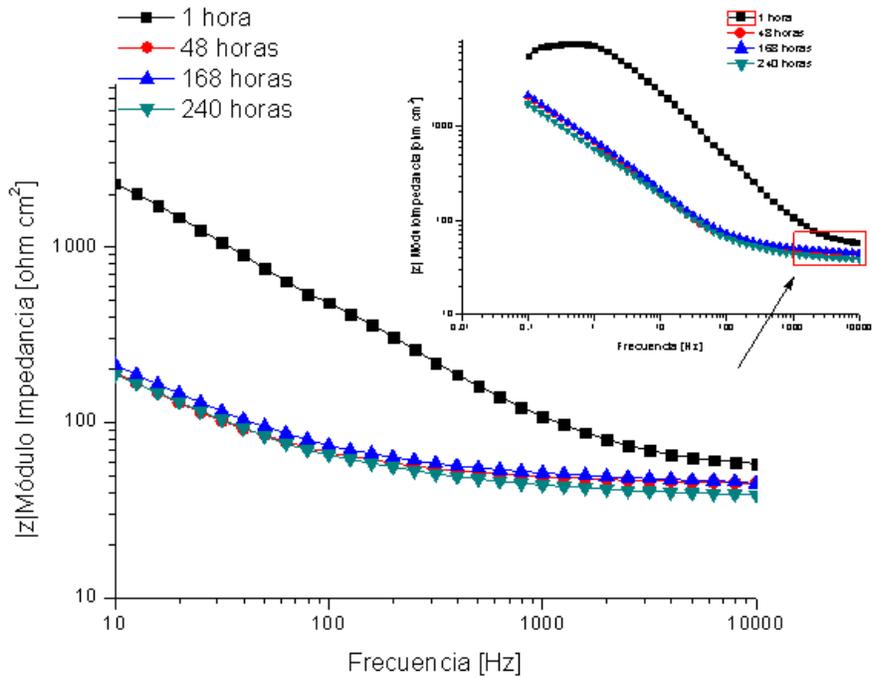


Figura 3.26. EIS Recubrimiento Ni-P-WC 5h.

3.3. SOL-GEL

Los resultados obtenidos con EIS se presentan en la Figura 3.27 y 3.28, en los que se aprecia que el recubrimiento tiene buena resistencia para un tiempo inicial de 1 hora de prueba, inclusive su desempeño es mucho mejor que en los casos anteriores. Lo anterior se debe a que las resistencias del recubrimiento, en función del tiempo de inmersión en Na_2SO_4 (altas frecuencias), fueron elevadas a 1 hora de ensayo ($\approx 200 \text{ ohm cm}^2$). Sin embargo, la resistencia del recubrimiento decae en función del tiempo de inmersión debido a una rápida degradación del recubrimiento para un tiempo de prueba de 48 horas ($\approx 62 \text{ ohm cm}^2$). Este tipo de recubrimientos suelen generar porosidades que permiten que la permeabilidad del electrolito hacia el sustrato sea elevada, generando con ello la formación rápida de óxidos. Cuando estos óxidos son gruesos proporcionan momentáneamente protección al sustrato como se demuestra en la medida para un tiempo de prueba de 120 horas, en la que se observa un incremento en la resistencia del recubrimiento de $\approx 71 \text{ ohm cm}^2$. Para un tiempo final de prueba de 168 horas se obtuvo un valor de resistencia de recubrimiento de $\approx 78 \text{ ohm cm}^2$. La resistencia final del sistema (bajas frecuencias) para un tiempo final de prueba de 168 horas fue de $\approx 610 \text{ ohm cm}^2$, lo que confirma el bajo desempeño del sistema para las condiciones planteadas a largos tiempos de exposición, por lo que es necesario mejorar la resistencia a la corrosión en función del tiempo de exposición.

Los resultados de EIS se muestran en las gráficas de Nyquist y Bode que se presentan a continuación.

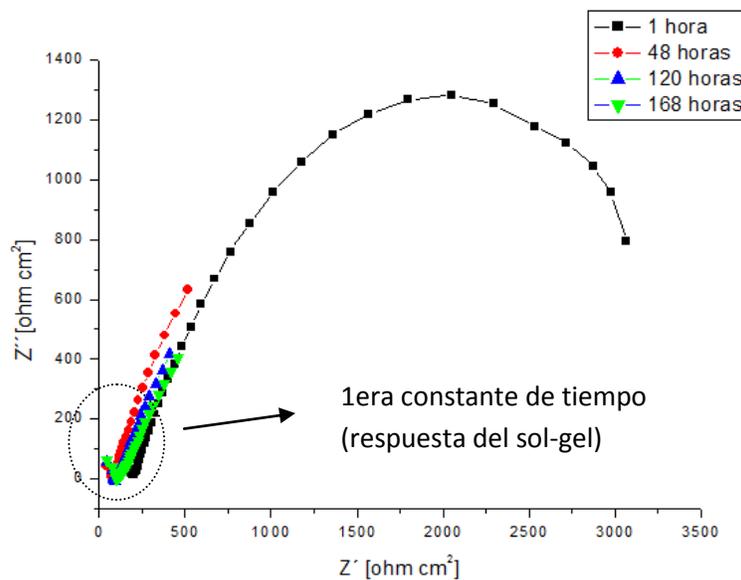


Figura 3.27. Gráfica de Nyquist de 3 aminopropiltrióxido de silano + Sol Gel híbrido.

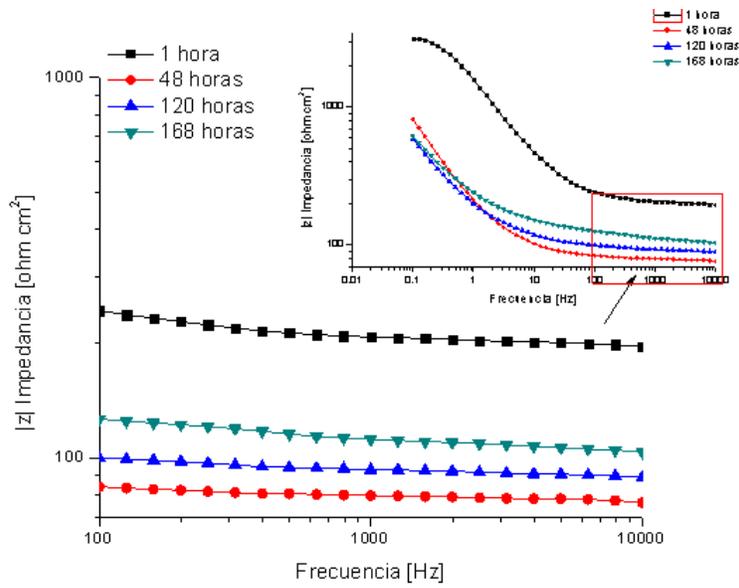


Figura 3.28. EIS Recubrimiento 3 aminopropiltriétoxilano + Sol Gel híbrido.

Los diagramas de Nyquist corroboran el bajo desempeño de este tipo de recubrimientos a largos periodos de exposición, ya que la primera constante de tiempo asociada a las propiedades dieléctricas del recubrimiento, se evidencia con un primer semicírculo muy pequeño como se muestra en la Figura 3.27.

Por otro lado, los resultados de adherencia y espesor promedio de este tipo de recubrimiento se muestran en la Tabla 3.3. Para comprobar el área efectiva de desprendimiento después del ensayo de adherencia, las probetas que tenían el recubrimiento se sumergieron en HCl para atacar el metal desnudo y así medir con precisión la superficie de la huella desprendida. Los resultados muestran que el desprendimiento del recubrimiento fue muy poca ya que no se observó la existencia de un ataque químico sobre el sustrato, como lo muestra la Fig. 3.29. Es decir, la fuerza de adherencia fue buena.



Figura 3.29. Probetas de fundición nodular atacadas con HCl que evidencia el área desprendida en la prueba de pull off.

Tabla 3.3. Resultados de ensayo de Adherencia para el recubrimiento.

| | |
|-------------------------------|--------------|
| Esfuerzo de adherencia | ≈3MPa |
| Espesor promedio | 40 μm |

COMPARATIVO GENERAL

De la Fig. 3.30 se puede decir que, de los recubrimientos generados por las tres técnicas empleadas, se aprecia que el recubrimiento por Sol Gel tiene la resistencia más elevada para un tiempo inicial de 1 hora de prueba. Lo anterior se debe a que las resistencias del recubrimiento, en función del tiempo de inmersión en Na_2SO_4 (altas frecuencias), fueron de $\approx 200 \text{ ohm cm}^2$, seguida por el recubrimiento generado por Proyección Térmica $\approx 94 \text{ ohm cm}^2$ y por último el recubrimiento generado por Niquelado Químico $\approx 40 \text{ ohm cm}^2$. Respecto a la resistencia final del sistema (bajas frecuencias) para el mismo tiempo de prueba, se observa que los recubrimientos generados por Niquelado Químico y Sol Gel obtienen los mejores resultados con $\approx 9400 \text{ ohm cm}^2$ y $\approx 8000 \text{ ohm cm}^2$ respectivamente, ya que los recubrimientos generados por la técnica de Proyección Térmica obtienen solamente una resistencia de $\approx 300 \text{ ohm cm}^2$. Lo anterior muestra que, aunque el recubrimiento por Niquelado Químico inicialmente posee una baja resistencia, del orden de 1/5 de la resistencia observada para el recubrimiento por Sol Gel; la resistencia global de este primer sistema es mejor, posiblemente debido a la poca porosidad de la capa lograda, lo que requerirá también ensayos adicionales para comprobar este planteamiento en un futuro trabajo.

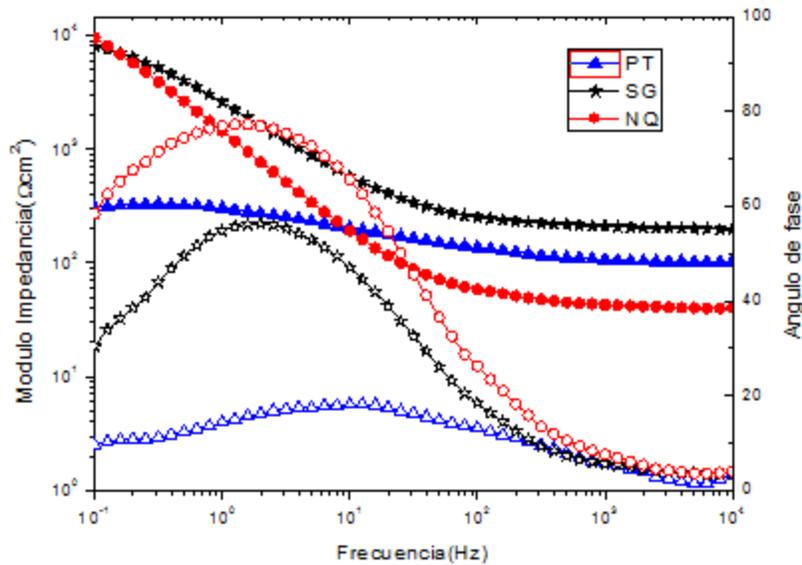


Figura 3.30. EIS. Diagrama de Bode para las 3 técnicas de recubrimiento a 1 hora de prueba.

De la Fig. 3.31 se puede decir que, de los recubrimientos generados por las tres técnicas empleadas, se aprecia que el recubrimiento por Proyección Térmica tiene la resistencia más elevada para un tiempo de 48 horas de prueba. Lo anterior se debe a que las resistencias del recubrimiento, en función del tiempo de inmersión en Na_2SO_4 (altas frecuencias), fueron de $\approx 94 \text{ ohm cm}^2$, seguida por el recubrimiento generado por Sol Gel $\approx 62 \text{ ohm cm}^2$ y por último el recubrimiento generado por Niquelado Químico $\approx 45 \text{ ohm cm}^2$. Respecto a la resistencia final del sistema (bajas frecuencias) para un tiempo final de prueba de 48 horas, se observa que el recubrimiento generado por Niquelado Químico mantiene mejores resultados con $\approx 2071 \text{ ohm cm}^2$. Lo anterior muestra que, aunque el recubrimiento por Niquelado Químico transcurridas 48 horas posee la más baja resistencia, la resistencia global del sistema continúa siendo superior al resto de los recubrimientos posiblemente debido a los productos de corrosión generados que sellan y bloquean el paso del electrolito.

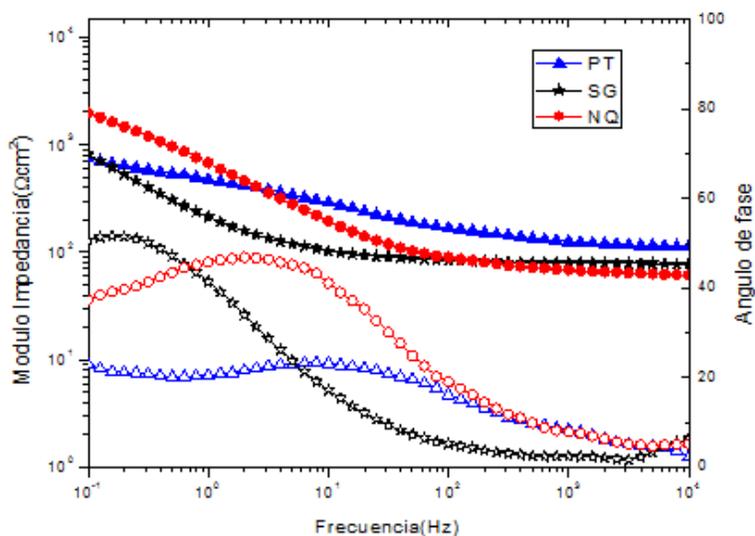


Figura 3.31. EIS. Diagrama de Bode para las 3 técnicas de recubrimiento a 48 horas de prueba.

De la Fig. 3.32 se puede decir que, de los recubrimientos generados por las tres técnicas empleadas, se aprecia que el recubrimiento por Sol Gel tiene la resistencia más elevada para un tiempo de 168 horas de prueba. Lo anterior se debe a que las resistencias del recubrimiento, en función del tiempo de inmersión en Na₂SO₄ (altas frecuencias), fueron de ≈100 ohm cm², seguida por el recubrimiento generado por Proyección Térmica ≈80 ohm cm² y por último el recubrimiento generado por Niquelado Químico ≈60 ohm cm². Respecto a la resistencia final del sistema (bajas frecuencias) para un tiempo final de prueba de 168 horas, se observa que el recubrimiento generado por Niquelado Químico mantiene mejores resultados con ≈2200 ohm cm². Lo anterior muestra que, aunque el recubrimiento por Niquelado Químico transcurridas 168 horas posee la más baja resistencia, la resistencia global del sistema para tiempos largos de exposición sigue siendo superior al resto de los recubrimientos; lo cual es un indicativo posiblemente de la protección duradera que ofrece el recubrimiento y los productos de corrosión generados a pesar de la permeabilidad de la capa.

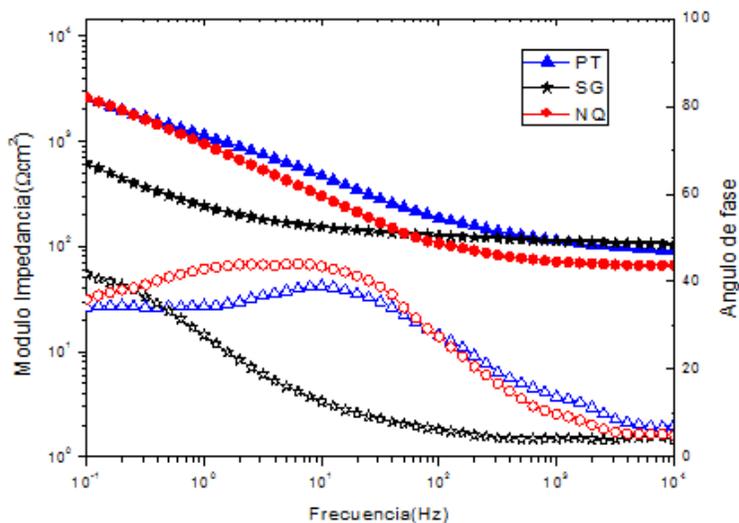


Figura 3.32. EIS. Diagrama de Bode para las 3 técnicas de recubrimiento a 168 horas de prueba

CONCLUSIONES.

PROYECCIÓN TÉRMICA:

- La aplicación de un recubrimiento híbrido de 85Zn-15Al con contenido apropiado de partículas de SiC puede aumentar notablemente la resistencia a la corrosión del acero AISI 1004 haciendo factible su aplicación en ambientes de agresividad similar al planteado en esta investigación.
- El desempeño del recubrimiento generado, ofrece ventajas para aplicaciones anti-desgaste, pues respecto al acero sin recubrir, se logró disminuir sustancialmente el coeficiente de desgaste.

NIQUELADO QUÍMICO:

- La aplicación de un recubrimiento híbrido de Ni-P aumentó notablemente la resistencia a la corrosión del hierro nodular estudiado, aún con la adición de partículas de WC, lo cual podría indicar las buenas propiedades protectoras de estos sistemas, que incluso, cuando el recubrimiento aplicado no es completamente denso, se comporta aceptablemente con el paso del tiempo por las capacidades de sus óxidos protectores.
- El desempeño de los recubrimientos generados, ofrecen ventajas para aplicaciones anti-desgaste, sin embargo, en este caso, las partículas abrasivas de WC que se desprenden del recubrimiento no ayudan a mejorar su desempeño y tienden a acelerar el desgaste. En todo caso, será necesario buscar mecanismos para mejorar la adherencia de las partículas de WC en el recubrimiento.

SOL GEL:

- La aplicación de un recubrimiento híbrido de TPOZ-Hidrotalcita y GPTMS-Ludox® aumenta notablemente la resistencia a la corrosión del hierro nodular utilizado, sin embargo, es evidente que las propiedades protectoras del recubrimiento planteado son muy buenas inicialmente, pero la tendencia, con el paso del tiempo, es un comportamiento semipermeable que posiblemente sea ocasionado por pequeñas grietas y microporosidades. Aunque habrá que notar que tanto el desempeño del recubrimiento como el del sistema son muy estables y con comportamientos ante la corrosión muy promisorios.

Es importante hacer notar que las tres técnicas utilizadas, en mayor o en menor medida, proveen de recubrimientos capaces de contrarrestar los efectos de la corrosión y/o el desgaste; sin embargo, aún hay grandes esfuerzos por realizar para mejorar su desempeño, poniendo especial cuidado, para el caso de Niquelado Químico, en la factibilidad de incorporación de partículas cerámicas y, en dado caso, lograr una adecuada adherencia a la matriz del recubrimiento. Para el caso de la técnica de Sol Gel podrían estudiarse los parámetros de la técnica de deposición empleada, así como de otras técnicas conocidas que ayuden a generar mayores espesores de capa, así como minimizar la aparición de grietas y porosidades a largo plazo.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] F.C. Gómez, D.J. Alcaraz. Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia, España, 2004.
- [2] <http://imagineitor.info/posts/imagenes/21655/Corrosion.html> (consulta Diciembre 2014)
- [3] Rafael Medina García. Caracterización mecánica y electroquímica del acero inoxidable 316 tratado mediante implantación iónica, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis 2013.
- [4] Daniela Ruiz Delgado. Interpretación y correlación entre mediciones de ruido e impedancia electroquímica en recubrimientos híbridos sol gel en aleaciones de aluminio AA2024-T3, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis 2013.
- [5] <http://www.acienciasgalilei.com/qui/tablas/tabl-redox1.htm> (consulta Diciembre 2014)
- [6] http://www.pps.k12.or.us/district/depts/edmedia/videoteca/curso3/htmlb/SEC_83.HTM (consulta Diciembre 2014)
- [7] Joan Genescá Llongueras, JMF, RDR. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión Notas, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [8] X.Z. Yuan, C. Song, H.Wang, Jiujun Zhang. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications, Springer, Londres, 2010.
- [9] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_8.htm
- [10] <http://procesosgalvanicos.blogspot.com>
- [11] <http://maquitoblog.wordpress.com/2010/04/16/los-anodos-de-sacrificio/>
- [12] Engineering tribology, Volume 10. John Williams. Cambridge University Press, 2005.
- [13] http://metaline.de/wSpanisch/einsatzgebiete/allgemeiner_maschinenbau/K09.php
- [14] Principles and applications of tribology. Bharat Bhushan. Ed. John Wiley & Sons, 1999.
- [15] Engineering tribology, Volume 10. John Williams. Cambridge University Press, 2005.
- [16] Norma ASTM G99. Standard test method for wear testing with pin-on-disc apparatus.
- [17] Serope Kalpakjian and Steven Schmid. Manufacturing Engineering & Technology. 7th Edition. Pearson Education. 2002.
- [18] Alfonso José Vázquez Vaamonde, J. J. de Damborenea, Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2010.
- [19] Handbook of thermal spray technology, 1st. edition: Introduction to thermal spray processing, pag. 3-13. ASM International, Metals Park, OH. USA. 2004.
- [20] <http://www.misumi-techcentral.com/>
- [21] <http://www.directindustry.com/prod/sulzer-chemtech/combustion-wire-thermal-spray-guns-28889-903831.html>

[22] Raúl Gilberto Valdez Navarro, Marco Antonio Raygoza Olivares. Caracterización del Proceso de Proyección térmica por flama en aceros de bajo carbono, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis 2005.

[23] <http://www.progressivesurface.com/newsArticle.php?id=25>

[24] <http://tngph.com.mx/es/metalizado/>

[25] Lech Pawlowski. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Second Edition, John Wiley & Sons, 2008.

[26] <http://www.atotech.com/index.php?id=99&L=3>

[27] <http://www.polyrise.com/>

[28] <http://www.chemat.com/chemattechnology/Careers.aspx>

[29] V. Torres. Evaluación electroquímica de placas metálicas expuestas a corrosión atmosférica mediante la técnica de ruido electroquímico. Universidad Nacional Autónoma de México, 2001.

[30] F. Estupiñan, J. L. Trisancho, F. Almeraya. Transient analysis on electrochemical noise to stainless Steel that exhibiting pitting corrosion. Scientia et Technica, año XVII, N°46, 2010.

[31] U. Piratoba, A. Mariño, J.J. Olaya. Electrochemical impedance- Interpretation of typical diagrams with equivalent circuits. Redalyc, 2010.

[32] http://centrodeartigos.com/articulos-utiles/article_105929.html

[33] Norma ISO 14919:2001, Proyección térmica. Alambres, varillas y cordones para proyección por flama y arco.

[34] Norma ASTM G99, Método de prueba estándar para la prueba de desgaste con un Aparato de Pin-on-Disk.

[35] Norma E140 de ASTM Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness.

[36] F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, H. Díaz, A. Barba-Pingarrón. Obtención y caracterización de recubrimientos compuestos Ni-P-X (X=SiC y WC) vía química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2008.

[37] Norma ASTM D4541-09, Método de prueba estándar para resistencia al desprendimiento de recubrimientos mediante el uso probadores de adhesión portátiles.

[38] AFS 5-J, "Cast Iron, Quality Control, American Foundry Society", Committee, 2000.