

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA **DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

"CARACTERIZACIÓN DEL DESGASTE Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE ACERO INOXIDABLE PROYECTADO TÉRMICAMENTE".

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TITULO DE: INGENIERO MECÁNICO

PRESENTAN:

JOSÉ CASTILLO VALDÉS AARÓN TIZNADO URBINA.

DIRECTOR DE TESIS M.C. RAUL GILBERTO VALDEZ NAVARRO

CD. UNIVERSITARIA OCTUBRE 2015





Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la razón más simple, estar vivo.

A mi mamá Yolanda Urbina Garnica por haberme enseñado a trabajar y que es lo que más importa en esta vida, eres la mejor maestra, y no bastan las palabras ni hojas para poder decirte lo mucho que te amo, eres el ultimo ángel que quedaba en el cielo.

A mi hermano Omar Iván por el apoyo que me brindaste, eres un gran hermano, a mi abuela Blanca por ser mi amiga nunca dejo de aprender de ti "La abuela", a mis otros hermanos; Iván Romaní y Roy Garnica por enseñarme lo que significa ser más que un amigo y la relación que existe entre el universo y la amistad, a José Estrada por las lecciones que de niños me dabas y que nunca olvidaré gracias por enseñarme a competir y por la lección de ajedrez "brodi", a Felipe Barrientos por enseñarme a jugar futbol soccer, por todos ustedes y por lo que aún falta por vivir.

A mi director de tesis Raúl Gilberto Valdez Navarro por darme la oportunidad de trabajar en esta investigación y por todo su tiempo brindado.

A José Castillo Valdés mi compañero de tesis por estar conmigo durante la carrera, aprendí mucho de ti, gracias por ser noble, y por ser paciente conmigo, estoy agradecido por haber encontrado además de un amigo un hermano.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, la Dra. Alba Covelo Villar y Dr. Arturo Barba Pingarrón por la paciencia, amabilidad y disposición en la realización de este trabajo.

Aarón Tiznado Urbina

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero dar gracias a mi familia por todo el apoyo que me han brindado en todos los sentidos ya que sin ellos no hubiera logrado lo que soy hasta ahora y lo que seguiré siendo por el resto de mi vida. Gracias a mi padre José Castillo Jiménez y a mi madre Isidra Valdés Rodríguez por sus consejos y por ser tan buenos padres conmigo y gracias a dios por dármelos como padres, estoy seguro que no hay nadie como ellos y algún día espero regresarles con esfuerzo y dedicación todo lo bueno que me han enseñado para que se sientan orgullosos de mí ya que mis logros también serán de ellos. Gracias a mi hermana Gabriela Castillo Valdés por ser un claro ejemplo de dedicación porque gracias a ella pude proponerme una meta que era titularme al igual que ella. Mi hermana es un gran ejemplo para mí y ahora sé que podemos enfrentar cualquier problema juntos y que los problemas podemos hacerlos a un lado para seguir siendo una familia unida. Gracias familia, los amo.

Quiero dar gracias a dios por darme esta hermosa vida y todo lo que me ha dado, familia, salud y amigos; además de ingresar a la mejor universidad de México, a la prestigiada Universidad Nacional Autónoma de México ya que hasta ahora he vivido ahí las mejores experiencias como estudiante y persona.

Quiero agradecer a mi asesor Raúl Gilberto Valdez Navarro por el gran interés que tuvo para que este tema fuera realidad y terminara con éxito, además de sus numerosos consejos como ingeniero.

Por último quiero agradecer a mi compañero de tesis Aarón Tiznado Urbina por ser un buen compañero ya que sin su ayuda no hubiera podido concluir este gran proyecto, siempre conté con su apoyo y nunca habría elegido a tan buen ingeniero para realizar este proceso. Gracias amigo y ojala sigamos juntos en el camino como colegas.

José Castillo Valdés

ÍNDICE

OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN.

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO, DESGASTE Y CORROSIÓN.

1.1.	PROYECCIÓN TÉRMICA	1
	1.1.1. Generalidades de la proyección térmica	1
	1.1.2. Clasificación de la proyección térmica.	4
	1.1.3 Descripción del proceso de proyección térmica con alimentación de alambre	5
	1.1.3.1. Étapas de la proyección térmica	5
	1.1.3.2. La técnica del procedimiento	6
	1.1.3.3. Metalurgia e historia térmica del sustrato	10
	1.1.4. Características de los Recubrimientos por Proyección Térmica (RPT)	10
	1.1.4.1. Porosidad	11
	1.1.4.2. Contenido de óxido	13
	1.1.4.3. Aplicaciones de los recubrimientos por proyección térmica	15
	1.1.5. Recubrimientos de acero inoxidable.	20
1.2.	DESGASTE	21
	1.2.1. Definición de desgaste	21
	1.2.2. Pérdidas económicas ocasionadas por el desgaste	22
	1.2.3. Clasificación de los tipos de desgaste	22
	1.2.4. Desgaste adhesivo	22
	1.2.5. Desgaste abrasivo	23
	1.2.6. Factores que intervienen en el desgaste	24
	1.2.7. Evaluación del desgaste	25
1.3.	CORROSIÓN	26
	1.3.1. Definición de corrosión	26
	1.3.2. Pérdidas económicas ocasionadas por corrosión	26
	1.3.3. Mecanismos de corrosión	27
	1.3.4. Aceros inoxidables vs la corrosión	29
	1.3.4.1. Propiedades del acero inoxidable 316	31
	1.3.4.2. Metalografía en color de los aceros inoxidables mediante la técnica	
	de ataque coloreado	32
	1.3.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	33
	1.3.6. Sistemas de protección de la corrosión	36

CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN

PROYECCIÓN TÉRMICA	40
2.1.1. Preparación de probetas	40
2.1.1.1. Limpieza de probetas	41
2.1.1.2. Rugosidad	41
	PROYECCIÓN TÉRMICA. 2.1.1. Preparación de probetas. 2.1.1.1. Limpieza de probetas. 2.1.1.2. Rugosidad.

	2.1.2. Parámetros del proceso	43
	2.1.2.1. Velocidad de alambre	44
	2.1.2.2. Distancia de proyección	44
	2.1.2.3. Presión de gases	45
	2.1.2.4. Consumo de gases	46
	2.1.2.5. Patrón de rociado	48
	2.1.2.6. Tiempos de proyección	48
	2.1.2.7. Temperatura de precalentamiento	48
2.2.	Prueba de adherencia.	49
2.3.	Prueba de desgaste	50
2.4.	Prueba de dureza	54
2.5.	Microscopio electrónico de barrido SEM	54
2.6.	Microscopio óptico	55
2.7.	Pruebas metalográficas.	55
2.8.	Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS	56

CAPITULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1.	Rugosidad	59						
3.2.	Recubrimiento de acero inoxidable	59						
3.3.	Prueba de adhesión AUTOGRAPH AGS-SERIE 5 kN	60						
3.4.	Prueba de adhesión con el equipo "ELCOMETER PULL-OFF106"							
3.5.	Prueba de desgaste	64						
3.6.	Imágenes del desgaste obtenido con el microscopio electrónico de barrido, SEM	69						
3.7.	Imágenes del microscopio óptico sección transversal	73						
3.8.	Metalografía	75						
3.9.	Espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS	78						
	3.9.1. Gráfico ángulo de fase; para la Probeta de 20 [s]	78						
	3.9.1.1. Gráfico de Bode; Modulo de impedancia para la probeta de 20 [s]	78						
	3.9.1.2. Gráfico Nyquist; para la probeta de 20 [s]	79						
	3.9.2. Gráfico ángulo de fase; para la Probeta de 30 [s]	80						
	3.9.2.1. Gráfico de Bode; Modulo de impedancia para la probeta de 30 [s]	80						
	3.9.2.2. Gráfico Nyquist; para la probeta de 30 [s]	81						
	3.9.3. Gráfico ángulo de fase; para la Probeta de 40 [s]	82						
	3.9.3.1. Gráfico de Bode; Modulo de impedancia para la probeta de 40 [s]	82						
	3.9.3.2. Gráfico Nyquist; para la probeta de 40 [s]	83						
	3.9.4. Gráfico ángulo de fase; para la Probeta sin recubrir (blanca)	84						
	3.9.4.1. Gráfico de Bode; Modulo de impedancia para la probeta (blanca)	84						
	3.9.4.2. Gráfico Nyquist; para la probeta sin recubrimiento (blanca)	85						
3.10.	Artículos Relacionados	86						

Conclusiones	87
Bibliografía	88

OBJETIVOS:

Obtener un recubrimiento de acero inoxidable 316 sobre un sustrato de acero inoxidable 316 con la técnica de proyección térmica por flama con alimentación de alambre, que posea una capa homogénea además de tener una buena adhesión, con el fin de igualar las propiedades de dicho sustrato para considerar esta técnica, como un método de restauración de dimensiones.

Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en un medio salino 0.1 Mol [Na₂SO₄] durante un tiempo de 3 semanas. Estos resultados se compararán con el acero inoxidable sin recubrir.

Evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos obtenidos por medio de la técnica de espiga sobre disco "pin on disk" para obtener un coeficiente de desgaste y compararlo con el acero inoxidable sin recubrir, con el fin de determinar las propiedades mecánicas afectadas.

Evaluar la adherencia de los recubrimientos obtenidos con técnicas de tracción y "Pull Off" que nos ayudaran a registrar la resistencia de adhesión entre sustrato y recubrimiento. Los resultados obtenidos permitirán analizar los parámetros del proceso.

HIPÓTESIS:

Es posible que el comportamiento del recubrimiento proyectado de acero inoxidable 316 se vea afectado por alteraciones físicas, mecánicas y electroquímicas, mismas que serán evaluadas para justificar o no su uso en algunas aplicaciones tales como restauración dimensional, ya que el proceso de proyección térmica conlleva frecuentemente defectos como; porosidades, óxidos o bajos niveles de adherencia que pudieran afectar su desempeño.

JUSTIFICACIÓN:

El incremento en la productividad de una industria va ligado a un mayor deterioro de la maquinaria que utiliza y es por ello que se ha vuelto de vital importancia restaurar y proteger las superficies de las partes que están sujetas a condiciones de trabajo por medio de algún tipo de recubrimiento. Hoy en día el proceso de proyección térmica ofrece ventajas que lo hacen ser una opción atractiva para ciertas industrias como la alimenticia, la farmacéutica, la aeronáutica, etc. Sin embargo, los procesos de proyección térmica presentan ciertos defectos, por lo que es de especial interés estudiar los alcances y limitaciones de los sistemas generados, como el aquí planteado.

INTRODUCCIÓN

Históricamente los procesos de proyección térmica se han utilizado como un método de reparación, reconstrucción, adaptación de componentes en la maquinaria, restauración de dimensiones originales y la aplicación de metales resistentes a la corrosión en diversos elementos de la infraestructura como puentes, pilares y compuertas de presas. Sin embargo, muchos de los componentes restaurados se desempeñaron mejor que sus contrapartes nuevas, un hecho que debió haber dado más confianza al uso de estos procesos. En cada uno de los métodos de proyección térmica es necesario seguir estrictamente una secuencia de operaciones, así como respetar un conjunto de parámetros que vienen definidos por el sistema utilizado y por los materiales de aportación. La proyección térmica, así como una gran cantidad de materiales aplicados han crecido para incluir numerosas aplicaciones y se hace hincapié que los recubrimientos para la resistencia al desgaste y protección contra la corrosión son las dos aplicaciones más demandadas.

La presente investigación se refiere a los recubrimientos por proyección térmica, estos se pueden definir como la aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas finamente divididas, sobre un sustrato debidamente preparado. La proyección térmica es un término que engloba varios procesos utilizados para aplicar recubrimientos metálicos y no metálicos. Los tres principales grupos son: proyección por flama, proyección por arco eléctrico y proyección por arco de plasma. Estas técnicas se utilizan para fundir el material a depositar, que puede presentarse en forma de polvo o alambre, la gran variedad de materiales que puede utilizarse es un punto muy favorable para la utilización de esta técnica; es decir, cualquier material que se funda sin descomponer su composición puede utilizarse. Otra ventaja es la diversidad de técnicas en las que puede depositarse un material como por ejemplo: proyección con alimentación a la flama, proyección por plasma, proyección con pistola de detonación, proyección térmica es la restauración de dimensiones en piezas que han sufrido desgaste debido al uso al cual están expuestas a través del tiempo de vida.

Parámetros como la distancia de proyección entre la boquilla y el sustrato, presión de oxígeno y acetileno, preparación del sustrato (granallado y limpieza) y la técnica empleada al momento de manipular la pistola de proyección darán como resultado un recubrimiento con buena deposición, el cual será sujeto a ensayo de desgaste y corrosión para poder determinar si el recubrimiento es una buena opción en aplicaciones industriales, alimenticias e incluso médicas.

Como alternativa, se presenta en esta tesis el estudio de un recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado térmicamente sobre un sustrato de las mismas características (acero inoxidable 316) para una posible opción de recuperación de dimensiones de piezas y componentes industriales de dicho acero. Los estudios serán caracterizados para determinar la influencia de sus propiedades mecánicas y químicas en su comportamiento tribológico y electroquímico con el fin de obtener los mejores parámetros para su obtención y así considerar las ventajas y desventajas de esta aplicación.

CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE RECUBRIMIENTO, DESGASTE Y CORROSIÓN.

1.1. PROYECCIÓN TÉRMICA [1].

Un recubrimiento puede ser definido como "Una región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base". Los objetivos que se pretenden obtener con el empleo de los recubrimientos son básicamente reemplazar, modificar y/o lubricar superficies. Las tres principales áreas en las que los recubrimientos han experimentado grandes avances son: la resistencia al desgaste, la disminución del coeficiente de fricción y las barreras térmicas. Una vez determinado el tipo de recubrimiento que se desea obtener, en función de los requerimientos finales del mismo, habrá que decidir la técnica que se empleará para la obtención del mismo. En la industria actual los métodos más comunes son:

- CVD (Chemical Vapour Deposition Deposición Química en Fase Vapor).
- PVD (Physical Vapour Deposition Deposición Física en Fase Vapor).
- TS (Thermal Spraying Proyección Térmica).

Para encontrar los orígenes de la proyección térmica debemos remontarnos al año de 1910, cuando el experto Max Ulrich Schoop logró por primera vez proyectar polvo de metal fundido sobre una superfície. Posteriormente, salió al mercado un tipo de pistola alimentada por un alambre, que atravesando una llama originada por un gas combustible y otro comburente, es fundido y proyectado mediante una corriente de aire comprimido sobre el material a recubrir. Las técnicas de proyección térmica más empleadas son:

- Flame Powder (Proyección de polvo por combustión).
- Flame Wire (Proyección de alambre por combustión).
- Wire Arc (Proyección de alambre por arco electrolítico).
- Plasma Spray (Proyección por plasma).
- D-Gun Thermal Spraying Process (Proyección térmica por cañón de detonación).
- HVOF Spray Process (Proyección térmica por combustión de alta velocidad).

El proceso de proyección térmica se puede definir como "La aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas finamente divididas, sobre un substrato debidamente preparado". El material a proyectar, que puede estar en forma de polvo o varilla, es fundido mediante una energía a partir de la combustión de gases, de un arco voltaico o de una recombinación de gases plasmógenos, según el procedimiento empleado, siendo proyectado seguidamente sobre el material a recubrir.

1.1.1. GENERALIDADES DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA [2], [3].

La proyección térmica incluye una serie de procesos en los que recubrimientos de metales, aleaciones, carburos, cerámicos y polímeros se aplican, normalmente, a superficies metálicas, mediante una pistola de rociado con una corriente de flama de oxiacetileno, arco eléctrico o arco de plasma. Las primeras aplicaciones de proyección térmica (en la década de 1910) comprendían metales (de ahí que también se le haya llamado metalización) y estos procesos están en desarrollo continuo. Primero, se limpian las superficies por rociar, con solventes y detergentes a fin de eliminar el aceite y la suciedad, y se desbastan para mejorar la resistencia de la unión con el recubrimiento, con técnicas como limpieza con chorro abrasivo, también

conocido como granallado, que consiste en partículas abrasivas (por lo general, arena) que se impulsan mediante un chorro de aire a gran velocidad, sobre la superficie de la pieza de trabajo. La limpieza con chorro de abrasivos es particularmente útil en el rebabeo de materiales metálicos y no metálicos y en el descostrado, limpieza y remoción de óxidos de la superficie. Las superficies producidas tienen un acabado mate, pero se puede producir un daño superficial si los parámetros del proceso no se controlan en forma apropiada.

El material de recubrimiento puede tener la forma de alambre o polvo y cuando las gotas o partículas impactan la pieza de trabajo, se solidifican y unen a la superficie. Dependiendo del proceso, las velocidades de las partículas van desde bajas hasta altas, 150 a 1000 [m/s], aunque pueden ser más altas para aplicaciones especiales. Las temperaturas se encuentran en el intervalo de 3000 [°C] a 8000 [°C]. El recubrimiento es duro y resistente al desgaste con una estructura en capas del material depositado. Sin embargo, puede tener una porosidad hasta de 20% debido al aire atrapado y a las partículas de óxido causadas por las altas temperaturas comprendidas. La resistencia de la unión depende del proceso específico y las técnicas empleadas, es principalmente de naturaleza mecánica (de ahí la importancia del desbaste de la superficie antes de la deposición), pero puede ser metalúrgica en algunos casos. Por lo general, la resistencia de la unión va de 7 a 80 [MPa], dependiendo del proceso específico utilizado.

A continuación se menciona una breve descripción de los procesos por proyección térmica:

- Rociado térmico de alambre, como se puede apreciar en la figura 1, muestra como la flama de oxiacetileno funde el alambre y lo deposita en la superficie. Su unión es de resistencia media y el proceso es relativamente económico.
- Proyección de gas de oxiacetileno de alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés): produce un alto rendimiento, similar al cañón detonante, pero es menos costoso.
- Arco de cable bifilar: Se forma un arco entre dos electrodos de alambre consumibles. La unión resultante tiene buena resistencia y el proceso es menos costoso.



Figura 1. Proyección térmica con alimentación de alambre [2].

• Rociado Térmico de polvos ver figura 2: Similar al rociado de alambre de flama, pero utiliza polvos en lugar de alambre.



Figura 2. Proyección térmica con alimentación de polvos [2].

- Cañón detonante: ocurren explosiones controladas y repetidas utilizando una mezcla de oxiacetileno. El cañón detonante tiene un rendimiento similar al del plasma.
- Plasma: Ya sea convencional, de alta energía o de vacío como se observa en la figura
 3, el plasma produce temperaturas del orden de 8300 °C y buena resistencia de la
 unión con muy bajo contenido de óxido. El rociado de plasma de baja presión (LPPS,
 por sus siglas en inglés) y el rociado de plasma por vacío producen recubrimientos
 con alta resistencia de unión y muy bajos niveles de porosidad y óxidos superficiales.



Figura 3. Proyección térmica por plasma [2].

En cada uno de los métodos indicados es necesario seguir estrictamente una secuencia de operaciones, así como respetar un conjunto de parámetros que vienen definidos por el sistema utilizado y por los materiales de aportación. El funcionamiento de las pistolas de proyección alimentadas por alambre como se aprecia en la figura 4, es relativamente sencillo, pues cuentan únicamente con tres dispositivos principales: la válvula principal, que permite o interrumpe el paso de los gases y del aire, la turbina que controla la velocidad del alambre y el mando de alimentación, que pone en marcha o detiene dicho alambre. La distancia de la pistola a la superficie que se va a tratar depende en cierto grado, del diámetro del alambre

empleado. En el caso del alambre de 3.2 [mm], hasta el de 4.8 [mm] de diámetro, es aconsejable realizar la operación a una distancia mínima 20 a 25 [cm] de la superficie que se va a proyectar. El ancho del cono de proyección que sale de la pistola depende del tamaño del alambre, del tipo de metal y de la velocidad de proyección. Aproximadamente el 95%, del metal que se deposita lo hace en la zona interna, que es mucho más pequeña que la visible sometida al chorro de metal pulverizado.



Figura 4. Dispositivos de la pistola de proyección térmica Spray Jet [4].

1.1.2. CLASIFICACIÓN DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA [5].

La figura 5 muestra los principales tipos de procesos de recubrimiento por proyección térmica.



Figura 5. Procesos de Proyección térmica [5].

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

1.1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PROYECCIÓN TÉRMICA CON ALIMENTACIÓN DE ALAMBRE [4], [6], [7], [8].

Una pistola de proyección de tipo oxiacetilénico está compuesta por un soplete, aunque a veces también se utiliza oxígeno y propano. Este soplete es similar en su funcionamiento al de la soldadura autógena y tiene por objeto fundir el alambre del metal que se va a proyectar. Lleva también la pistola una boquilla de aire comprimido, utilizada para atomizar el metal fundido por el soplete y proyectarlo sobre la pieza, un mecanismo de avance del alambre del metal que se proyecta, que generalmente consiste en una pequeña turbina de aire cuya velocidad es regulable. Y, por último, está provista de válvulas de regulación del paso de aire comprimido, oxígeno, acetileno, y de la velocidad de avance del alambre. Hay pistolas que llevan también una válvula general de cierre de paso de los tres fluidos.

1.1.3.1. ETAPAS DE LA PROYECCION TÉRMICA.

La proyección térmica se desarrolla en tres etapas: las dos primeras fundición y transporte se traslapan, fundir el material a depositar se logra mediante el aporte de calor con fuentes químicas o eléctricas, dependiendo de la técnica específica el material es fundido al inicio del transporte o durante el mismo. La tercera y última etapa se lleva a cabo cuando las partículas esféricas fundidas o semifundidas arriban al sustrato, el choque con la superficie las deforma y convierte en estructuras de geometría lenticular también conocida como "splat", que se enfría rápidamente sobre el sustrato o sobre splats previamente depositados. La figura 6 muestra una pistola de proyección térmica modelo Sprayjet-87 de la marca "Plasma Powders" y las partes que la componen.



Figura 6. Esquema de la pistola de proyección modelo Spray Jet 87: 1. Mando de paso del alambre, 2. Boquilla de proyección, 3. Soporte, 4. Entradas de oxígeno, acetileno y aire, 5. Turbina de control de velocidad, 6. Válvula principal de encendido, 7. Entrada de alambre. [8].

Los alambres generalmente utilizados para el modelo SPRAYJET-87 son de 3.17 [mm] y 4.76 [mm], los metales comúnmente empleados son el zinc, aluminio, estaño, acero inoxidable y cobre entre otros. Las pistolas son suficientemente ligeras para poderlas sostener con la mano sin cansancio; pero llevan también un dispositivo de sujeción a un soporte fijo o a una torreta de torno, para la proyección con avance automático. Como accesorios para el

buen funcionamiento de una pistola de proyección térmica mediante oxígeno y acetileno, se requiere conectar un sistema como se ilustra en la figura 7, para ello, se debe contar con lo siguiente:

- 1) Tanque de Acetileno.
- 2) Tanque de Oxígeno.
- 3) Flujómetro/Rotámetro
- 4) Compresor de aire.
- 5) Unidad de control de aire
- 6) Alambre de alimentación
- 7) Pistola de proyección térmica
- 8) Tuberías flexibles de goma o plástico para la unión de los diferentes elementos descritos.



Figura 7. Componentes e instalación para la proyección térmica con alimentación de alambre [8].

1.1.3.2. LA TÉCNICA DEL PROCEDIMIENTO.

Los pasos que se deben seguir en un proceso de proyección térmica son los siguientes:

- 1. Limpieza de la superficie a recubrir.
- 2. Preparación de dicha superficie (generalmente mediante un granallado con corindón sintético o granalla angular metálica).
- 3. Proyección del recubrimiento
- 4. Mecanizado o rectificado final del recubrimiento si resulta necesario.
- 5. Post-tratamiento, en su caso.

La proyección térmica comienza con una preparación de la superficie: limpieza y creación de la rugosidad mediante el rociado de arena, macro-maquinado o combinación de estos procedimientos. La reparación de partes desgastadas requiere algunas veces de rebajar la pieza para remover la superficie dañada del material y cuadrar la superficie para la restauración dimensional

Limpieza de la superficie

El desengrasado del sustrato se puede realizar mediante el uso de solventes tales como el alcohol metílico o acetona, agua caliente (a alta presión), es otra posibilidad que se utiliza especialmente para la limpieza de grandes piezas.

Activación de la superficie

Antes del proceso de deposición, la superficie debe ser activada, término que consiste en la preparación del sustrato a recubrir. Sin la activación el recubrimiento no se adherirá a la superficie del sustrato. La preparación por medio de chorro con partículas abrasivas, para obtener una rugosidad deseada, sigue siendo el proceso que se utiliza con mayor frecuencia. El chorro con partículas abrasivas, como se muestra en la figura 8, se utiliza para activar sustratos metálicos. La arena abrasiva es aspirada dentro de una boquilla y es acelerada por medio de una corriente de aire para después ser proyectada sobre la superficie del sustrato. La granalla comúnmente utilizada para los procesos de proyección térmica son: óxido de aluminio (Al_2O_3) , carburo de silicio (SiC), arena de sílice y escoria triturada, esta última consiste en un grano vítreo negro que se forma a partir de la escoria producida por ciertos tipos de hornos.



Figura 8. Representación de granallado por medio de chorro con partículas abrasivas.1. Boquilla, 2. Cámara de aspiración, 3. Entrada de aire comprimido, 4. Deposito/Alimentador de arena, 5. Arena abrasiva, 6. Conexión de arena abrasiva con la cámara de aspiración [5].

En una instalación típica de chorro con arena abrasiva, el grano se recupera y se reutiliza hasta que se desgasta y es incapaz de crear rugosidad en el sustrato. La boquilla es la pieza del equipo que se desgasta más rápidamente. Es por eso que se recomienda el uso de boquillas de cerámica como (B4S). La rugosidad superficial es el parámetro que está estrechamente relacionado con el granallado y, por otro lado, influye fuertemente en la adhesión del recubrimiento del sustrato. Un incremento de la rugosidad puede resultar un aumento en la adhesión de la deposición.

La proyección térmica comienza con una preparación de la superficie: limpieza y creación de la rugosidad mediante el rociado de arena, macro-maquinado o combinación de estos procedimientos. La reparación de partes desgastadas requiere algunas veces de rebajar la pieza para remover la superficie dañada del material y cuadrar la superficie para la restauración dimensional.

Precalentamiento

Precalentar es el siguiente paso antes de proyectar, es usado para eliminar la humedad y para tener una superficie tibia y seca para las primeras partículas a impactarse. Sustratos de aluminio, cobre y titanio normalmente no se precalientan. Precalentar en exceso debe ser evitado, dado que esto puede oxidar la superficie y deteriorar la unión.

Principio de operación de la pistola de proyección térmica Spray Jet 87 [8].

Hay tres controles de operación que son básicos para el correcto funcionamiento, la figura 4 muestra su ubicación en la pistola de proyección Spray Jet 87:

- 1. La válvula principal que controla el flujo de los gases y el aire que proviene de la turbina.
- 2. El control de velocidad que ajusta la alimentación del alambre.
- 3. El mando de alimentación, que activa los engranes para agarrar y soltar el alambre.

Conexiones y ajustes principales

Se conectan las mangueras a las unidades de control de aire y de gases de la pistola. Luego de conectar la pistola se purgan las mangueras. Las conexiones de las mangueras de aire y oxígeno deben tener una rosca que se ajusta en sentido horario y a su vez la manguera de gas combustible tiene una rosca que se ajusta en sentido anti-horario. La realización de la proyección térmica se lleva a cabo en 2 etapas, en la primera se preparan los detalles de proyección. En la segunda etapa se vuelve a encender la pistola y se deposita el material. Estas etapas se describen a continuación.

Etapa 1

Se inserta el alambre en la guía trasera de la pistola y se empuja a través de ella, hasta la boquilla de la pistola. Se gira la manija de agarre del alambre para que se ajuste correctamente antes de accionar el paso y encender la pistola. Se gira la válvula principal hacia arriba, hasta alcanzar 45° con respecto a la posición de apagado, la pistola emitirá un click, en esta posición de apertura de la válvula se suministran los gases solo para encender la pistola de proyección, esta es la posición de encendido. Después gire la válvula principal hacia la apertura restante para alcanzar una flama optima y una fuerte ráfaga de aire saldrá de la boquilla, esta es la posición de funcionamiento. Se configuran las presiones y consumo de oxígeno y combustible con ayuda de indicadores como manómetros y flujómetro a los valores que sean idóneos según sea el requerimiento del material a depositar, estos valores pueden consultarse en la tabla 1, para finalizar, detenga el paso del alambre y por ultimo cierre la válvula principal.

Tabla 1. Parámetros de la pistola de proyección térmica Spray-Jet 98 [9].												
Metal	Refac recome	Refacciones recomendadas		Presión de encendido		Lectura de flujómetro de gases		Consumo por hora		Alambre requerido por recubrimien	Velocidad de depósito [cm³/h]	
	Tamaño	Engranes									to [kg/cm ³]	
	de boquilla y alambre [mm]		Oxígeno [kg/cm³]	Acetileno [kg/cm³]	Aire [kg/cm ³]	Oxígeno [kg/cm³]	Acetileno [kg/cm³]	Alambre [kg]	Oxígeno [m³]	Acetileno [m³]		
Aluminio	3.17 (1/8")	STD	2.07	1.03	4.83	43	40	5.4	2.3	1.1	0.0028	1966
Babbit	3.17 (1/8")	HIGH	2.41 2.07	1.03	4.83	28 29	28 29	41 18	1.4 1.2	1.1	0.0097	4179 1965
Latón	3.17 (1/8")	STD	2.07	1.03	4.83	44	40	10.9	2.4	1.1	0.0097	1147
Molibdeno	3.17 (1/8")	STD	2.41	1.03	4.83	50	35	3.4	2.7	0.85	0.0011	328
Bronce aluminizado	3.17 (1/8")	STD	2.07	1.03	4.83	44	40	6.8	2.4	1.1	0.0097	705
Cobre	3.17 (1/8″)	STD	2.07	1.03	4.83	44	40	10.9	2.4	1.1	0.0097	1147
Acero	3.17	STD	2.07	1.03	4.83	44	40	5.9	2.4	1.1	0.0089	656
Inoxidable	(1/8")											
Monel	3.17 (1/8")	STD	2.41	1.03	4.83	44	40	6.8	2.4	1.1	0.0097	696
Níquel puro	3.17 (1/8")	STD	2.07	1.03	4.83	44	40	4.5	2.4	1.1	0.0097	492
Acero al carbono	3.17 (1/8″)	STD	2.07	1.03	4.83	46	43	5.0	2.5	0.01	0.0083	737
Estaño puro	3.17	HIGH	2.07	1.03	4.83	42	29	43.1	2.3	0.71	0.0097	6309
Zinc 85 Aluminio 15	3.17 (1/8")	HIGH	2.07	1.03	4.83	45	40 42	14.5 20.4	2.4	1.1	0.0087	1475 2130
Níquel Aluminio (Brondite)	3.17 (1/8")	STD	2.07	1.03	4.83	44	39	2.3	2.4	1.4	0.0083	262

Etapa 2

Ya que se encendido por segunda vez la pistola de proyección térmica se debe considerar lo siguiente, esperar unos segundos para que la turbina alcance la velocidad idónea. Después inicie la alimentación de alambre accionando la manija del paso del alambre a la posición "encendido", tenga en cuenta que tanto las lecturas del medidor del caudal de combustible y oxigeno caerán. Si es necesario se vuelve a ajustar el control de velocidad para obtener una mejor deposición

Proyección del recubrimiento

La pistola se colocará a la distancia apropiada de la superficie que se quiera proyectar. El acabado dependerá en gran medida del usuario así como la técnica si es que el proceso es realizado manualmente. [9]

1.1.3.3. METALURGIA E HISTORIA TERMICA DE LOS SUSTRATOS [5].

El tipo de material de sustrato, dureza y tenacidad previo a un tratamiento térmico, debe ser determinado para evaluar cómo se va a proceder. Los recubrimientos por proyección térmica pueden ser aplicados virtualmente a todas las superficies metálicas y también a maderas, plásticos, vidrio, papel y demás. Los sustratos más frecuentemente recubiertos son los aceros, níquel, aleaciones de titanio, aluminio, cobre y magnesio.

Aceros aleados y al carbono

Generalmente los aceros vienen tratados térmicamente, con durezas como mayor indicador de lo anterior. Los sustratos con durezas por debajo de 40 HRC puede ser factible darles rugosidad y proyectarlos usando la mayoría de las técnicas estándar. Cuando la dureza excede de 40 HRC, es difícil lograr una rugosidad superficial con granitos de arena o abrasivos; como resultado de esto, el esfuerzo de adhesión es adversamente afectado. Habrá un pequeño cambio de las condiciones para sustratos de acero tratados térmicamente cuando las temperaturas de precalentamiento y operación se mantengan alrededor de los 150 [°C] ya que puede presentarse ablandamiento o pandeo.

Aceros inoxidables

Requieren un manejo especial cuando se usan granitos de arena abrasiva para crear la rugosidad. Se evitará el precalentamiento antes de proyectar. Una pequeña cantidad de calor aplicado a la superficie genera capas de óxido (TiO_2, Al_2O_3) , lo cual produce una mala adhesión.

1.1.4. CARACTERISTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA. [5], [10].

El comportamiento de un recubrimiento es en última instancia, el promedio de todas las características y propiedades estructurales localizadas. Porosidad, inclusiones de óxido y la cohesión de los splats al contacto, como se muestra en la figura 9, contribuyen a las macro propiedades del recubrimiento y definen así su pertinencia para una aplicación dada.



Figura 9. Microestructura de un recubrimiento por proyección térmica que muestra sus características [5].

Algunos ejemplos de los splats se muestran en la figura 10. Estas se solidifican y se adhieren una a otra para formar una capa continua. Por lo tanto, el splat es el bloque básico de construcción estructural de los recubrimientos por proyección térmica. Las gotitas fundidas son generalmente esféricas, y en el impacto con la superficie del sustrato se extienden para llenar los espacios subyacentes.



Figura 10. Estructura típica de un splat por proyección térmica [5].

Las líneas rojas de la figura 11 que se ven en el borde, revelan la estructura laminar característica del recubrimiento de proyección térmica. Los procesos de proyección térmica también se diferencian por tener una rápida solidificación en sus recubrimientos. Relativamente a medida que las pequeñas partículas individuales se impactan con el sustrato, su calor se libera rápidamente. Las velocidades de solidificación (para metales) están en el rango de 105 al 108 [°C / s].



100 µm

Figura 11. Acero de bajo carbono proyectado por arco eléctrico [5].

1.1.4.1. POROSIDAD

Otra característica importante que influye fuertemente en las propiedades de un recubrimiento es la porosidad. Esta puede ocasionar una pobre cohesión en el revestimiento y permitir un mayor índice de desgaste y corrosión. Se asocia generalmente con un alto número de partículas no fundidas o resolidificadas que quedan atrapadas en el recubrimiento, como se muestra en la figura 12. Las porosidades abiertas pueden interconectar a la interfaz de recubrimiento, permitiendo el paso de un electrolito y posteriormente producir el ataque del

material base. La porosidad en los recubrimientos también puede conducir a la generación de fragmentos que se desprenden y se convierten en agentes abrasivos de corte, incrementando el índice de desgaste en un recubrimiento.



Figura 12. Defectos típicos de un recubrimiento por proyección térmica [5].

A pesar de la reducción de la cohesión en el recubrimiento y / o reducción en la protección contra la corrosión, la porosidad en el recubrimiento no siempre puede ser perjudicial. Generalmente, la porosidad es también deseable en recubrimientos cerámicos. Las prótesis de implantes médicos son una aplicación útil de los revestimientos porosos, donde hasta el 40% de porosidad es provocada intencionalmente. La porosidad se utiliza en recubrimientos de implantes para permitir que el hueso se adhiera mejor al recubrimiento.

La causa más común generadora de porosidad son las partículas atrapadas, sin fundir, o partículas resolidificadas en el recubrimiento. En función de las temperaturas de las partículas, las gotas que llegan pueden cubrir toda una gama de estado líquido a sólido. Las partículas en estado líquido fluyen fácilmente y llenan la mayoría de los huecos, como se ilustra en la figura 13. Algunas partículas solidas por el contrario no están bien adheridas, ni están en contacto íntimo con el splat subyacente, lo que crea vacíos que no son apreciables a simple vista. Los impactos de partículas crean características estructurales, por lo tanto, las siguientes partículas que llegan no pueden llenar espacios vacíos adyacentes a las partículas sólidas anteriormente atrapadas.



Figura 13. Estados de impacto de partículas que crean características estructurales [5].

El ángulo de incidencia del chorro de la proyección es causante de porosidad, provocando "sombra" como se ilustra en figura 14. Este tipo de sombras generalmente son asociados con

recubrimientos aplicados en ángulos inferiores a 45 ° desde el ángulo óptimo "normal" de incidencia. Disminuye la porosidad del recubrimiento (es decir, aumenta la densidad) cuando el ángulo de proyección se aproxima a 90°. De ello se deduce que los sistemas de recubrimiento más avanzados son proyectados con tolerancias más estrictas sobre la alineación del equipo.



Figura 14. La porosidad creada debido al ángulo de la proyección [5].

Los óxidos pueden causar porosidad debido al mal acomodamiento de los splats, lo que conduce a la elevación de los bordes, produciendo huecos. El control de la porosidad es en gran medida una función del tamaño de partícula, el método de fabricación de polvo, el grado de fusión de las gotas, y el ángulo de impacto. Con estos factores controlados, la porosidad de recubrimiento se puede controlar. La inclusión de partículas sólidas y / o efectos de ángulos de incidencia del depósito se pueden controlar a través del mantenimiento en gran medida de ángulos de proyección perpendiculares al sustrato.

1.1.4.2. CONTENIDO DE ÓXIDO

Las inclusiones de óxido, generalmente son vistos en recubrimientos metálicos como fases oscuras alargadas que aparecen como cadenas, en la sección transversal del recubrimiento paralelas al sustrato, estas inclusiones pueden observarse en la figura 15 (a) referente a una proyección de zirconia depositada al alto vacío y (b) recubrimiento de una de aleación de níquel. Estos óxidos son producidos por la interacción de las partículas/atmósfera y/o el calentamiento de la superficie de recubrimiento durante la deposición.



Figura 15 (a) Zirconia estabilizada con Itria depositada al vacío (*NiCrAlY*) y (b) Proyección térmica de una aleación de Níquel [5].

La interacción de las partículas calientes con su entorno, normalmente aire, conduce al óxido y / o películas de nitruro sobre las superficies de las partículas. Largo tiempo de permanencia en la flama y una alta temperatura de las partículas aumentan el espesor de las capas de óxido, produciendo concentraciones más altas de cadenas de óxido dentro del recubrimiento. Se ha encontrado que estas inclusiones de óxido añaden dureza al recubrimiento, ya que los óxidos poseen durezas superiores a 1000 [Vickers]. Por lo tanto, la mezcla del metal y los óxidos metálicos se vuelve más dura que el propio recubrimiento de metal por sí solo. Este aumento de dureza conduce a recubrimientos frágiles, porque los óxidos se fracturan fácilmente. Si hay demasiadas concentraciones de óxidos estas pueden interferir con la cohesión de splat a splat, dando lugar a disminución de la fuerza cohesiva del recubrimiento. Inclusiones de óxido o nitruro a menudo se consideran perjudiciales para las propiedades del recubrimiento. Sin embargo, en algunas aplicaciones se desean inclusiones de óxido, ya que pueden aumentar la resistencia al desgaste o menor conductividad térmica.

La minimización de inclusiones puede realizarse mediante algunas de las siguientes acciones:

- Extracción de reactivos del entorno a través del uso de cubiertas o cámaras con gases inertes.
- Reducción de la temperatura de la superficie sustrato / recubrimiento refrigerando con chorros de aire o el aumento de la velocidad del dispositivo de proyección térmica en toda la superficie de la pieza, minimizando así la oxidación en la superficie del recubrimiento.

La unión del recubrimiento con el sustrato y la cohesión entre los splats consecutivos se ve afectada a groso modo por:

- Las tensiones residuales dentro del recubrimiento.
- Fusión y aleación localizada en el contacto entre las superficies de las partículas y entre el sustrato y las partículas colindantes.
- Difusión de las especies elementales a través de las fronteras de cada splat.
- Las fuerzas de atracción a nivel atómico (Fuerzas de Van der Waals).
- Entrelazamiento mecánico.

La resistencia de adhesión con el sustrato es gobernada por los esfuerzos residuales en los recubrimientos. Típicamente, y aun cuando la falla del recubrimiento aparenta ocurrir en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento, el material residual de recubrimiento se halla adherido al sustrato. Las fallas en la adhesión y la cohesión del recubrimiento se atribuyen usualmente a los esfuerzos al interior de la estructura. La mayoría de las fallas en el recubrimiento ocurren en la intercara del recubrimiento – sustrato, debido a que es el lugar en el que existen mayores discontinuidades en el sistema del material. La rugosidad superficial del sustrato es usada generalmente para incrementar el área de contacto de la superficie, lo cual aumenta la posibilidad de que las interacciones favorables mencionadas tengan lugar.

El entrelazamiento mecánico, como se ilustra en la figura 16 ha sido visto históricamente como el principal mecanismo de adhesión de los recubrimientos por proyección térmica. El entrelazamiento mecánico juega una parte importante en la adhesión y cohesión del recubrimiento cuando la superficie que está siendo recubierta permite al material fundido fluir al interior para llenar un relieve negativo, o los sitios en donde la pieza contenga relieves negativos. En este caso, la adhesión entre el sustrato y las partículas impactadas se estabiliza mayormente mediante el impacto de partículas que fluyen y solidifican alrededor de las

asperezas de la superficie del sustrato. Los óxidos, suciedad, y/o grasas sobre el sustrato usualmente interfieren en la formación de splats y pueden reducir o anular la adhesión local. El grado de adhesión en el recubrimiento determina su confiabilidad bajo cargas mecánicas o térmicas. En consecuencia la preparación superficial, la limpieza, y la porosidad son pasos previos de gran importancia en la obtención de un buen recubrimiento por proyección térmica. La adhesión del recubrimiento sigue siendo una de las mayores fuentes de falla en los recubrimientos.

Muchas fallas ocurren por pasar por alto el diseño del sustrato, una mala selección de materiales o un diseño inapropiado de las operaciones del proceso. Después de la deposición de la primera capa del recubrimiento la cual se encuentra en contacto directo con el material base, los splats de la siguiente capa se adhieren a partir del impacto de las nuevas gotas sobre los splats ya resolidificados de la capa anterior. A este hecho se le denomina cohesión. La resistencia general del recubrimiento se determina principalmente por la resistencia de esta cohesión, también es influenciada por la porosidad generada, las inclusiones de óxido y las partículas embebidas sin fundir. Las partículas sin fundir que se encuentran debajo del área de contacto intersplat, las cuales reducen la cohesión entre las partículas y disminuyen localmente la transferencia de calor, conducen a la aparición de zonas no homogéneas en el recubrimiento.

Las fallas en la cohesión localizada, ocasionadas por una pobre adhesión, el agrietamiento térmico y un pobre esparcimiento entre partículas, determinan, en última instancia, la resistencia de la red y las propiedades físicas de un recubrimiento. Aunque los recubrimientos por proyección térmica exhiben una ductilidad y tenacidad limitada, tienen intrínsecamente altas resistencias y frecuentemente exhiben una alta dureza.



Figura 16. Entrelazamiento de las partículas del recubrimiento [5].

1.1.4.3. APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS POR PROYECCION TÉRMICA [4], [5].

Históricamente los procesos de proyección térmica se han utilizado como un método de reparación, reconstrucción y adaptación de componentes en la maquinaria, restauración de dimensiones originales, y la aplicación de metales resistentes a la corrosión en diversos elementos de la infraestructura como puentes, pilares y compuertas de presas. Sin embargo, muchos de los componentes restaurados se desempeñaron mejor que sus contrapartes nuevas, un hecho que debió haber dado más confianza al uso de estos procesos. Debido al creciente interés y la continua búsqueda científica entre la comunidad de los materiales, los procesos de

proyección térmica son ampliamente aceptados por muchos sectores industriales. La proyección térmica así como una gran cantidad de materiales aplicados han crecido para incluir numerosas aplicaciones. Una lista parcial de los recubrimientos son usados para:

- Disminución del desgaste.
- Resistencia a la adhesión/Fuerza de unión.
- Reparación y restauración de dimensiones.
- Aislamiento y control térmico.
- Resistencia a la corrosión.
- Resistencia a la oxidación.
- Compatibilidad biomédica.
- Propiedades eléctricas, tales como la conductividad, resistividad y resistencia dieléctrica.

La selección de un recubrimiento para una aplicación resistente al desgaste se hace en el tipo y modo de desgaste que se anticipa, la tabla 2 muestra los materiales, procesos de proyección y algunas aplicaciones utilizadas para la prevención contra el desgaste adhesivo y abrasivo.

				and the second
Table 2 Decubrimientes	λου πυοτιοσιόυ (tónmigo nono on	liganiamag da	doggogto 5
Tabla 2. Recubrimmentos				uespaste 151.

	Material del recubrimiento	Proceso del recubrimiento	Aplicación
Tipo de desgaste			
Desgaste adhesivo	Bronce de aluminio	PAOC,PAAE,PPOC,PPAE,PAVOC	Pinzas en presas
			hidráulicas, la cruceta en el
			sistema embolo cilindro.
	Tobin bronce	PAOC,PAAE	
	Babbitt	PAOC, PAAE, PPOC	
	Estaño	PAOC, PAAE, PPOC	
	Mo-Ni-Cr-B-Si	PAOC	Cigüeñales en
			punzonadoras, rodillos para
			cañas de azúcar, ejes
			impulsores, anillos de
			pistones.
	Molibdeno	PAOC,PAAE,PPAE	
	Aceros al carbono	PAOC,PAAE	
	Alúmina	PPOC,PPAE	
	Carburo de tungsteno	PPOC,PPAE,PAVOC	
	Co-Mo-Cr-Si	PPAE,PAVOC	
	Fe-Mo-C	PPAE	
Desgaste abrasivo	Oxido de aluminio	PPAE	Tornillo sin fin para
			mescladores de hormigón,
			Martillos de molinos
			(industria tabacalera),
			Pulido y abrillantado de
			diversos accesorios.
	Oxido de cromo	PPAE	
	Carburo de tungsteno	PPAE,PAVOC	
	Carburo de cromo	PPAE,PAVOC	
	Ni-Cr-B-SiC/WC (aleación)	PPOC,PAVOC	
	Ni-Cr-B-SiC	PPOC,PAVOC	
(a) PAOC Proyecc	ión con alambre oxigeno/combi	stible, PAAE Proyección con alambro	e por arco eléctrico, PPOC

Proyección con polvos oxigeno/combustible, PPAE Proyección por plasma con arco eléctrico, PAVOC Proyección de alta velocidad por oxigeno/combustible. Recubrimientos resistentes a la corrosión.

Los recubrimientos por proyección térmica, principalmente de zinc, aluminio, aleaciones zinc-aluminio (85Zn-15Al), y compuestos de matriz metálica de aluminio ($Al - 10 vol\% Al_2O_3$) se han utilizado con éxito para combatir la corrosión en una amplia gama de aplicaciones. Entre las estructuras de acero y componentes que han sido rociados con zinc o aluminio se incluyen torres de televisión, antenas, radares, puentes, postes de luz, vigas y un sin número de otras estructuras similares. Además, los recubrimientos por proyección térmica principalmente de aluminio, ofrecen años de protección en aplicaciones marinas, tales como boyas y torres de alta tensión. La tabla 3 de aplicación y el material que se recomienda utilizar.

	yeu oquinneas ae ros recas	rinnentos por p	
Componente	Uso del recubrimiento	Proceso	Recubrimiento
-		(b)	
Válvulas de bola	Desgaste/Corrosión	PAVOC	Carburo de
			tungsteno
Válvulas de	Desgaste/Corrosión	PAVOC	Carburo de tungsteno
compuertas			
Vástagos de pistones	Desgaste	PTF	Oxido de cromo
Plataformas	Corrosión	PTF	Aluminio
petrolíferas			
Carcasas de bombas	Restauración de	PTAE	Bronce de aluminio
	dimensiones		
Tanques de	Corrosión	PTF	Aluminio
procesamiento			

Tabla 3. Aplicaciones petroquímicas de los recubrimientos por proyección térmica [5].

(b) PAVOC Proyección de alta velocidad por oxigeno/combustible, PTF Proyección térmica por Flama, PTAE Proyección térmica por arco eléctrico.

A veces es necesario restaurar una pieza desgastada, dañada por estar en contacto con otro componente. El espesor de recubrimiento que se requiere para estos casos puede variar de entre 0.075 y 2.54 [mm], por lo general es necesario realizar un acabado para corregir tolerancias y cumplir con los requisitos según las necesidades de la superfície. La regla de oro es usar un material similar al material base. Si los materiales no son los mismos el recubrimiento y el sustrato deben tener una dilatación térmica similar. Recubrimientos de restauración tienen una amplia variedad de composiciones como base hierro (acero inoxidable) y materiales base níquel (*NiCrMo*, *NiMoAl*, aleaciones 718 y 625, *NiAl*, y *NiCr*). Los métodos de deposición preferidos son la proyección a alta velocidad oxigeno/combustible debido a su buena adhesión y proyección por plasma.

Aplicaciones en la industria automotriz

Los ejemplos típicos de aplicaciones en la industria se enumeran en la tabla 4. Una de las aplicaciones más importantes de este sector es el desarrollo de recubrimientos dentro de cilindros del monoblock de motores. Las técnicas de proyección que se han utilizado con recubrimientos de aleaciones de *AlSi* son:

- Proyección plasma con arco (proceso arco-alambre).
- Proyección de alta velocidad oxigeno/combustible (alambre o polvo).
- Proyección de rotación con polvos "Rotaplasma" (con polvos).

Tabla 4. Aplicaciones en la industria automotriz [4].				
Aplicaciones	Componente	Material del recubrimiento	Función y aplicación del recubrimiento	Aplicación del recubrimiento
Motor diesel y motor de gasolina	Cilindros	Compuesto de acero con óxido de hierro.	Resistencia al rallado y el desgaste	Proyección Rotaplasma con plasma
	Anillo del pistón (motor de gasolina)	Mo + NiCrBSi	Resistencia al desgaste y la abrasión	Proyección por plasma
	Anillo del pistón (motor diesel)	$Cr_3C_2 + NiCr$	Resistencia al desgaste y la abrasión	Proyección a alta velocidad
	Cabezal del pistón (motor diesel)	Dúplex: MCrAlY y ZrO ₂ + Y ₂ O ₃	Barrera térmica y resistencia a la corrosión.	Proyección por plasma
	Detector de oxigeno (Sensor Lambda)	$Al_2O_3.MgO$	Resistencia a la erosión y choque térmico	
	Tobera de inyección (motor diesel)	Мо	Resistencia a la corrosión y erosión	
Tren de potencia	Anillo sincronizado	Мо		
	Tenedor de cambio de marcha	Мо		Proyección con flama por alambre
Varios	Disco de frenos	Acero	Reducción de peso y alargar el tiempo de vida útil.	Proyección a alta velocidad por plasma
	Plato oscilante del sistema de aire acondicionado	Aleaciones de cobre (CuPbSn)	Resistencia al desgaste adhesivo y ralladuras	Proyección a alta velocidad

La corrosión afecta varias partes del sistema de escape de los vehículos diesel y gasolina. Diversos componentes de este sistema están protegidos de la corrosión por el uso de un recubrimiento de aluminio a través del proceso de proyección por arco de doble alambre. La figura 17 muestra la aplicación de un recubrimiento por proyección térmica de aluminio en el sistema de escape. Estos escapes producirán un aumento del 6 al 10% de la potencia en los motores y mucho más en los motores de alto rendimiento. Debido a estas mejoras, los clientes han informado una mejora del 5% en el consumo de gasolina [5].



Figura 17. Escapes con recubrimiento de aluminio que proporciona protección contra la corrosión. [5]

Industria agroalimenticia

Muchos líquidos de la industria agroalimenticia contienen sólidos (como vegetales y frutas) que se procesan con el uso de máquinas de doble husillo. Estas máquinas a menudo necesitan recubrimientos que eviten el desgaste por abrasión. Se recomiendan recubrimientos de $Z_r O_2 + 8\%$ en peso de $Y_2 O_3$ depositado por proyección con plasma. Estos recubrimientos necesitan cubrir ciertos requerimientos como:

- Evitar desgaste abrasivo para velocidades del orden de 150 [m/s].
- Suficiente resistencia a la corrosión y erosión.
- Larga vida de servicio.
- Resistencia a altas temperaturas de hasta 400.85 [°C].
- Buena adhesión.
- Espesores de hasta 500 $[\mu m]$.

Medicina

La principal aplicación de los recubrimientos por proyección térmica en la medicina se enfoca sobre las prótesis, estos recubrimientos están hechos con materiales bioinertes, tales como el acero inoxidable, aleaciones *CoCrMo* o aleación *TiAlV*. Entre las prótesis que se recubren comúnmente se pueden encontrar las prótesis de: cadera, rodilla, brazo y dientes.

Hay un gran mercado que está constituido con recubrimientos bioactivos, estos recubrimientos hechos generalmente de hidroxiapatita, aceleran la implantación de la prótesis en el hueso. Los recubrimientos de hidroxiapatita por proyección con plasma se han convertido en un gran estandarte en la industria médica. Una prótesis de cadera su muestra en la figura 18.



Figura 18. Prótesis de cadera recubierta con cerámica bioactiva de hidroxiapatita [4].

Recubrimientos de sacrificio para la infraestructura

La experiencia que se tiene con los recubrimientos por proyección térmica de materiales de sacrificio para aplicaciones en la infraestructura se remonta a la década de 1930. Las compuertas y puertas de la esclusas de canales que han sido recubiertas de zinc se han mantenido en perfectas condiciones, prácticamente sin mantenimiento durante décadas un buen ejemplo de ello son las compuertas del canal de St. Denis, en Francia, con recubrimiento en la década de 1930. Ejemplos de algunas estructuras de acero que están protegidos contra la corrosión mediante recubrimientos de sacrificio son: puentes, edificios,

torres, antenas de radio y televisión, antenas radar de búsqueda de alta potencia, barandas en las calles y puentes. La figura 19 muestra puentes proyectados con esta técnica.



Figura 19. (a) y (b). Puentes proyectados aleación Zn - 15Al[5].

1.1.5. RECUBRIMIENTOS DE ACERO INOXIDABLE.

Entre los metales que se proyectan térmicamente con más frecuencia se encuentra el tungsteno, molibdeno, renio, zinc, aluminio, bronce, aleaciones como acero dulce y acero inoxidable. Los aceros inoxidables tienen una gran ventaja sobre algunos materiales, debido a su alta resistencia al desgaste y la corrosión, se sabe que los aceros inoxidables son una gama de aleaciones que contienen un mínimo de 11% de Cromo. El cromo forma en la superficie del acero una película pasiva, extremadamente delgada, continua y estable. Esta película deja la superficie inerte a las reacciones químicas. Esta es la característica principal de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. La figura 20 muestra una microestructura típica de un recubrimiento de acero inoxidable depositado por proyección en frio.



Figura 20. Microestructura de un acero inoxidable 316L depositado por proyección en frio sobre sustratos de aluminio utilizando nitrógeno como gas en el proceso. a) Pulido b) depositado [5].

Los aceros inoxidables (por ejemplo 316L), aleaciones Hastelloy (Hastelloy C-276), y otras aleaciones pueden también ser idóneos contra la corrosión de los recipientes de almacenamiento de sustancias, rodillos, carcasas de bombas y otras estructuras. Los recubrimientos se han utilizado cada vez más en ambientes petroquímicos altamente exigentes. Como se muestra en la tabla 8, dichos recubrimientos deben ser resistentes a la corrosión, desgaste o la combinación de la corrosión y el desgaste, en este caso el acero inoxidable 420 es utilizado para la restauración de dimensiones.

La tabla 5 muestra los diferentes aceros inoxidables utilizados en la industria, sus presentaciones y las principales aplicaciones. Proporcionada por Praxair and TAFA Thermal Spray Wires. [11]

	Tabla 5. Aceros inox	idables utilizados en la industria [11]
Material	Diámetro	Propiedades y aplicaciones
Acero	(1.6mm.)	Buena maquinabilidad.
Inoxidable	(3.2 mm.)	Aplicado en aviones.
serie 200.		
Acero	(1.6mm.)	Recuperación de dimensiones.
Inoxidable	(3.2 mm.)	Buena resistencia al desgaste.
420.		Aplicado en aviones.
Acero	(1.6mm.)	Buena resistencia a la corrosión.
Inoxidable		
430.		
Acero	(1.6mm.)	Protección contra la corrosión.
Inoxidable		Restauración de dimensiones.
Serie 304.		Aplicado en rodillos industria del papel.
Acero	(1.6mm.)	Buena protección contra la corrosión.
Inoxidable	(3.2 mm.)	Restauración de dimensiones.
316.		Industria Médica y Alimenticia.
Acero	(1.6mm.)	Protección contra la corrosión.
Serie 300.		Restauración de dimensiones.
		Aplicado en rodillos industria papel.

Temperatura de precalentamiento para el acero inoxidable.

La selección del material del sustrato, así como su previo tratamiento térmico, debe ser conocida para saber cómo proceder. Este simple análisis dice al usuario que sustratos utilizar y cuales evitar, el tipo de metal y su historia térmica ayudan a determinar la temperatura de precalentamiento correcto en la deposición.

1.2. DESGASTE

1.2.1. DEFINICIÓN DE DESGASTE [2]

El desgaste consiste en la eliminación física de los materiales desde una superficie sólida producida por otra superficie o material. Este se produce en la superficie, y es debido a la presencia de asperezas a niveles microscópicos. Bajo el microscopio, estas asperezas se asemejan a una superficie tratada con chorro abrasivo. Además de la rugosidad dada en una

superficie, el desgaste requiere de la interacción con otro objeto o material sujeto a una carga, que se realiza con un movimiento relativo a la superficie. Dicho movimiento no necesita ser continuo o realizarse en el plano de la superficie. El grado de interacción entre estos factores y por consiguiente el grado de desgaste, puede clasificarse: por el material de la superficie, el o los materiales con el que se interactúan, la carga de la superficie, y la naturaleza de la velocidad del movimiento relativo. Estas variables pueden utilizarse para caracterizar los mecanismos de desgaste como el adhesivo, el abrasivo y el desgaste por fatiga.

1.2.2. PERDIDAS ECONOMICAS OCASIONADAS POR EL DESGASTE.

El conocimiento de las grandes pérdidas económicas generadas por los altos consumos energéticos y la continua reposición de piezas dañadas por el desgaste, llevó a países industrializados a enfrentar el problema y motivar el estudio de la tribología. Gran Bretaña, gestora de estos estudios, después de ser realizada una encuesta en sus principales industrias, sobre cuál era la causa principal de daño en la maquinaria. La sistematización y desarrollo de la investigación adelantada por el gobierno inglés, acerca de los diferentes temas de desgaste, fue iniciado en 1966, mostrando como resultado costos anuales importantes. Ahora conocido como el reporte Jost, sugirió que en el Reino Unido se podrían lograr ahorros de hasta 500 millones de libras esterlinas, al aplicar tecnología tribológica en el diseño, construcción y operación de maquinaria industrial.

Después del estudio realizado en Inglaterra, otros países detectaron pérdidas anuales que variaban entre el 4 y el 10% de sus respectivos productos internos brutos [12].

1.2.3. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE DESGASTE.

Los daños ocasionados por el desgaste de piezas en un equipo industrial, llevan continuamente a un cambio de piezas en la maquinaría, provocando paros en la producción generalmente grandes. Dentro de los diferentes tipos de desgaste que pueden actuar en piezas mecánicas, la cavitación es uno, que no siendo el que más cantidad de equipos ataca, si está entre los que mayores pérdidas económicas generan. El desgaste por cavitación, entendido como el daño provocado por la implosión de burbujas de vapor presentes en un fluido, afecta equipos como turbinas, bombas, tuberías y otros dispositivos que transportan fluidos y los cuales pueden estar sometidos a cambios bruscos de presión, provocando efectos como erosión de superficies sólidas, vibraciones, ruidos excesivos, disminución de eficiencia y otros, lo que finalmente se traduce en enormes gastos por reparo o reposición de este tipo de equipos [15].

El desgaste implica la remoción gradual de material de una superficie. Hay numerosos ejemplos de desgaste los cuales de manera general se explican a continuación.

1.2.4. DESGASTE ADHESIVO.

En los casos más severos, como en los que se dan sobre las superficies que tienen altas cargas y asperezas fuertemente unidas, el desgaste adhesivo se describe como rayado, difusión, desgarramiento, excoriación o agarrotamiento (desgaste severo).

Cuando dos superficies de metal están en movimiento relativo entre si y bajo una carga, los puntos de contacto se deforman y puede darse una micro soldadura que se lleva a cabo debido a las fuerzas interatómicas, esto se ilustra en la figura 21(a). Si la unión resultante es más fuerte que el material subyacente, el material unido se deforma plásticamente y se produce el endurecimiento por trabajo. Cuando el material se transfiere desde una superficie a otra, el proceso se denomina desgaste adhesivo, Figura 21(b). El desgaste adhesivo puede ser dividido en leve y grave.



Figura 21. (a) Esquema de la microsoldadura en el desgaste adhesivo y (b) Transferencia de metal. [2]

1.2.5. DESGASTE ABRASIVO.

Existen dos tipos básicos de desgaste abrasivo. En el desgaste de dos cuerpos, la acción abrasiva ocurre entre dos superficies de deslizamiento o una partícula dura abrasiva, en contacto con un cuerpo sólido. Este tipo es la base del desgaste erosivo. En el desgaste de tres cuerpos, una partícula abrasiva se encuentra entre dos cuerpos sólidos deslizantes, como una partícula de desgaste transportada por un lubricante. Este tipo de desgaste es causado por una superficie más dura, rugosa (o una superficie que contiene partículas duras), que se deslizan sobre otra superficie. Como resultado, se producen microvirutas o astillas, dejando así muescas o raspaduras en la superficie más blanda ver figura 22. De hecho, procesos como el limado, rectificado, maquinado ultrasónico y maquinado por chorro abrasivo y chorro de agua actúan de esta manera. La diferencia es que, en estas operaciones, se controlan los parámetros de proceso a fin de producir las formas y superficies deseadas por medio del desgaste.

Se ha descubierto que la resistencia al desgaste abrasivo de los metales puros y los cerámicos es directamente proporcional a su dureza. Por lo tanto el desgaste abrasivo se puede disminuir aumentando la dureza de los materiales (en general mediante tratamiento térmico) o reduciendo la carga normal [2].



Figura 22. Esquema de desgaste abrasivo en el deslizamiento. Las raspaduras longitudinales en una superficie generalmente indican desgaste abrasivo. [2]

DESGASTE CORROSIVO.

También conocido como oxidación o desgaste químico, este tipo de desgaste es causado por reacciones químicas o eléctricas entre las superficies y el ambiente. Los productos corrosivos finos sobre una superficie constituyen las partículas de desgaste. Cuando la capa corrosiva se destruye o retira mediante deslizamiento o abrasión, empieza a formarse otra y se repita el proceso de remoción y formación de capas corrosivas. Entre los medios corrosivos se encuentran el agua potable, el agua de mar, el oxígeno, los ácidos y productos químicos, el ácido sulfhídrico y el dióxido sulfúrico atmosférico. El desgaste corrosivo se puede reducir mediante:

- La selección de materiales que resistan el ataque ambiental.
- El control del ambiente.
- La reducción de las temperaturas de operación para disminuir la velocidad de la reacción química [2].

1.2.6. FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL DESGASTE.

La primera y más primitiva explicación de la naturaleza de las fuerzas de fricción que hay entre dos superficies se basó en la colocación de asperezas, unas sobre otras, y el coeficiente de fricción fue igualado numéricamente a la tangente del ángulo de inclinación de una aspereza individual. La figura 23 muestra la superficie de un sólido de acuerdo al modelo de Bernard Forest de Belidor en 1737. El trató de explicar la fricción por la colocación de una protuberancia esférica, en una depresión formada por tres protuberancias también esféricas. La construcción geométrica muestra que el coeficiente de fricción es 1:3, y esta relación geométrica fue la base de todos los cálculos posteriores.



Figura 23. Superficie de un sólido, según Bernard Forest de Belidor [16].

Las propiedades de ambos cuerpos influyen en el comportamiento de sus capas superficiales y puede tener lugar penetraciones de las asperezas de uno de los cuerpos en el otro, la formación de surcos y hasta el desprendimiento de pedazos del cuerpo [16].

Las temperaturas elevadas en combinación con altas presiones en los puntos de contacto pueden conducir a cambios significativos en la capa superficial, en sus propiedades y en su geometría y crearse esfuerzos térmicos, procesos de tratamiento térmico, así como fenómenos de oxidación, formación de compuestos químicos y difusión. Durante todo el proceso, los cambios en la capa superficial generan deformaciones importantes y variaciones en las propiedades lo que unido a las porosidades del sustrato del material original, determinará la resistencia al desgaste. El daño que resulta del desgaste es acumulativo así que la resistencia al desgaste es sensitiva en extremo a los cambios en las propiedades del material e intervienen muchos factores. De ahí la conveniencia de tratar el problema como un sistema, tal como se muestra en la figura 24.



Figura 24. Diagrama que muestra los factores que afectan la fricción entre sólidos [16].

Una variedad de características en los materiales ha demostrado que se puede establecer una correlación con el desgaste o tener algún efecto en él. Estas propiedades incluyen la dureza, módulo elástico, resistencia a la fluencia, temperatura de fusión, la estructura cristalina, microestructura y la composición.

Se ha demostrado experimentalmente y teóricamente que la dureza de un material se correlaciona con su tasa de abrasión. M. M. Khruschov, llevó a cabo una gran cantidad de pruebas y encontró una relación inversa entre la tasa de abrasión y la dureza por medio del tratamiento de recocido para materiales puros. También se ha encontrado que el desgaste abrasivo depende de la estructura y orientación de su estructura cristalina. Con respecto a la microestructura del material la relación del tamaño de grano con el tamaño de partículas abrasivas es importante, granos abrasivos grandes tienden a crear grandes virutas de desgaste.

Además de las propiedades del material el medio ambiente también es un factor importante en el desgaste. Entre estos factores encontramos, temperatura, velocidad de contacto, carga unitaria del abrasivo sobre el material, humedad y efectos corrosivos.

1.2.7. EVALUACIÓN DEL DESGASTE [2] [18] [19] [20].

Desde la década de 1950 se ha trabajado fuertemente en la formulación de modelos que permitan expresar matemáticamente la variación del desgaste durante el contacto de superficies en movimiento, sin lograrse un avance significativo. Las principales dificultades se originan en la presencia de factores microscópicos, entre los cuales puede mencionarse la calidad superficial, las heterogeneidades del material y la temperatura localmente desarrollada, elementos normalmente dejados de lado por la mecánica clásica. El desarrollo de nuevas tecnologías, aeroespacial e industrial, en las décadas de 1950 y 1960 impulsó los estudios de adhesión y desgaste apoyado en ecuaciones basadas en la mecánica de contacto que utilizan propiedades del material, tales como su módulo de elasticidad E y dureza H. En esa época se produjeron grandes avances en la identificación y el entendimiento de los mecanismos asociados a los diferentes procesos de desgaste: deslizamiento, abrasión, erosión. Conceptos como área real de contacto, adhesión, transferencia de material entre superficies en contacto, ángulos críticos para abrasión y erosión y la mecánica del contacto de superficies rugosas fueron bien desarrollados. En las décadas posteriores (1970-1980) el desarrollo de la instrumentación avanzada (microscopio electrónico de barrido, instrumentos para el análisis de la superficie, etc.) facilitó la investigación sobre el estado de las superficies permitiendo la identificación de los mecanismos presentes durante el desgaste, tanto a nivel de laboratorio como en la industria.

Posteriormente se desarrolló un modelo en el cual la rapidez de desgaste es proporcional a la carga normal aplicada P e inversamente proporcional a la dureza del material H relacionados a través de una constante K. Este modelo, aparentemente muy sencillo, es empleado a menudo en aplicaciones de ingeniería y ha servido de base para el desarrollo de modelos más elaborados que intentan dar una interpretación más amplia a los fenómenos presentes en la interacción de superficies conocida como ecuación de J. F. Archard (1918-1989):

$$K = \frac{V * H}{L * W}$$
 Ec. 1

Donde K es el coeficiente de desgaste, V es el volumen gastado, L es la distancia de deslizamiento, W la fuerza normal entre las superficies y H es la dureza a la penetración, del cuerpo más suave.

1.3. CORROSIÓN [6], [10], [21], [22].

1.3.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

La corrosión de los metales es un fenómeno natural. En efecto, salvo raras excepciones (el oro, el hierro de origen meteorítico), los metales están presentes en la Tierra en forma de óxido en los minerales, (como la bauxita si es aluminio, la hermatita si es hierro, etc.). Desde la prehistoria, toda la metalurgia ha consistido en reducir los óxidos en bajos hornos y luego en altos hornos, para fabricar el metal. La corrosión, de hecho, es el regreso del metal a su estado natural, el óxido. Los materiales, y en especial los metales, son obtenidos a partir de especies minerales estables en las condiciones naturales. Por tanto, al ser expuestos a las condiciones ambientales, una vez extraídos, tienden a estabilizarse química y energéticamente. El paso espontaneo de estos materiales a su estado natural combinado, es llamado corrosión. Los materiales no metálicos, como polímeros o cerámicos, tienen un mecanismo de deterioro distinto al de los metales y en estos casos se habla de degradación.

1.3.2. PERDIDAS ECONOMICAS OCASIONADAS POR LA CORROSIÓN. [23]

Como es bien conocido en el caso de los metales, a menos que se les proteja adecuadamente se corroen fácilmente. Ejemplos son el hierro y los aceros ordinarios que se transforman con mayor o menor rapidez en herrumbre. La corrosión es para la mayoría de los utilizadores de los metales, una fuente continua de preocupación que puede llegar a manifestarse hasta en la vida cotidiana. Entre las consecuencias de la corrosión cuyos efectos vemos diariamente se pueden señalar como ejemplos:

- Perforación de tuberías de distribución de agua, de gas o de otros fluidos, con las consiguientes pérdidas económicas y los riesgos inherentes.
- Deterioro de estructuras metálicas, vigas y soportes.
- Destrucción de equipos o disminución de su vida útil (intercambiadores de calor, torres de refrigeración, bombas de impulsión, compresores, turbinas, etc.).

Las consecuencias económicas una vez superadas, en cierta medida, las dificultades para evaluarlas, han proporcionado datos espectaculares y, a la vez, preocupantes. Se considera que entre un 25 y un 30% de la producción mundial de hierro es destruido anualmente por la corrosión. Las estimaciones avanzan aún más y proporcionan el dato de que los costos producidos por la corrosión oscilan cerca del 4% del P.I.B. de los países industrializados. Muchos de estos gastos podrían evitarse con un mayor y mejor uso de los conocimientos y técnicas que hoy en día están disponibles. Los sectores de trasporte, marina, y construcción son los de mayores costos, debido al fuerte impacto de la intemperie y el agua de mar sobre la corrosión, así como evitar las incrustaciones, pueden suponer un ahorro de grandes cantidades de dinero por la prolongación de la vida útil del equipo, elementos o dispositivos y una mejor seguridad operacional y de servicio. Evidentemente, la planificación de un sistema de protección concreto deberá tener el soporte de un excelente conocimiento de los fenómenos de corrosión e incrustación.

1.3.3. MECANISMOS DE CORROSIÓN. [23]

Los metales están constantemente expuestos a la acción de la atmósfera, que como se sabe, está compuesta principalmente de 79 partes de nitrógeno y 21 partes de oxígeno. Como el nitrógeno es un gas muy poco activo, puede decirse que prácticamente inerte, toda la acción atmosférica depende de la actividad del oxígeno. Se define a la corrosión, en general, como la destrucción lenta y progresiva de un metal por la acción de un agente exterior. La corrosión atmosférica es la producida por la acción combinada del oxígeno del aire y la humedad. Pero existe también la corrosión química, producida por la acción de los ácidos y los álcalis. Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. Por la morfología del ataque, como se muestra en la figura 25, (ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc.); por el medio que lo produce (corrosión por ácidos, corrosión por sales fundidas, corrosión atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc.); por las condiciones físicas que lo motivan (corrosión por cavitación, por corrientes parásitas, etc.).



Figura 25. Representación esquemática de los distintos tipos de corrosión de acuerdo con la morfología del ataque [22].

Corrosión uniforme, homogénea o generalizada. El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos.

Corrosión en placas o selectiva. El ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose, por el contrario, en determinadas zonas de la superficie metálica como se muestra también en la figura 25. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma

de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales de que están constituidas.

Corrosión por picadura. El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 o 2 $[mm^2]$ por cada picadura y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. El metal queda picado, terminando en general por quedar con grandes rugosidades en su superficie. La forma de ataque se representa de nuevo esquemáticamente en la figura 25 y en la figura 26.



Figura 26. Corrosión por picadura en un acero al carbono [22].

Corrosión intergranular. Es un tipo de corrosión que afecta a la unión de los granos de los constituyentes de los metales, debilitando la resistencia del conjunto de tal manera que a veces se rompen las piezas al menor esfuerzo. La figura 27 muestra un acero inoxidable sometido a ataque intergranular intenso en ácido nítrico caliente.



Figura 27. Corrosión intergranular en acero inoxidable austenítico en contacto con HNO₃ caliente [22].

Corrosión en resquicio. Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión y es, en general, difícil.

Corrosión bajo tensión. Se conoce también como corrosión fisurante y se da cuando la aleación (es muy poco habitual en metales puros), está sometida a tensión mecánica de tracción, bien sea aplicada o residual. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión a velocidades de propagación
que pueden alcanzar los 2 o 3 $[^{mm}/_{h}]$. El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular, circunstancia que depende fundamentalmente de las características metalúrgicas de la aleación). En la figura 28 se muestra una micrografía correspondiente a grieta transgranular.



(b)

Figura 28. (a) Grieta transgranular originada por corrosión bajo tensión en acero inoxidable austenítico. (b) Detalle de la grieta anterior [22].

1.3.4. ACEROS INOXIDABLES VS LA CORROSIÓN.

Los aceros inoxidables son resistentes a la corrosión, y no tienen una composición química definida. Generalmente, el acero inoxidable engloba a las aleaciones cuyo constituvente principal es el hierro, con un contenido mínimo de 10 a 11 % de cromo. El cromo es un metal con gran afinidad al oxígeno, y le confiere al acero la habilidad de formar una capa pasiva, protectora de óxidos, que protege la matriz del hierro por lo que el acero resiste a la corrosión en atmósferas no contaminadas, y es por esta característica particular que se deriva la designación popular de inoxidables. En la superficie del acero inoxidable, expuesta a un ambiente oxidante, crece una capa de óxido crómico. Esta capa de óxido convierte la aleación de activa en pasiva. Se trata de una capa adherente, impermeable, transparente y autorregenerable, como se ilustra en la figura 29. Es decir una capa que deja pasar la luz, pero no los agentes corrosivos (agua, oxigeno, etc.) y sí, por causas mecánicas se rompe, se vuelve a regenerar automáticamente. Según su estructura cristalina, los aceros inoxidables se clasifican en tres grupos: martensíticos con estructura cristalina cúbica o tetragonal centrada en el cuerpo, ferríticos con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, y austeníticos con estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Además de estos tres grupos clásicos, se han desarrollado otras familias de aceros inoxidables, que han adquirido mucha importancia como los endurecidos por precipitación, aceros dúplex y aceros patinables resistentes en condiciones atmosféricas.



Figura 29. Capa de Cr_2O_3 en la partícula de polvo de cromo situado en la zona inferior izquierda de la micrografía [21].

Aceros inoxidables martensíticos.

Contienen de 10 a 18% de Cr, como principal elemento, siendo C el siguiente elemento importante. Presentan moderada resistencia a la corrosión. Las especificaciones más comunes AISI (American Iron Steel Institute) son 410, 420, y 431. Se utilizan en aplicaciones que requieren dureza y resistencia mecánica (hojas de cuchillo y tijeras, instrumental quirúrgico, pernos, etcétera).

Aceros inoxidables ferríticos.

Contienen de 11.5 a 30% de Cr, como principal elemento de aleación, con un contenido limitado de C. se conocen también como aceros inoxidables al cromo o como aceros inoxidables no endurecibles. Poseen una resistencia a la corrosión de moderada a buena. Las especificaciones más comunes son AISI 430,409 y 434. Frecuentemente se usan en equipo y utensilios domésticos, como revestimiento en interiores y ambientes poco agresivos. Así mismo, tienen múltiples aplicaciones industriales (silos, andadores, tubos, etcétera).

Aceros austeníticos.

Contienen cromo (18-30%) y níquel (4-22%), como principales elementos de aleación, y el contenido de carbono se mantiene a niveles bajos. También son conocidos como aceros "18-8" o aceros de cromo-níquel endurecibles por trabajo mecánico. Presenta excelente resistencia a la corrosión, soldabilidad y son funcionales a temperaturas extremas. Las especificaciones más comunes incluyen AISI 301, 304, 316 y sus variantes. Tienen una amplia gama de aplicaciones como mobiliario y equipo doméstico, ductos, tanques, recipientes, en las industrias de alimentos, colorantes, química, petroquímica, entre otras, razón por la que se consideran los más empleados en la mayoría de los países del mundo.

1.3.4.1 PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE 316

El proceso de fabricación inicia con la fusión de hierro, chatarra y ferroaleaciones de acuerdo al grado de acero inoxidable a preparar; continúa con la refinación de acero para eliminar impurezas y reducir el contenido de carbono; posteriormente el acero liquido se cuela en continuo, se corta en planchones y se forman los rolles rolados en caliente. El proceso finaliza con el molino de laminación en frio, recocido y limpieza.

Como ya se menciono antes la familia de aceros inoxidables pueden clasificarse en familias, parte de estas familias corresponden a las particulares estructuras cristalinas formadas en la aleación: austenita, ferrita, martensita, dúplex y aleaciones endurecidas por precipitación. Los aceros inoxidables austeniticos constituyen la familia con el mayor número de aleaciones disponibles, integra las series 200 y 300 AISI. Sus características son las siguientes: excelente resistencia a la corrosión, endurecidos por trabajo en frio, excelente factor de higiene y limpieza. Como su nombre lo indica, tiene configuración metalográfica austenítica. Esta estructura cristalina es cúbica centrada en caras (fcc) En la figura 30, se muestra la microestructura de un acero inoxidable tipo 304 que ha sido recocido a 1 065°C y enfriado por aire [30].



Figura 30. Microestructura de la austenita (x500) [32].

La tabla 6 muestra el porcentaje de carbono y los tipos aleantes utilizados para la producción de los aceros inoxidables 316.

Tabla 6. Composición del acero inoxidable 316									
AISI	UNS	% C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%P	%S	Otros
316	S31600	0.08	2	1	17	12	0.045	0.03	2 Mo

La adición de níquel hace más difícil la representación de los diagramas de equilibrio por ser ahora mayor el número de variables que intervienen. En la figura 31 se muestra el diagrama hierro-cromo-níquel y la fase austenítica que corresponde según la composición del acero inoxidable 316.



Figura 31. Diagrama Fe - Cr - Ni a temperatura ambiente (Wever y Jellinghaus)

1.3.4.2. METALOGRAFIA EN COLOR DE LOS ACEROS INOXIDABLES MEDIANTE LA TECNICA DE ATAQUE COLOREADO [31].

En estas técnicas, el color se forma por fenómenos de interferencia. Los ravos de luz que inciden en la superficie metálica recubierta de una película se reflejan desde ambas superficies (superficie del metal y superficie de la película). Con ello se obtiene un efecto de interferencia que dependerá de la longitud de onda de la luz en el aire, del espesor, y del índice de refracción de la película. El ataque coloreado es, fundamentalmente, un proceso controlado de corrosión electroquímica a través del cual se forma una película estable en la superficie de la muestra. En ellos, los productos de corrosión producidos durante el ataque se disuelven en la solución y no intervienen para nada en la posterior identificación metalográfica. La metalografía en color mediante la técnica de ataque coloreado tiene un campo muy interesante de aplicación en la observación microscópica de los aceros inoxidables, su empleo no solo está orientado a la obtención de imágenes visualmente agradables sino también, debido al elevado contraste de colores, a la identificación de fases secundarias, de zonas de material con diferencias en la composición química (segregaciones) y el empleo en la metalografía cuantitativa mediante análisis de imagen. En estos materiales, uno de los reactivos de ataque coloreado mas empleado es el reactivo Beraha que contiene *HCL*, $K_2S_2O_5$ y (*NH*₄*FHF*). Sin embargo los autores, han obtenido resultados muy diferentes con la versión modificada de este agente de ataque coloreado, conocido también como reactivo de Bloech y Wedl que contiene solamente HCL y $K_2S_2O_5$. Se hicieron pruebas sobre acero inoxidable y la composición elegida del reactivo de ataque coloreado fue la siguiente:

En 100 [ml] de solución:

HCL (33%): 10-15 [ml] *K*₂*S*₂*O*₅: 200-500 [mg]

La preparación del reactivo de ataque debe efectuarse instantes previos a su aplicación, pues la solución se deteriora muy rápidamente en contacto con el ambiente. Una vez efectuado el ataque metalográfico, las muestras se enjuagaron en agua y luego se sometieron a limpieza ultrasónica en alcohol. Finalmente, se secaron en aire caliente y se procedió a su observación metalográfica. La figura 32 muestra la microestructura de un acero inoxidable austenítico, revelado mediante este agente de ataque coloreado. En ella se observan claramente los granos equiaxiales de austenita, coloreados de forma diferente, debido a su distinta orientación cristalográfica sobre el plano de observación.



Figura 32. Micrografías de aceros inoxidables obtenidas mediante la técnica de ataque colorado [31].

1.3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS) [25], [26].

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el proceso 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. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en señal de potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, 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". En el caso de los estudios de corrosión que estudian la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancias medialos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E = IR$$
 Ec. 2

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ$$
 Ec. 3

En la ecuación 3, Z representa la impedancia del circuito con unidades de ohm. Es necesario notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Herz (Hz) o número de ciclos por segundos ($\begin{bmatrix} 1\\ - \end{bmatrix}$).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el reciproco de la impedancia y es un parámetro de importancia de los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los quipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$
 Ec. 4

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. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". 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 de -1).

Representación de datos

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas: componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z''), y Módulo de la impedancia (|Z|) y ángulo de fase (Φ), contra la frecuencia (f).

Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, ha sido presentado en el texto anterior, ver figura 33 y corresponde a graficar Z'' contra Z', muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor.

En este caso, la respuesta es caracterizada por la resistencia de un semicírculo.



Figura 33. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C) a diferentes frecuencias (R=10 [ohm], C=0.0001 [F cm^{-2}], f máxima = 10^{5} [Hz], f mínima = 10^{-2} [Hz]). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia [26].

Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variables. Los gráficos de Bode más comunes son:

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

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. La figura 34 corresponde a los gráficos de Bode.



Figura 34. Gráfico de Bode de |Z| vs f, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} . [26]

Análisis gráfico

La exposición que describe los componentes real (Z') y (Z'') de impedancia (mostrado en la figura 37) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal con un medio dado. A partir del diagrama de Nyquist es posible

estimar el valor de la resistencia de la solución (R_{sol}) , como el límite a alta frecuencia de Z'. La suma de la "resistencia a la polarización" (R_p) y R_{sol} , es igual al límite de Z'a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y el valor de R_p . Este tipo de análisis se muestra en la figura 35.



Figura 35. Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. $R_{sol} = 1$ ohm, Rp = 10 ohm, $C_{dl} = 0.0001$ F cm⁻². [26]

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios EIS es la estimación de parámetros, a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial. Esta relación se presenta cuando la relación *RC* es grande.

1.3.6. SISTEMAS DE PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN. [27]

Los daños por corrosión pueden disminuir aplicando métodos apropiados de protección anticorrosiva para modificar el sistema de corrosión, preservando la integridad de los metales. Las modificaciones pueden contemplar tratamiento del medio ambiente aplicando inhibidores o la aplicación de medios de protección anticorrosiva a la superficie del metal con recubrimientos metálicos, de pintura, de conversión química, concreto o protección electroquímica (protección anódica o protección catódica).

La lucha contra la corrosión debe iniciar desde la etapa de elaboración de un proyecto, especialmente con la selección de un metal o aleación resistente a la corrosión en las condiciones ambientales de servicio. Sin embargo, en los casos cuando la selección de un metal resistente no es posible, por razón tecnológica o no factible económicamente, es indispensable aplicar el método adecuado de protección contra la corrosión.

Independientemente de la diversidad de métodos para protección contra la corrosión, la solución de un método dado no es tarea fácil. Los métodos que existen no son universalmente aplicables y su elección depende de las características específicas del medio ambiente y, en muchos casos, depende también de consideraciones económicas y ecológicas.

Aleación de metales para mejorar la resistencia a la corrosión.

El proceso de aleación, con otros metales o no metales, se realiza con el objetivo de aumentar su resistencia a la corrosión o disminuir la posibilidad de desarrollo de formas peligrosas de corrosión, como por ejemplo, la corrosión localizada. Así mismo, mejorar las propiedades mecánicas y tecnológicas de los metales.

El desarrollo de aleaciones, de metales resistentes a la corrosión, se realiza en las siguientes direcciones:

1) Introducción de elementos de aleación que ayudan a la formación de una capa en la superficie del metal creada por sus productos de corrosión, que resultan en una barrera física muy eficiente entre el medio ambiente agresivo y la aleación. Por ejemplo, la aleación de Cu con Al, aumenta la resistencia a corrosión del cobre en condiciones atmosféricas. Así mismo, la aleación de los aceros de cromo-níquel con molibdeno (Mo) resulta en una aleación más resistente en medios que contienen iones cloruro (Cl).

2) Introducción de elementos de aleación, que disminuyen la actividad anódica del metal, son elementos de metales que se pasivan fácilmente o elementos que aumentan la resistencia térmica del mismo (corrosión química en altas temperaturas). Por ejemplo, la aleación de aceros de carbono con cromo (Cr), produce una resistencia mayor de estas aleaciones en ambientes oxidantes; así mismo, la aleación de cobre con oro (Au).

3) Introducción de elementos de aleación que disminuyen la actividad catódica del metal y de esta manera, dificultan el proceso de reducción del ion de hidrógeno en medios ácidos. Otro ejemplo es la formación de amalgama en electrodos de Zinc, que son partes de fuentes electroquímicas de electricidad (pilas, baterías galvánicas), para disminuir su corrosión.

Tratamiento del medio corrosivo.

El tratamiento del medio agresivo, con el objetivo de disminuir su agresividad en metales, ha encontrado una gran popularidad en las industrias como método de protección anticorrosiva. Sin embargo, este tratamiento es apropiado cuando el medio ambiente agresivo tiene un volumen limitado o es poco renovable. En el caso de protección contra la corrosión electroquímica, el tratamiento de desactivación del medio ambiente se realiza principalmente a través de la disminución del contenido de despolarizador o introduciendo un inhibidor de corrosión. Un cambio favorable del ambiente, en los aspectos de su agresividad corrosiva, se puede lograr con una disminución de temperatura, velocidad de movimiento y concentración del medio ambiente.

Recubrimientos anticorrosivos.

El método más divulgado para la protección anticorrosiva de metales y aleaciones, consiste en aplicación de diversos recubrimientos protectores metálicos o no metálicos. En la mayoría de los casos, con estos recubrimiento se logra no sólo proteger el metal de corrosión, sino dar un aspecto decorativo al producto final o bien, crear ciertas propiedades funcionales en la superficie del mismo (conductividad eléctrica, dureza, aislamiento eléctrico entre otras).

Recubrimientos metálicos.

Los recubrimientos metálicos encuentran una aplicación muy importante como medio de protección anticorrosiva. Estos recubrimientos no solamente protegen el metal base de la corrosión, sino proporcionan a la superficie varias propiedades físico-mecánicas, como dureza, conductividad, resistencia a fricción, formación de buena soldadura, aspectos decorativos, etcétera. Dependiendo de la polaridad del recubrimiento (potencial electroquímico), al respecto del metal protegido, los recubrimiento pueden ser catódicos o anódicos.

Los recubrimientos catódicos presentan, en condiciones específicas potencial electroquímico más positivo que el del metal, mientras los anódicos a uno más negativo respecto del metal sobre el cual han sido depositados. Por ejemplo, catódicos al respecto de los aceros al carbón son los recubrimientos de cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr), oro (Au), plata (Ag), mientras que anódicos son los de zinc (Zn) y cadmio (Cd).

Los recubrimientos catódicos protegen el metal mecánicamente, como una barrera física entre el metal y el medio ambiente agresivo. Por esta razón, el recubrimiento principal para este tipo de recubrimientos es que no sea poroso. Los poros y micro-grietas permitirán que el metal base sufra corrosión, ya que generarán sitios anódicos, mientras el recubrimiento jugará el papel del cátodo en la celda de corrosión creada.

Los recubrimientos anódicos protegen el metal electroquímicamente. Las áreas abiertas del metal base a través de poros son cátodos y no se corroen, mientras el recubrimiento representa un área anódica para la celda de corrosión y poco a poco será destruida, sacrificando al recubrimiento. En este caso, es necesaria la presencia de una masa con el suficiente espesor de recubrimiento, mientras que su porosidad no es de tanta importancia. Los recubrimientos metálicos se obtienen por medio de una gran variedad de métodos, de los cuales los más comunes son los siguientes: inmersión en metal fundido, metalización autocatalítica, electrodeposición y deposición química, dispersión. La selección del método depende de las condiciones de servicio del artículo que se recubrirá, la naturaleza del metal-recubrimiento y metal base, el carácter y dimensiones del artículo para recubrir, así como, de las consideraciones económicas y ecológicas.

Recubrimientos inorgánicos.

Los recubrimientos inorgánicos poseen muy buenas propiedades fisicoquímicas y resistencia química, por lo que han encontrado un amplio uso en la industria química y de la fabricación de maquinaria. Sus desventajas principales se deben a la pobre adherencia con el substrato a recubrir, así como a la diferencia que existe entre los coeficientes térmicos de estos recubrimientos y el metal substrato. La mayor aplicación han encontrado los recubrimientos de conversión, de esmaltes, cementos y concretos, así mismo revestimientos de silicatos.

Recubrimientos orgánicos de pintura.

El uso de recubrimientos de pintura es uno de los principales métodos de control de la corrosión y protección anticorrosiva de metales y aleaciones. A estos recubrimientos se les atribuye de 65 a 70 % del área recubierta de todos los recubrimientos de protección anticorrosiva. En general, las pinturas tienen un costo relativamente bajo, es sencilla su aplicación, y son un sistema de protección que combina con otros medios de protección, y no de menos importancia es la facilidad con que pueden repararse y restaurarse. Las pinturas también posibilitan la aplicación de recubrimientos con una amplia gama de colores, brillo y así como dar aspecto decorativo muy buenos a la estructura metálica. En la práctica, los recubrimientos de pintura están divididos por grupos, dependiendo de su uso en diferentes industrias y áreas: recubrimientos para vehículos de transporte, recubrimientos marinos

(resistentes a humedad y cloruros), industriales (ambientes muy agresivos), para protección de ductos, recubrimientos de arquitectura y artísticos, entre otros.

Las desventajas principales de este tipo de recubrimientos son su relativamente baja termoresistencia, su resistencia mecánica (dureza), tendencia a envejecimiento (degradación), así como resistencia química no suficiente que presenta la mayor parte de las pinturas en soluciones acuosas agresivas.

Existen muchos tipos de sistemas de pinturas disponibles en el mercado. Las resinas que se emplean para su fabricación son polímeros y están hechos de combinaciones de unidades simples de compuestos químicos, tales como resina epóxica, vinílica, acrílica, estireno, cloruro de vinilo, etilacrilato, fenol, formaldehído, butilcaucho, entre otros.

Un recubrimiento orgánico protege el metal contra la corrosión por medio de varios mecanismos:

- 1) Disminución de la velocidad de la semireacción anódica y/o catódica.
- Introducción de una alta resistencia eléctrica dentro del circuito de la celda de corrosión metal/electrolito, debido a la película orgánica no conductora aplicada sobre el substrato metálico.
- 3) Actuando como una barrera física contra especies agresivas, como agua, oxígeno y varios iones corrosivos como cloruros y sulfatos.

CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. PROYECCIÓN TÉRMICA

2.1.1. PREPARACIÓN DE PROBETAS

Una vez definido el material y las dimensiones de las probetas para su posterior recubrimiento, fue necesario seguir ciertos pasos para que la superficie del sustrato fuera la adecuada antes de la deposición, de esto dependerá en gran medida el desempeño del recubrimiento, especialmente debido a la adhesión de éste. En este caso se seleccionaron probetas de acero inoxidable 316 con dimensiones de 2.54 x 2.54 [cm] con espesor de 0.198 [cm], ver figura 36. Las cuales fueron seccionadas con la maquina cortadora por chorro con agua MACH4 serie 4020b de la marca FLOW que se encuentra en el CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Técnico) en Ciudad Universitaria. El sistema de corte por chorro de agua brinda buena calidad para cortes tridimensionales ya que corta con una precisión de hasta (+/-) 0.0127 [cm] a velocidades de hasta 1016 [cm/min]. Este sistema incluye un controlador CNC de 5 ejes para facilitar la programación, y una envolvente de trabajo de 3.96 x 1.98 [m], en la figura 37 se puede ver la cortadora.



Figura 36. Sustrato de 2.54 x 2.54 [cm] de Acero inoxidable 316.



Figura 37. Cortadora por chorro con agua marca Flow, modelo MACH4 4020b.

2.1.1.1. LIMPIEZA DE PROBETAS

La limpieza del sustrato a recubrir se llevó a cabo con etanol, con una porción de algodón se frotó suavemente la superficie para remover grasas y suciedades que se generaron al manipularlo durante el proceso de corte y después del proceso de granallado.

2.1.1.2. RUGOSIDAD

Antes del proceso de deposición se realizó un granallado para generar una buena rugosidad al sustrato, el cual consistió en arrancar material de la superficie mediante el impacto de partículas abrasivas impulsadas con chorro de aire comprimido. La pistola que se utilizó fue de la marca GONI serie 357 con boquilla de cerámica de un diámetro de 5.15 [mm], un peso de 0.95 [kg] y una presión máxima de operación de 0.827 [MPa] misma que se muestra en la figura 38.



Figura 38. Pistola de granalla marca GONI serie 357

Debido a que las partículas del material abrasivo son impactadas a gran velocidad sobre el sustrato por la corriente de aire comprimido que genera la pistola, y al fracturarse pudieran causar alguna lesión; es necesario y por seguridad contar con una cámara de granallado. Para la realización de este trabajo, se utilizaron las instalaciones de proyección térmica de la Facultad de Ingeniería UNAM, que actualmente se están adecuando para futuros procesos, ver figura 39.



Figura 39. Cámara de granallado y equipo de seguridad empleado.

El material abrasivo que se utilizó en el proceso de granallado fue oxido de aluminio (Al_2O_3) de aproximadamente 1 [mm] de diámetro, malla 12, ver figura 40, ya que este material tiende a generar una buena rugosidad en superficies metálicas para el proceso de proyección térmica.



Figura 40. Granalla de óxido de aluminio

Para poder obtener una rugosidad apropiada se definieron ciertos parámetros como la distancia de granallado la cual se fijó a 10 [cm] entre la boquilla de la pistola y el sustrato, además se empleó una presión de 6 [bar] en aire comprimido. Se realizaron pruebas de granallado con tiempos de 1.5 a 3 [min] con intervalos de 30 [s].

La rugosidad obtenida fue medida con el rugosímetro Surftest 402 de la marca MITUTOYO, ver figura 41, que promedia la rugosidad con los 5 picos más altos, los 5 valles más profundos, y la máxima distancia que hay entre el pico más alto y el valle más profundo en la muestra evaluada.



Figura 41. Rugosímetro Surftest 402

2.1.2. PARÁMETROS DEL PROCESO

La pistola que se utilizó en la proyección del recubrimiento es de la marca WIREJET-96, ésta se muestra en la figura 42. Para comenzar el proceso de proyección térmica se conectó cuidadosamente las mangueras de aire comprimido, oxígeno y acetileno a la pistola, ver figura 43 y estas a su vez estar conectadas al flujómetro y a los tanques de cada gas.



Figura 42. Pistola de proyección Térmica WIREJET-96 utilizada.



Figura 43. a) Flujómetro. b) Tanques de oxígeno y acetileno empleados.

2.1.2.1. VELOCIDAD DEL ALAMBRE

Es importante la revisión de los parámetros de la pistola antes de comenzar el proceso. La velocidad de la turbina de la pistola para el suministro de alambre debe ser idónea para una completa fundición de alambre mientras pasa por la cámara interna de combustión con que cuenta la pistola; en este caso la velocidad óptima del paso de alambre de acero inoxidable 316 de 3.17 [mm] de diámetro se encontró en 52 [cm/min]; ya que al incrementar la velocidad, el alambre no se fundiría adecuadamente al pasar "rápido" por la cámara de combustión interna de la pistola; y en su contraparte, con una baja velocidad permanecería mayor tiempo en la cámara de combustión generando problemas en la proyección; esto a lo experimentado. Este valor representa alrededor de un 20 % de la capacidad máxima de la pistola.

2.1.2.2. DISTANCIA DE PROYECCIÓN

Otro aspecto a considerar es la distancia de proyección entre el sustrato y la boquilla de la pistola para una buena deposición ya que al proyectar a una distancia corta, la flama de la pistola puede calentar demasiado el sustrato y podría afectar su superficie; con una distancia lejana al sustrato las partículas proyectadas pueden solidificarse antes de tocar la superficie debido a que las partículas presentan un rápido enfriamiento en la trayectoria hacia el sustrato.

La distancia idónea para el acero inoxidable 316 se encontró en 20 [cm] entre el sustrato y boquilla, porque al hacerlo a una distancia más cercana se podría afectar la superficie y probablemente aumentar la velocidad de formación de la capa de óxido del sustrato y de acuerdo a lo experimentado se pudo observar que el recubrimiento se desprendía. Al proyectar a una distancia lejana de los 20 [cm], se tiene como resultado una rápida salificación de las partículas proyectadas antes de arribar al sustrato, lo cual caracterizará un recubrimiento con porosidades y óxidos; ver la figura 44.



Figura 44. Distancia de proyección más conveniente.

2.1.2.3. PRESIÓN DE GASES

Una vez obtenido y revisado los parámetros de la pistola con el respectivo alambre de acero inoxidable 316 ajustado en la parte trasera de la pistola y el sustrato en la posición adecuada, el siguiente paso fue abrir válvulas de los tanques de oxígeno y acetileno y seleccionar una adecuada presión. Como primera opción se deposito el acero inoxidable con una presión en acetileno de 0.9 $[kg_f/cm^2]$ y 1.5 $[kg_f/cm^2]$ para el oxígeno. Como segunda opción para el caso del acetileno se estableció una presión de 1 $[kg_f/cm^2]$ y para el oxígeno 1.2 $[kg_f/cm^2]$ como se muestra en la figura 45. Como tercera opción se utilizaron 2.4 $[kg_f/cm^2]$ de oxígeno y 1.1 $[kg_f/cm^2]$ para el acetileno. Los parámetros de la segunda opción antes mencionada nos proporcionaron a simple vista una combustión adecuada y una deposición más limpia en comparación con la primera opción.



b)

Figura 45. a) Presión óptima de acetileno. b) Presión óptima de oxígeno.

2.1.2.4. CONSUMO DE GASES.

Para regular el flujo de gases fue necesario poner en operación la pistola; esto se realizó al mezclar los gases por medio de la válvula principal de la pistola de proyección. Encendida la pistola, con la misma válvula se giró hacia la posición de apertura restante para alcanzar una flama adecuada y se ajustó en el flujómetro la relación oxigeno-acetileno para generar la flama que fundió el material, ver figura 46.



Figura 46. a) Combinación de gases para encender pistola de proyección térmica. b) Calibración de flama al girar la válvula principal a la posición máxima. c) Flama óptima para fundir acero inoxidable 316.

Con una relación de 53 [SCFH] (Standar Cubic Feet per Hour) en oxígeno y 23 [SCFH] en acetileno, figura 47; se obtuvo una buena proyección de acero inoxidable 316. Se piensa que los valores de gasto de oxígeno y acetileno fueron adecuados debido a proporcionaban el recubrimiento más limpio y no había desprendimiento al intentar desprenderlo. Este parámetro se obtuvo de manera experimental.



Figura 47. Relación de gases utilizado en flujómetro.

El siguiente proceso fue proyectar el alambre sobre el sustrato ya preparado. Una vez obtenida la relación de gases y la pistola de proyección térmica en funcionamiento con el alambre colocado, transcurrieron unos segundos para que la turbina alcanzara la velocidad idónea; se debió tener en cuenta la distancia de 20 [cm] entre boquilla y sustrato; posteriormente se inició la alimentación de alambre accionando la manija de paso del alambre a la posición "Encendido" (apertura del alambre), accionando esta manija el proceso de proyección comenzó con el atomizado de las partículas fundidas de acero inoxidable 316 sobre el sustrato, la figura 48 muestra el proceso de proyección.



Figura 48. Proceso de proyección térmica.

2.1.2.5. PATRÓN DE ROCIADO

Para el patrón de rociado se prosiguió de la siguiente forma, una vez sujeto el sustrato y la pistola preparada para proyectar, se inició una trayectoria desde el punto 1 y se trató de cubrir la totalidad del área del sustrato a una velocidad constante para poder depositar una capa homogénea en toda la pieza hasta llegar al punto 2, como se muestra en la figura 49.



Figura 49. Patrón de proyección.

2.1.2.6. TIEMPOS DE PROYECCIÓN

Los tiempos de proyección para nuestro proceso comprenden de 20, 30 y 40 segundos para su respectivo análisis. Para terminar el proceso de proyección se desvió la pistola unos centímetros del sustrato e inmediatamente se suspendió la alimentación de alambre con la manija en una posición de 90° (interrupción de alambre), después se cerró la válvula principal completamente.

2.1.2.7. TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO

Para el caso de las probetas proyectadas en este estudio se encontró que no era necesario precalentar el sustrato, durante varias proyecciones calentamos el material base con la flama de la pistola de proyección térmica y en todos las deposiciones hubo desprendimiento del recubrimiento, se piensa que los óxidos generados en la superficie del sustrato al momento de calentar con la flama de la pistola y los añadidos con la interacción de la partícula con el ambiente fueron los que provocaron una adherencia débil entre el recubrimiento y el sustrato. Estos recubrimientos también mostraron una proyección menos limpia es decir más oscura en la superficie como si se contaminara de muchos óxidos.

2.2. PRUEBA DE ADHERENCIA

Para las pruebas de adherencia se utilizaron 3 lotes de 2 probetas con los parámetros ya antes establecidos, descritos en el proceso de proyección térmica, seguidamente se prepararon los dollies (probeta de soporte), de acuerdo a las condiciones de la norma ASTM D45 41-09, con un área de contacto en diámetro en la cara superior en promedio de 3.06 [cm^2].

Estos nueve dollies fueron lijados con papel SiC malla 80 con el fin de aumentar la adherencia entre la superficie del dollie y la superficie del recubrimiento para después recibir limpieza ultrasónica durante 15 [min] con una disolución agua-etanol 50-50 con el equipo ELMASONIC. Se preparó el pegamento con el kit adhesivo "Araldite" del equipo Pull-Off "ELCOMETER 106" que consta de dos pastas epoxi (parte A: ESTÁNDAR 2K/Resina epoxy novolac Bisphenol; parte B: STANDARD 2K/Indurente Polyamide) equipo que pertenece al laboratorio de Materiales y Superficies del Posgrado de la Facultad de Ingeniería, para después dejar secar las muestras durante 3 días. Posteriormente se acudió al Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM para utilizar la máquina de tracción AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN, la cual posee una alta fiabilidad y una precisión en el ensavo de materiales de hasta ±0.5 % de los valores utilizados, una capacidad de muestreo de 1 [msec] (1000 [Hz]). Consta de mordazas con las siguientes características: un rango de apertura de 0-7 [mm], ancho de agarre de 25 [mm], profundidad de agarre de 55 [mm] y una capacidad de peso de agarre en la mordaza superior de 3.6 [kg], que se utilizan para sujetar una amplia variedad de tipos de muestras [28], esta máquina de pruebas puede verse en la figura 50.



Figura 50. Máquina para prueba de tracción AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN utilizada.

Adicionalmente se realizaron pruebas de adherencia con el dispositivo "ELCOMETER Pull-Off 106", su cuerpo es de aluminio anodizado y sus bases son de acero, posee un anillo base que sirve de soporte en las pruebas de acero plateado. Los dollies estándar para este equipo deben tener un diámetro de 19.8 [mm], el equipo y sus accesorios pueden apreciarse en la figura 51.



Figura 51. Equipo de Pull-Off "ELCOMETER 106" empleado y planos de la probeta de la prueba de adhesión "dollie".

2.3. PRUEBA DE DESGASTE

Para obtener el coeficiente de desgaste del sustrato sin recubrimiento, se cortaron probetas cuadradas de 5 x 5 [mm] de acero inoxidable 316 como se muestra en la figura 52 con el método de corte por chorro de agua en el área del CCADET para adaptarlas al equipo "Swansea Tribology Centre Cygnus" que se encuentra en el laboratorio de Materiales y Superficies de Posgrado de la Facultad de Ingeniería.



Figura 52. Cuadros de 5 x 5 [mm] y espesor de 2 [mm]

De manera similar se procedió con las probetas proyectadas con los parámetros previamente establecidos, ver figura 53.



Figura 53. Pieza cuadra de 2.54 x 2.54 [cm] proyectada

Una vez desprendidos los cuadrados de las láminas, estos se pegaron con Kolaloca® para adaptarlas al equipo de tribología como se muestra en la figura 54.



Figura 54. a) Probeta para la prueba de desgaste y b)Planos de la probeta.

Después de unir los dos componentes, se limpiaron por método ultrasónico durante 10 [min] con el equipo ELMASONIC que se muestra en la figura 55, con el propósito de eliminar cualquier partícula suelta que afectara el peso de la probeta, usando como medio de limpieza una mezcla de agua con etanol 50-50, además de eliminar cualquier vestigio de suciedad.



Figura 55. Limpieza de la probeta conjunta con el equipo ELMASONIC.

Después de la limpieza, la probeta se pesó cuidadosamente en una balanza analítica de la marca Explorer OHAUS, como se muestra en la figura 56, que se encuentra en el Laboratorio de Materiales y Superficies de Posgrado de la Facultad de Ingeniería.



Figura 56. Balanza analítica OHAUS Explorer utilizada.

Ya obtenido el peso inicial de cada probeta se llevó a cabo el ensayo de desgaste de las tres probetas en el equipo Swansea Tribology Centre Cygnus mostrado en la figura 57. Se realizaron tres ensayos para cada tiempo de proyección que se había definido desde el inicio (20, 30 y 40 [s]). Los parámetros para el ensayo fueron los siguientes: velocidad de rotación del equipo de 150 [rpm], la distancia de recorrido de 1000 [m], además la carga de 1 [kg] sobre el disco donde se colocaron las probetas, no hubo lubricación en el proceso de desgaste.



Figura 57. Equipo tribológico empleado, STCC

Terminando el tiempo de prueba, que resultó ser de 27 [min] se desmontaron las tres probetas del equipo de experimentación para limpiarlas una vez más por limpieza ultrasónica y eliminar las partículas desgastadas que se generaron en la prueba, ver figura 58. Después de los 10 minutos de limpieza se manipularon cuidadosamente para no aportar suciedad al material, se secaron con aire tibio e inmediatamente se llevaron a la balanza para determinar el peso final de cada una de las probetas.



Figura 58. a) Probeta al inicio de la instalación. b) Probeta desgastada.

Con la diferencia de pesos en cada prueba y la densidad experimental del acero inoxidable se encontró el volumen de material que fue desprendido en cada ensayo, para después sustituirla en la ecuación de J. F. Archard, (ecuación 1 de la página 26), junto con los demás datos.

2.4. PRUEBA DE DUREZA

Para obtener el valor de la dureza necesaria para dicha fórmula se procedió a someter al recubrimiento al ensayo de dureza Rockwell C, sujeta a la norma ASTM E18, con la máquina de ensayos "Wilson / Rockwell Hardness Tester Series 500" ubicada en el laboratorio de Materiales y Superficies del Posgrado de la Facultad de Ingeniería, la cual se muestra en la figura 59. Una vez registrados el promedio de 7 pruebas de dureza, eliminando la más alta y la más baja, fue necesario cambiar de escala Rockwell C a escala Rockwell B de acuerdo con las tablas de la norma ASTM E140, estos valores pueden consultarse en el capítulo de resultados.



Figura 59. Equipo Wilson/Rockwell Hardness Tester serie 500.

2.5. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO SEM

Para observar la superficie de las probetas sujetas a desgaste, se utilizó el microscopio electrónico de barrido Serie XL20 de la marca Philips, mismo que se muestra en la figura 60 ubicado en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) de la Facultad de Ingeniería, UNAM.



Figura 60. Microscopio Electrónico de Barrido SEM, de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM). UNAM.

2.6. MICROSCOPIO ÓPTICO

El recubrimiento obtenido se observó de manera transversal a través del microscopio óptico Epivert de la marca LEITZ, acoplado con una cámara "OLYMPUS UC30", que pertenece al laboratorio de materiales y superficies del Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) ubicado en Postgrado de la Facultad de Ingeniería, mismo que se puede ver en figura 61.



Figura 61. Microscopio Óptico "Epivert" de la marca LEITZ, acoplado a una cámara "olympus UC30".

2.7. PRUEBAS METALOGRÁFICAS

Las muestras se prepararon para metalografía con acabado de alúmina $[1\mu m]$, posteriormente se realizo el ataque químico a las probetas proyectadas térmicamente y al material blanco. Se preparo el reactivo con la versión modificada de Behara conocida también como reactivo Bloech o Well, que contiene solamente $HCL y K_2 S_2 O_5$. La composición elegida fue la siguiente:

En 100 ml disolución:	1 ml de HCL		
	$0.05 \text{ mg } K_2 S_2 O_5$		
En 5ml disolución:	0.5 ml <i>HCL</i> 30 mg <i>K</i> ₂ <i>S</i> ₂ <i>O</i> ₅		

Antes del ataque se realizo limpieza ultrasónica de las probetas para después atacarlas durante 90 s permaneciendo sumergida. Una vez que termina el ataque se extrajo la probeta y se enjuago con agua y etanol para terminar el proceso secando con aire caliente.

2.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

Para realizar esta prueba experimental se proyectaron 3 probetas de acero inoxidable 316 cuyas dimensiones fueron de 2.54 x 2.54 [cm] con espesor de 2 [mm], con el mismo sistema y mismos parámetros de proyección mencionados en este capítulo. Se llevó a cabo el análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) sobre las probetas. El análisis ayudó a determinar el comportamiento ante el fenómeno de corrosión que se produjo sobre nuestra superficie proyectada y sobre el sistema en general.

Las probetas antes mencionadas se colocaron por debajo de las celdas de acrílico, con un área de contacto con el electrolito de 1.38 [cm²] ver la figura 62, que para este caso fue sulfato de sodio 0.1 Mol (Na₂SO₄).



Figura 62. Área de contacto entre sulfato de sodio y superficie proyectada.

La prueba de EIS necesita un generador de frecuencias como se muestra en la figura 63; el generador debe estar conectado adecuadamente al electrodo de trabajo [WE1] el cual es la probeta de 2.54 x 2.54 [cm], el electrodo de referencia [RE] de Hg/Hg₂SO₄ con disolución de relleno K₂SO₄ saturada de la marca Radiometer analytical, ver la figura 64, así como el contra electrodo de grafito [AE] ver la figura 65.



Figura 63. Potenciostato, galvanostato y amperímetro de resistencia cero con analizador en frecuencia integral de la marca ACM Istruments.



Figura 64. Electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄



Figura 65. Contra electrodo de grafito.

Las conexiones adecuadas de estos instrumentos con la celda de análisis se presentan en la figura 66.



Figura 66. Conexión del equipo para el análisis (EIS).

Una vez hechas las conexiones (el arreglo experimental de la figura 67, se dispuso a realizar las mediciones con los siguientes parámetros, ver tabla 7.

Tabla 7. Parámetros empleados en la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica					
EIS.					
Frecuencia	10 kHz-100 mHz				
Amplitud de señal	10 mV				
Frecuencia de barrido	10 Puntos por década				



Figura 67. Arreglo experimental para la prueba EIS.

El tiempo de evaluación de las probetas fue de tres semanas, equivalente a 432 horas y las lecturas se realizaron tres veces por semana.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1. RUGOSIDAD

La rugosidad inicial promedio del sustrato de acero inoxidable virgen, es decir sin granallar, fue de 0.25 [μ m]. El gráfico que relaciona el tiempo con la rugosidad superficial se ilustra en la figura 68.



Figura 68. Rugosidad del sustrato de acero inoxidable 316.

El tiempo de granallado que se eligió fue de 2 minutos obteniendo una rugosidad promedio de 10 [μ m], ya que con este tiempo se lograba la mayor rugosidad y las piezas no mostraban pandeo. Se cree que a mayor rugosidad el área de contacto del recubrimiento con el sustrato aumenta, por lo que, podría resultar en una mejora de la adhesión del sistema. El sustrato granallado se puede ver en la figura 69.



Figura 69. Pieza granallada.

3.2. RECUBRIMIENTO DE ACERO INOXIDABLE.

En probeta proyectada puede apreciarse un color plateado, brillante y limpio en comparación de otras proyecciones con parámetros distintos que parecían más oscuras y sucias, ver figura 70, por otra parte no mostró evidencia de desprendimiento de la superficie del sustrato. Los parámetros seleccionados para esta deposición fueron 1.2 $[kg_f/cm^2]$ de oxigeno y 1 $[kg_f/cm^2]$ para el acetileno.



Figura 70. a) Proyección térmica con los parámetros utilizados 316. b) Proyección térmica con los primeros parámetros encontrados.

3.3. PRUEBA DE ADHESIÓN AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN.

Después de realizar los ensayos de adhesión hubo desprendimiento del adhesivo con el dollie en todas las pruebas, ver figura 71 en la cual se pueden apreciar los resultados de cada ensayo de todos los sistemas, la probeta que arrojó la máxima fuerza de desprendimiento en el ensayo fue la probeta 20 [s]-1 (a) con un valor de 1790.007 [N].



Figura 71. Probetas sometidas a prueba Pull-Off con la máquina "AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN". a) Probeta de 20 [s]-1, b) Probeta 20 [s]-2 y c) Probeta 30 [s]-1, d) Probeta 30 [s]-2, e) Probeta 40 [s]-1, f) Probeta 40 [s]-2.

Los resultados de la prueba de adhesión realizados con el dispositivo AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN se pueden observar en la tabla 8. El comportamiento de cada probeta se puede observar en la figura 85.

Tabla 8. Prueba de adhesión con AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 KN.					
Prueba	Máxima Fuerza [N]	Desplazamiento [mm]			
Probeta 20 [s] – 1	1790.007	1.2149			
Probeta 20 [s] – 2	1374.048	0.9191			
Probeta 30 [s] – 1	1501.662	2.0355			
Probeta 30 [s] – 2	1438.423	2.3027			
Probeta 40 [s] – 1	779.400	2.063			
Probeta 40 [s] – 2	1121.65	1.700			

El valor del esfuerzo de adhesión calculando para cada ensayo se presenta en la tabla 9. La fórmula que se utilizo para este valor fue: $\sigma = \frac{F}{A}$ sustituyendo la fuerza obtenida de cada ensayo y el área de la superficie de la dollie. La gráfica comparativa del esfuerzo de adhesión por cada prueba, se muestra en la figura 72.

Tabla 9. Esfuerzo de adhesión					
Probeta	Área [mm^2]	Fuerza [N]	Esfuerzo de adhesión [MPa]		
P20[s]-1	304.805	1790.007	5.872		
P20[s]-2	311.025	1374.048	4.417		
P30[s]-1	307.90	1501.662	4.877		
P30[s]-2	307.90	1438.423	4.671		
P40[s]-1	304.805	779.400	2.557		
P40[s]-2	304.805	1121.65	3.679		



Figura 72. Esfuerzo de adhesión de las probetas sujetas a ensayo.

Las probetas de 20 [s] presentaron los mejores resultados de adhesión con un valor promedio de 5.1445 [MPa], la probeta que presentó el segundo mejor resultado individualmente fue la del parámetro 30 [s]-1 con un esfuerzo de adhesión de 4.671 [MPa]. Cabe señalar que durante el ensayo de adhesión el desprendimiento sucedió en la intercara que hay entre el pegamento y la dollie, se piensa que los valores pudieran alcanzar un mayor nivel de adhesión si el desprendimiento se hubiera realizado en la intercara del recubrimiento-sustrato como se esperaba. El recubrimiento que mostro la adhesión más estable fueron los de 30 [s].

3.4. PRUEBA DE ADHESIÓN CON EL EQUIPO "ELCOMETER PULL-OFF 106"

Después de la prueba de adhesión realizada con el equipo "ELCOMETER Pull-Off 106" las probetas presentaron el mismo comportamiento respecto a las pruebas realizadas con el equipo AUTOGRAPH AGS-X; ya que no hubo desprendimiento del recubrimiento pero si entre el dollie y el adhesivo; y es probable que el esfuerzo de adhesión pudiera ser mayor al reportado en éste análisis, ver figura 73.



Figura 73. Probetas sometidas a prueba Pull-Off con la máquina "ELCOMETER Pull-Off 106". a) Probeta de 20 [s]-3, b) Probeta 30 [s]-3 y c) Probeta 40 [s]-3, todas proyectadas a 20 [cm] de distancia.

La figura 74 indica lo que observamos a simple vista, la tabla 10 muestra el valor que se interpretó y la figura 75 la comparación de esfuerzos de las pruebas. Los resultados de la prueba de adhesión fueron los siguientes.



Figura 74. Valores de los resultados de la prueba de adhesión arrojados con el dispositivo "ELCOMETER Pull-Off 106".

Tabla 10. Valores de la prueba de adhesión con ELCOMETER Pull-Off 106.				
Prueba	Fuerza N/mm^2 [MPa]			
Probeta 20 [s]-3	4.2 (arriba de 4)			
Probeta 30 [s]-3	1.2 (arriba de 1)			
Probeta 40 [s]-3	6.6 (arriba de 6)			



Figura 75. Comparación de los esfuerzos de las probetas proyectadas durante 20 [s], 30 [s] y 40 [s] obtenidos del dispositivo ELCOMETER Pull-Off 106.

Los mejores resultados obtenidos con respecto a la prueba de adhesión realizada con los equipos; AUTOGRAPH AGS-X Serie: 5 kN y ELCOMETER PULL-OFF 106 registraron valores del orden de 5.87 [MPa] en la probeta de 20 [s] y 6.6 [MPa] para la probeta de 40 [s] respectivamente. En primera instancia debe reportarse que para el primer equipo utilizado es

necesario adecuar de manera más exacta la dollie con el dispositivo de tracción, tomar en cuenta que el equipo de sujeción debe colocarse lo más cercano al eje en el cual se realiza el desplazamiento esto ayudará a que futuras investigaciones puedan tomar valores más fieles de acuerdo a la naturaleza del ensayo. Otro punto de interés son las resinas epoxy que se utilizaron como pegamento entre la superficie del recubrimiento y la dollie ya que no proporcionaron la necesaria adhesión para realizar los ensayos de tracción. Por ende, el valor que debe destacarse para esta prueba es el realizado con el equipo ELCOMETER PULL-OFF 106 con un valor de 6.6 [MPa] con la posibilidad de mejorar este valor con relación a los recubrimientos obtenidos en esta investigación.

3.5. PRUEBA DE DESGASTE.

Los pesos iniciales y finales de todas las probetas sometidas a ensayo de desgaste se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Peso inicial y final de todas las probetas sometidas a desgaste.					
Probeta	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	Diferencia [g]	Pérdida de peso %	
20[s]-1	8.9955	8.9944	0.0011	0.0122	
20[s]-2	8.9495	8.9482	0.0013	0.0145	
20[s]-3	8.8563	8.854	0.0023	0.0259	
30[s]-1	8.9652	8.9383	0.0269	0.3000	
30[s]-2	9.0153	9.0007	0.0146	0.1619	
30[s]-3	9.081	9.0637	0.0173	0.1905	
40[s]-1	8.8639	8.8500	0.0139	0.1568	
40[s]-2	8.9441	8.9166	0.0275	0.3074	
40[s]-3	9.0267	8.9912	0.0355	0.3932	
Blanco-1	8.7507	8.7429	0.0078	0.0891	
Blanco -2	8.8393	8.8145	0.0248	0.2805	
Blanco -3	8.9007	8.8928	0.0079	0.0887	

a) Densidad del recubrimiento

Se calculó la densidad del recubrimiento con el método de volumen de agua desplazada y el peso del recubrimiento, ver la tabla 12 donde también se muestran los promedios de cada prueba.

Tabla 12. Densidad del recubrimiento.					
	Peso [g]	Volumen desalojado	Densidad experimental		
		$[cm^3]$	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$		
Prueba 1	3.7056	0.520	7.126		
Prueba 2	5.0087	0.710	7.054		
Prueba 3	3.7056	0.500	7.411		
Promedio	4.1399	0.576	7.197		
b) Volumen de desgaste

La tabla 13 a continuación muestra el volumen de desgaste de las probetas sometidas al ensayo, los valores relacionados con el material blanco fueron obtenidos con la densidad teórica, mientras que los valores de volumen desgastado de los recubrimientos se obtuvieron con la densidad experimental.

Tabla 13. Volumen de desgaste de todas las probetas sometidas al ensayo.		
Probeta	$[cm^3]$	
20[s]-1	0.000152841	
20[s]-2	0.000180630	
20[s]-3	0.0003195	
30[s]-1	0.0037376	
30[s]-2	0.0020286	
30[s]-3	0.0024037	
40[s]-1	0.00193136	
40[s]-2	0.0038210	
40[s]-3	0.0049326	
Blanco -1	0.00097989	
Blanco -2	0.0031158	
Blanco -3	0.0009924	

c) Promedio peso inicial y peso final

El promedio de pesos de las probetas antes y después de la prueba de Pin-on-Disk, así como la diferencia entre estos y su volumen desgastado se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Promedio peso inicial, Peso final y Diferencia.				
	Probetas 20[s]	Probetas 30[s]	Probetas 40[s]	Blanco
Peso inicial [g]	8.9337	9.0205	8.9445	8.8302
Peso final [g]	8.9322	9.0009	8.9192	8.8167
Diferencia [g]	0.001567	0.0196	0.02563	0.0135
Volumen [cm ³]	.000218	0.002723	0.003561	0.001875

d) Coeficiente de desgaste

Se obtuvo el coeficiente de desgaste para cada prueba con la (Ec.1 de la pagina 26), la comparación gráfica de cada valor se puede ver en la figura 70 y el promedio de cada parámetro en la tabla 15, así como la sustitución de los valores en la fórmula para la primera condición.

$$K = \frac{(1.5284x10^{-10} \ [m^3])(107.5)}{(1000 \ [m])(1 \ [kg])} = 1.6430x10^{-11} \left[\frac{m^2}{kg}\right]$$

Tabla 15. Coeficiente de desgaste.		
Probeta	$\left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	
20[s]-1	1.6430×10^{-07}	
20[s]-2	$1.9417 x 10^{-07}$	
20[s]-3	$3.4354x10^{-07}$	
30[s]-1	$4.0179 x 10^{-06}$	
30[s]-2	$2.1807 x 10^{-06}$	
30[s]-3	$2.5840x10^{-06}$	
40 [s]-1	$2.0762x10^{-06}$	
40[s]-2	$4.1076 x 10^{-06}$	
40[s]-3	$5.3025 x 10^{-06}$	
Blanco-1	$1.0533 x 10^{-06}$	
Blanco-2	$3.3492 x 10^{-06}$	
Blanco-3	$1.0668 x 10^{-06}$	

La figura 76 muestra la gráfica coeficiente de desgaste de los recubrimientos de acero inoxidable 316.



Figura 76. Coeficiente de desgaste de todas las probetas sujetas a ensayo de adhesión.

El promedio del coeficiente de desgaste para los recubrimientos y el material blanco se pueden ver a continuación en la tabla 16.

Tabla 16. Promedio del coeficiente de desgaste		
Probeta de 20 [s]	2.3400 x $10^{-7} \left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	
Probeta de 30 [s]	2.9275 x $10^{-6} \left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	
Probeta de 40 [s]	$3.8228 \times 10^{-6} \left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	
Probeta Blanca	1.8231 x $10^{-6} \left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	

Promedio del coeficiente de desgaste para las probetas proyectadas y el material blanco se muestra gráficamente a continuación en la figura 77.



Figura 77. Promedio del coeficiente de desgaste de las pruebas sujetas a ensayo.

3.5.1. Prueba de dureza

Para obtener la dureza del recubrimiento fue necesario proyectar durante 2 minutos una probeta para generar un recubrimiento con suficiente espesor para poder realizar el ensayo en la sección trasversal, también se realizaron pruebas de dureza para el material blanco.

Los resultados de dureza del recubrimiento y del acero inoxidable sin recubrir se pueden ver a continuación en la tabla 17.

Tabla 17. Prueba de dureza			
	Recubrimiento	Recubrimiento	Blanco
	Dureza HRB	Dureza HRC	Dureza HRC
Prueba 1	112	40	30
Prueba 2	108	34	30
Prueba 3	105	30	30.2
Prueba 4	105.3	30.3	30.8
Prueba 5	108	33.2	31
Promedio	107.5	33.5	30.4

Tabla 18. Relación dureza, coeficiente de desgaste y espesor			
Probeta	Dureza	Coeficiente de	Espesor [μm]
	HRC	desgaste $\left[\frac{cm^2}{kg}\right]$	
Probeta 20 [s]-1	33.5	1.6430×10^{-07}	268
Probeta 20 [s]-2	33.5	1.9417×10^{-07}	268
Probeta 20 [s]-3	33.5	3.4354×10^{-07}	268
Probeta 30 [s]-1	33.5	4.0179×10^{-06}	427.5
Probeta 30 [s]-2	33.5	$2.1807 x 10^{-06}$	427.5
Probeta 30 [s]-3	33.5	2.5840×10^{-06}	427.5
Probeta 40 [s]-1	33.5	2.0762×10^{-06}	259
Probeta 40 [s]-2	33.5	$4.1076 x 10^{-06}$	259
Probeta 40 [s]-3	33.5	$5.3025 x 10^{-06}$	259
Blanco (Sin recubrir)-1	30.4	$1.0533 x 10^{-06}$	-
Blanco (Sin recubrir)-2	30.4	3.3492×10^{-06}	-
Blanco (Sin recubrir)-3	30.4	$1.0668 x 10^{-06}$	-

La tabla 18. muestra la relación de dureza, coeficiente de desgaste y espesor de los recubrimientos proyectados térmicamente y la probeta blanca sin proyectar.

Las probetas proyectadas durante 20 [s] mostraron el menor coeficiente de desgaste de todas las probetas estudiadas, también se incluye la probeta sin recubrir (blanca), sin embargo, este resultado se debe al desgaste heterogéneo registrado en la superficie de los recubrimientos, en consecuencia, las probetas de 30 [s] presentaron el mejor resultado teniendo en cuenta que su desgaste fue homogéneo, el valor de coeficiente de desgaste se encuentra en un rango medio y es el más cercano al valor del desgaste de las probetas sin recubrir.

3.6. IMÁGENES DEL DESGASTE OBTENIDAS CON EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO SEM.

En las imágenes que se obtuvieron con ayuda del microscopio electrónico de barrido se observó la superficie de las probetas sujetas al ensayo de desgaste. La probeta proyectada durante 20 [s] se puede ver en la figura 78. Esta probeta tiene el parámetro que mostró un menor coeficiente de desgaste; las imágenes muestran un menor desgaste debido a que no fue homogéneo y por lo tanto el desgaste tampoco (con menor área de desgaste en comparación con los demás sistemas). Esto se debe a que la proyección térmica tiene un comportamiento no uniforme al momento de realizar el proceso y probablemente este recubrimiento presentó estas características.



Figura 78. Probeta de 20 [s] sujeta a desgaste con una ampliación de 40x.

La figura 78 mostrada con anterioridad revela zonas de desgaste, en ella aparecen líneas transversales debido al desgaste abrasivo. Además la proyección es porosa, como puede observarse en la figura 79 con un aumento de 100x (a) y un aumento de 800x (b). En este apartado puede verse la gran heterogeneidad de los recubrimientos por proyección térmica a la flama b).



Figura 79. Líneas de desgaste de la probeta de 20 [s], aumento de 100x (a) y 800x (b).

La probeta proyectada durante 30 [s] se observan en la figura 80, en donde se puede apreciar que en la mayoría de la superficie predominan líneas de desgaste abrasivo, esta imagen tiene una ampliación de 100x y 800x.



Figura 80. (a) Probeta de desgaste proyectada durante 30 [s] con una ampliación de 100x y una ampliación de 800x.

El desgaste provocado en las probetas de 30 [s] es mayor que la del parámetro de 20 [s], y menor que las de 40 [s]. La probeta proyectada durante 40 [s] se puede ver en la figura 81, esta probeta no muestra una pronunciada porosidad como la probeta de 20 [s], además pueden observarse las líneas transversales mas tenues a comparación de las demás proyecciones provocadas por el desgaste abrasivo en la superficie, las imágenes tienen una ampliación de 100x y 400x del recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado durante.



Figura 81. Recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado durante 40 [s], (a) ampliación de 100x, (b) ampliación de 400x.

Las imágenes de la topografía de la probeta de 40 [s] muestran los surcos menos pronunciados y además de tener el menor espesor de las tres proyecciones su superficie es la más parecida a la superficie de la prueba de desgaste de la probeta sin recubrir.

Con una ampliación de 400x y 800x se pueden observar claramente las líneas de desgaste de la probeta sin recubrimiento y también se puede apreciar surcos en el desgaste, ver figura 82.



Figura 82. Probeta de acero inoxidable sin proyectar, (a) ampliación de 400x y (b) ampliación de 800x.

Esta probeta muestra líneas de desgaste muy tenues que solo pueden observarse con una ampliación mayor. Sus características superficiales son muy parecidas a las probetas proyectadas durante 40 [s]. De igual manera se observaron los recubrimientos en la sección transversal de la probeta con el microscopio electrónico de barrido SEM. La figura 83 muestra una ampliación de 100x de la probeta recubierta durante 20 [s] y el espesor del recubrimiento con un valor en promedio de 268 [μm].



Figura 83. Ampliación 100x de un recubrimiento de acero inoxidable proyectado con la técnica de proyección térmica a la flama durante 20 [s].

La figura 84 muestra una ampliación de 100x, del recubrimiento de 30 [s] en ella puede verse el espesor de la capa siendo este el más grande de los 3 recubrimientos con un valor de 427.5 [μm]. Posteriormente se observa el espesor del recubrimiento proyectado durante 40 [s] en la figura 85 con un valor en promedio de 259 [μm]. En la figura 86 se puede apreciar una ampliación de 2000x de la interfase sustrato - capa proyectada. Se observa una zona

oscura que probablemente se trate de una porosidad ya que puede apreciarse un efecto de profundidad, y zonas con un coloramiento más oscuro, diferente al acero inoxidable claro, ambas imágenes se hicieron en la probeta proyectada durante 30 [s].



Figura 84. Recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado durante 30[s].



Figura 85. Espesor del recubrimiento de acero inoxidable proyectado 40 [s].



Figura 86. Imagen de 100x y 2000x tomadas con el Microscopio Electrónico de Barrido SEM de la Facultad de Ingeniería UNAM.

3.7. IMÁGENES DEL MICROSCOPIO ÓPTICO SECCION TRANSVERSAL

Las imágenes de la sección transversal de los recubrimientos se muestran a continuación. La probeta proyectada durante 20 [s] sin realizar algún maquinado en la superficie del recubrimiento, se puede ver en la figura 87; en esta imagen observamos porosidades dentro del recubrimiento.



Figura 87. Recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectada durante 20 [s].

La figura 88 muestra el recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado durante 30 [s]. En la imagen se puede apreciar poros distribuidos en la intercara recubrimiento-sustrato que probablemente fueron generados por algún defecto al limpiar la superficie del sustrato, al cual se le atribuye una adherencia menor.



Figura 88. Recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectada durante 30 [s].

En todas las imágenes se puede apreciar el splat característico de los recubrimientos por proyección térmica, en la figura 89, se muestra el recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectado térmicamente durante 40 [s]. Es lógico pensar que mientras más tiempo se esté proyectando la capa que se está depositando tiende a ser más gruesa, pero, durante los procesos de deposición se encontró que la naturaleza de la adhesión no solo depende del tiempo, sino de la preparación del sustrato. Un sustrato que se granalla y se mantiene limpio en todo lo posible durante el tiempo que se le provoco rugosidad hasta el momento que se deposite sobre él, mostrará mas adherencia que un sustrato que contenga suciedad o pase demasiado tiempo durante el proceso de granallado y el de proyección térmica. Se piensa que durante la proyección térmica la condición de las primeras partículas que arriben al sustrato son las más importantes ya que de ellas depende la fuerza cohesiva que exista entre el sustrato y las partículas subsiguientes, durante el depósito de acero inoxidable se generan demasiadas partículas lo que impide una verdadera visión del sustrato al momento de proyectar, es por ello que probablemente el control o medida del espesor no dependa del tiempo o cantidad de alambre que se proyecte, si no de las partículas que se adhieren al sustrato durante el tiempo que se está proyectando.



Figura 89. Recubrimiento de acero inoxidable 316 proyectada durante 40 [s].

3.8. METALOGRAFIA

Las imágenes reportadas referentes al ataque químico modificado que se hicieron sobre las probetas de acero blanco se muestran a continuación. En la figura 90 se pueden observas ampliaciones de 5x y 200x respectivamente. En primera instancia tenemos lo que podrían ser las líneas de laminación en frio características del proceso de fabricación del acero inoxidable (a). Posteriormente la imagen más características que se obtuvo revelando, una estructura característica fue la ampliación de 200x en ella se precia lo que se cree que podría ser una microestructura austenítica. En la microestructura de la austenita aparecen cristales parecidos a la ferrita pero con contornos más rectilíneos y ángulos más vivos. Los aceros inoxidables austeníticos tienen una configuración metalográfica cubica centrada en las caras (ccc). Esta familia se obtiene adicionando elementos, tales como níquel y manganeso, el contenido de cromo varia del 16 al 26 % y su contenido de carbono se mantiene siempre muy bajo. Estas características proporcionan excelente resistencia a la corrosión y un excelente factor de limpieza e higiene.



Figura 90. Acero inoxidable 316 atacado químicamente, ampliación a) 5x y b) 200x.

El ataque químico que se realizó sobre la probeta proyectada de 20, 30 y 40 [s] se puede ver a continuación a partir de la figura 92 hasta la 94, en ellas puede apreciarse la presencia de porosidades en el recubrimiento. Aunque el ataque no reveló estructuras cristalinas, puede observarse zonas con un coloramiento diferente muy marcado, probablemente, sea indicativo de lugares que muestran un cambio de fase que pudiera haberse dado durante o posteriormente a la proyección térmica. El alambre de acero inoxidable funde a una temperatura en promedio de 1370-1400 °C, se sabe que la flama de la pistola de proyección térmica a la flama alcanza temperaturas del orden del 2500 a 3100 °C. Por lo tanto, en referencia al sustrato metálico de acero inoxidable 316 durante el proceso de proyección, se puede decir según lo observado que; al momento de depositar el recubrimiento no hubo cambio en la estructura del sustrato ya que la austenita no presenta transformación al momento de elevar la temperatura del material [33]. La figura 91 muestra las composiciones indicadas dentro de la zona rayada la cual corresponde a aceros que si después de ser calentados a elevadas temperaturas (1000 a 1100°C) son enfriados por aire conservan a temperatura ambiente la estructura austenítica [33]. Mientras que en la capa proyectada se aprecian cambios respecto al material base. Al acero inoxidable austenítico cuando se eleva a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°C y se enfría lentamente se provoca una precipitación de carburos de hierro y cromo que lo hacen sensible a la corrosión

intergranular. Para la eliminación de estos carburos se realiza un temple austenítico o hipertemple el cual consiste en elevar el metal a una temperatura de 1000-1150°C para después enfriarlo rápidamente con agua de tal manera que se impida la precipitación de carburos en el margen de 450 a 900°C [34].



Figura 91. Grafica de composición cromo-níquel en aceros austeníticos [34].

Este tratamiento es el más parecido al proceso de fundición del alambre de la pistola de proyección térmica, no obstante, se cree que el acero sigue conservando una estructura austenítica mas inclusiones de óxidos y carburos agregados por el proceso de proyección. Como el resto de los aceros austeníticos el único procedimiento para aumentar su resistencia mecánica es la deformación por trabajo en frio como el estirado y laminado.

El ataque coloreado se caracteriza por generar distinta coloración en función de la reactividad química del sustrato, por lo tanto en este cambio de coloración entre el sustrato metálico y la capa proyectada, indica un comportamiento químico distinto. Esto aunado con la naturaleza porosa del recubrimiento puede justificar las diferencias del comportamiento electroquímico que se observan en los ensayos EIS. Cabe mencionar que el agente químico utilizado en el ataque es un reactivo con carácter anódico, que colorea intensamente las fases y regiones del material que en contacto con esta solución, se comportan anódicamente.

Durante el ataque electroquímico de una aleación bifásica, la fase más activa (anódica) resulta atacada, mientras que la fase más noble (catódica) permanece prácticamente inalterada. Probablemente la entrada del electrolito agresivo a través de las porosidades, junto con la distinta reactividad del recubrimiento y el sustrato están generando corrosión de tipo galvánica [31].



Figura 92. Ataque coloreado de la probeta proyectada de 20 [s], ampliación de 5x.



Figura 93. Ampliación de 5x de la probeta proyectada durante 30 [s].



Figura 94. Ampliación de 5x de los ataques químicos hecho sobre el recubrimiento de 40 [s].

3.9. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS).

3.9.1. GRÁFICO ÁNGULO DE FASE; PARA LA PROBETA DE 20 [s].

La gráfica de ángulo de fase perteneciente al recubrimiento de 20 [s] se muestra en la figura 95, en ella pueden verse 2 procesos registrados por el equipo, es decir las reacciones electroquímicas que transcurren durante el estudio de la técnica de EIS. En esta gráfica se destaca la presencia de 2 procesos una a altas frecuencias ($f > 10^5$ Hz) y otro a bajas ($f \approx 0.1$ Hz). El de altas frecuencias se asigna a la respuesta del recubrimiento mientras a bajas se asigna a la capa de óxidos del sistema.



Figura 95. Ángulo de fase para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 20 [s].

3.9.1.1. GRÁFICO DE BODE; MÓDULO DE IMPEDANCIA PARA LA PROBETA DE 20[s].

Los resultados de los ensayos de EIS de la probeta de 20 [s] se muestra en la figura 96. En esta grafica se observa que la resistencia mas alta del recubrimiento a altas frecuencias, se obtuvo a un tiempo de inmersión de 1[h] con un módulo de impedacia de 99.54 [$ohm. cm^2$]. Dicha condición presenta una constante disminución de la resistencia del recubrimiento hasta las 96 [h] ver figura 96 c), registrando una impedancia de 91.93 [$ohm. cm^2$], posteriormente hay una leve recuperación, pero generalmente la resistencia tiende a decaer de igual manera también a bajas frecuencias, posiblemente debido a la existencia de depósitos de electrolito presentes en las porosidades del sustrato y grietas que interconecten al electrolito con el material base lo que provocan una tendencia rápida a la degradación del recubrimiento.



3.9.1.2. GRÁFICO DE NYQUIST; PARA LA PROBETA DE 20 [s].

El espectro de Nyquist de las probetas de 20 [s] se muestra continuación ver figura 97, en ella puede apreciarse a altas frecuencias la ampliación del semicírculo y la proyección de las curvas sobre el eje de las abscisa corrobora la información obtenida acerca de la resistencia del recubrimiento obtenido con la grafica de Bode; también se aprecia la recuperación correspondiente al sistema tras 96 [h] de exposición al medio con un valor de impedancia entre los 90 y 100 [*ohm. cm*²] ver figura 74 b).



Figura 97. Gráfico de Nyquist de todo el sistema a), y zoom a altas frecuencias b) de la probeta de 20 [s].

3.9.2. GRÁFICO ÁNGULO DE FASE; PARA LA PROBETA DE 30 [s].

Al igual que ocurre en los anteriores sistemas se aprecian principalmente 2 señales; la de altas frecuencias relacionadas con el desempeño de los recubrimientos y las de bajas, que puede asignarse a la capa de óxidos, ver figura 98. El ángulo de fase perteneciente al estudio de las probetas proyectadas durante 30[s] muestra entre 0.1 y 10 [Hz], es decir bajas frecuencias, para las curvas de 48 [h] y 96 [h] una señal con una frecuencia característica en torno a 1 [Hz]. Mientras que para los demás sistemas se aprecia un desplazamiento de la frecuencia característica hacia valores más bajos de frecuencia lo que podría indicar que se están atrasando los procesos de corrosión. Sin embargo el ángulo de fase va disminuyendo lo que muestra que la resistencia del sistema también va decreciendo [35].



Figura 98. Ángulo de fase para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 20 [s], indica la frecuencia característica a 1 [Hz].

3.9.2.1. GRÁFICO DE BODE; MÓDULO DE IMPEDANCIA PARA LA PROBETA DE 30[s].

El comportamiento general de las probetas proyectadas durante 30 [s] se puede ver a continuación en la gráfica de Bode, ver la figura 99. Durante todo el proceso de medición, la resistencia a la corrosión siempre decayó y no fue hasta la prueba de 336 [h] que se presentó la recuperación más significativa de recubrimiento con un módulo de impedancia de 116.16 [*ohm. cm*²] consecutivamente la resistencia tendió a decaer hasta la ultima hora. A bajas frecuencias el sistema mostró al igual que a altas frecuencias una disminución de la resistencia en toda la prueba, no obstante se puede apreciar la recuperación más alta del sistema a las 96 [h] con un módulo de impedancia de 2736.9 [*ohm. cm*²].



Figura 99. Grafico de Bode para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 30 [s].

3.9.2.2. GRÁFICO DE NYQUIST; PARA LA PROBETA DE 30 [s].

La figura 100 a) muestra el grafico de Nyquist de la probeta proyectada durante 30 [s], en ella se puede observar a bajas frecuencias que los sistemas con mejor comportamiento son los de 48 [h] y 96 [h] siendo esta última la de mayor valor de impedancia en el estudio. A altas frecuencias se puede ver en la ampliación de la figura 76 b), la proyección sobre el eje de las abscisas de la parte inicial de las curvas perteneciente al comportamiento de la superficie del recubrimiento, en esta zona se reafirma la información de bode a altas frecuencias acerca de la recuperación más significativa que presenta a las 336 [h] aunque el recubrimiento tiende a disminuir la resistencia al final del ensayo.



Figura 100. Gráfico de Nyquist para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 20 [s].

3.9.3. GRÁFICO ÁNGULO DE FASE; PARA LA PROBETA DE 40 [s].

La gráfica de ángulo de fase, figura 101, para la probeta proyectada durante 40 [s] muestra una semejanza con la grafica de ángulo de fase de la probeta de 30 [s], a bajas tenemos los procesos asociados con la capa de óxidos y la señal a altas frecuencias está relacionada con la capa de recubrimiento proyectado. Al igual que antes la frecuencia característica de la señal de bajas frecuencias se va desplazando hacia valores más bajos. En resumen el recubrimiento proyectado a latas frecuencias muestra un comportamiento parecido a los 3 sistemas (20, 30 y 40 [s]) con valores de impedancia en torno a 110 [$ohm. cm^2$], siendo el sistema de 40 [s] el que muestra el mejor comportamiento global siendo el más estable.



Figura 101. Ángulo de fase para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 20 [s].

3.9.3.1 GRÁFICO DE BODE; MÓDULO DE IMPEDANCIA PARA LA PROBETA DE 40[s].

La gráfica de bode perteneciente a la probeta proyectada durante 40 [s] se muestra a continuación, a altas frecuencias generalmente el comportamiento del recubrimiento tiende a disminuir su impedancia a medida que aumenta el tiempo de exposición. A las 192 [h] que muestra la recuperacion mas alta con módulo de impedancia de 106.5 [*ohm. cm*²] ver figura 102 c). A bajas frecuencias la curva que mostró el valor de impedancia más alto fue la de 96 [h], con un módulo de impedancia de 2235.3 [*ohm. cm*²] perteneciente a la resistencia del sistema global.



Figura 102. Grafico de Bode para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 40 [s].

3.9.3.2 GRÁFICO DE NYQUIST; PARA LA PROBETA DE 40 [s].

El gráfico de Nyquist figura 103 corrobora la informacion obtenida en bode ya que a bajas frecuencias las curvas que presentaron mayor valor de impedancia fueron las de 48 y 96 [h]. A altas frecuencias la curva que presenta el mejor comportamiento sera el sistema de 192 [h], con valores aproximados de impedancia de 110 [*ohm. cm*²]. Esto indica que a medida que aumenta el tiempo de exposición el sistema se hace más resistivo (hasta las 192 [h]) despues lentamente se va deteriorando la película proyectada.



Figura 103. Gráfico de Nyquist para la probeta de acero inoxidable proyectada durante 40 [s].

3.9.4 GRÁFICO ÁNGULO DE FASE; PARA LA PROBETA SIN RECUBRIMIENTO (BLANCA).

La gráfica de ángulo de fase, como se observa en la figura 104, muestra a bajas frecuencias la señal que se asigna a la capa de óxidos. En este caso se observa que el valor de la frecuencia característica parece mantenerse constante. En las primeras series de puntos, a bajas frecuencias se obtiene una señal un poco inestable quizá relacionada con la formación de la capa de óxidos.



Figura 104. Ángulo de fase para la probeta de acero inoxidable sin recubrir.

3.9.4.1 GRÁFICO DE BODE; MÓDULO DE IMPEDANCIA PARA LA PROBETA SIN RECUBRIMIENTO (BLANCA).

La prueba de EIS que se realizó a la probeta de acero inoxidable sin recubrimiento se muestra en la figura 105. Aunque a altas frecuencias observamos valores de impedancia muy similares a los sistemas proyectados, la gran diferencia la encontramos a bajas frecuencias donde la impedancia global del sistema no deja de crecer con el aumento de tiempo de exposición del medio agresivo. Es decir la capa de óxidos inherente al metal esta protegiéndolo de las agresiones del medio. A 240 [h] se registra el mayor módulo de impedancia de 35,581 [*ohm. cm*²], este valor es el más alto que registro el equipo en las pruebas hechas para este trabajo ver figura 105.



Figura 105. Grafico de Bode para la probeta de acero inoxidable sin recubrimiento (Blanca).

3.9.4.2 GRÁFICO DE NYQUIST; PARA LA PROBETA SIN RECUBRIMIENTO (BLANCA).

En el grafico de Nyquist se confirman los resultados de Bode, ya que a medida que aumente el tiempo de exposición el valor de impedancia global del sistema va aumentando a alas frecuencias, ver figura 106 b), en ella se observan unos semicírculos bien definidos, que al igual que el comportamiento global del sistema, van haciéndose más grandes con el aumento de tiempo de exposición. Por lo tanto en este sistema la capa natural de los óxidos de cromo que se generan sobre la superficie de los aceros inoxidables está haciendo una labor de protección activa durante todo el ensayo.



Figura 106. Gráfico de Nyquist para la probeta de acero inoxidable sin recubrir.

La probeta de acero inoxidable sin recubrir mostró los mejores resultados en la prueba de EIS a bajas frecuencias, es decir con respecto al sistema en general y se deduce que la naturaleza de su resistencia se debe en gran medida a la capa de cromo protectora característica de los aceros inoxidables 316. El recubrimiento que más se acerco al comportamiento del acero inoxidable blanco, fue la proyectada durante 40 [s] ya que mantiene los valores de impedancia global del sistema más altos y parecidos durante el tiempo de ensayo ,aunque los tres recubrimientos tendieron disminuir su resistencia, es decir, la corrosión aumento mientras transcurrió el tiempo, a diferencia del acero sin recubrir. Las probetas recubiertas con la técnica de proyección térmica a la flama tienen una porosidad muy elevada, ver imagen 86 del microscopio SEM, en comparación con una superficie de

acero inoxidable sin recubrir, además de grietas presentes en los recubrimientos que permiten la entrada del electrolito admitiendo posiblemente la corrosión localizada del medio en estas porosidades y por ende en el recubrimiento.

Artículos de recubrimientos depositados con la técnica de proyección de alta velocidad con polvos de acero inoxidable 316L reportan que, cuando se aumenta la velocidad de deposición y el tamaño de grano; la fuerza de adhesión disminuye de 34 a 17 [MPa], así como la porosidad de 7 a 3%, pruebas de corrosión hechas por ensayos con cámara de niebla salina sobre estos recubrimientos reportaron corrosión después de 20 [h], [29]. Comparando estos resultados es necesario decir que la adhesión, así como la disminución de óxidos y la resistencia a la corrosión son propiedades que se pueden maximizar en equipos de proyección de alta velocidad, mientras que equipos de proyección a la flama, se consiguen los valores más bajos de esta técnica.

Aceros como el 316 y 316L, reportan artículos que, comúnmente son depositados con el proceso de proyección en frio utilizando nitrógeno como gas portador. Recubrimientos de acero inoxidable 316 con alimentación de polvos depositados sobre sustratos de aluminio obtuvieron valores de porosidades que van desde el 3% con polvos finos y hasta el 8% con polvos gruesos, se encontró que un nivel de porosidad elevada disminuye significativamente el rendimiento de la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas del recubrimiento. Se encontró que la microdureza aumenta cuando se utilizan polvos gruesos mientras que la adhesión no depende del tamaño del polvo, los rangos de dureza están entre 275 y 350 HV mas alta que la aleación antes de ser recubierta. Este efecto de endurecimiento podría deberse a la deformación inducida durante la proyección, es decir endurecimiento por trabajo en frio. La fuerza de adhesión alcanzada en estos recubrimientos llega a los 80 [MPa] debido al buen esparcimiento del recubrimiento, ya que se deposito con un robot automatizado (CGT KINETIKS 4000) ver imagen 107 del microscopio SEM que muestra la morfología del recubrimiento de acero inoxidable 316L [36].



Figura 36. Deposición por proyección en frio de acero inoxidable 316L morfología de la adhesión debido al tamaño de grano [36].

CONCLUSIÓN

De acuerdo a lo analizado, se puede concluir que el recubrimiento de acero inoxidable 316 depositado con la técnica de proyección térmica a la flama presento cambios muy marcados en su resistencia a la corrosión con respecto al sustrato. En las pruebas de desgaste se considera que la probeta proyectada durante 30 [s] obtuvo el mejor resultado con un coeficiente de desgaste del orden de 2.9275 x 10^{-6} [cm^2/kg] siendo el más cercano al obtenido del material blanco. Cabe señalar que el recubrimiento con menor espesor fue el proyectado durante 40 [s] con un valor de 259 [μ m]. En cuanto a las pruebas de dureza el recubrimiento obtuvo en promedio valores de mayor magnitud al material sin recubrir, con un valor de 33.5 HRC sobre 30.4 HRC. Los equipos de AUTOGRAPH AGS-X y ELCOMETER PULL OF 106 valores de 5.87 y 6.6 [Mpa] respectivamente, siendo este ultimo el más confiable perteneciente a la probeta de 40 [s]. Cabe aclarar que el desprendimiento sucedió entre el pegamento y la dollie, se cree que, el esfuerzo de adhesión del recubrimiento de acero inoxidable pudiera alcanzar valores más altos en los aquí registrados.

En cuanto a las pruebas espectroscopia de impedancia electroquímica se reporto que, la resistencia a la corrosión estudiada en los recubrimientos de acero inoxidable 316 fue a la baja mientras transcurría el tiempo, el estudio EIS muestra que aun, ante los mejores resultados siendo la probeta de 40 [s] la mejor opción, el desempeño no fue lo esperado va que la resistencia decayó de manera constante, mientras que las pruebas del acero inoxidable sin recubrir, mantuvieron una resistencia constante y en aumento debido a la naturaleza superficial de la capa de oxido de cromo. Probablemente durante el proceso de fundición del alambre de 316 junto con los gases (acetileno y oxigeno) se indujeron cambios en el metal proyectado. Estos cambios pudieron alterar la reactividad de la capa proyectada respecto a la matriz metálica produciendo procesos de corrosión galvánica, comportándose el recubrimiento como un material de carácter anódico y el sustrato como un material de carácter catódico, no obstante, dependiendo siempre de la diferencia de potencial entre ambos materiales. Es necesario mejorar la calidad de los recubrimientos, para futuros estudios y mejores resultados se recomienda cambiar el material depositado de alambre a deposición por polvos, mejorar la técnica de deposición con equipo automatizado, variar las presiones de acetileno y oxigeno para obtener depósitos más limpios, se cree que mientras sea más baja la temperatura de la flama siempre y cuando funda el alambre de 316 será mejor la deposición generando menos cantidad de óxidos, tener cuidado con la limpieza del sustrato después de granallar y en los estudios de laboratorio para no generar suciedad en la superficie y obtener mejores resultados. Datos encontrados en la literatura reportan que recubrimientos depositados por proyección en frio alcanzan los mejores resultados en cuanto a adhesión y porosidad además de un incremento de endurecimiento por deformación debido al trabajo en frio inducido por el proceso de proyección en frio.

Los recubrimientos obtenidos en esta investigación deben mejorarse ya que no alcanzan aun las propiedades del material base, en aplicaciones como las alimenticias y médicas sujetas a normas muy estrictas, no se recomiendan todavia el uso de este recubrimiento, no obstante, los parámetros y medidas aquí establecidas servirán como punto de partida para futuras investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

 Alfonso J. Vázquez Vaamonde, Juan J. de Damborenea González. (2001). <u>Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos.</u> Madrid, Editorial: CSIC

[2] Serope Kalpakjian, Steven R. Schmid, Gabriel Sánchez García. (2002).
 <u>Manufactura, ingeniería y tecnología.</u>
 4 Edición, Pearson Educación. México.

[3] Felix Cesáreo Gómez de León. (1998).
 <u>Tecnología del Mantenimiento Industrial.</u>
 Universidad de Murcia, Editorial: Servicio de Publicaciones II.

[4] Lech Pawlowsky.(1995). <u>The science and engineering of thermal spray coatings.</u> First edition. Editorial: John Wiley & Sons, Ltd.

[5] J.R. Davis & Associates. (2004).<u>Handbook of thermal spray technology.</u>ASM International Metals Park. 1ra Edition Vol. 6

[6] Dr. Ing. José Ma. Lasheras Esteban, Prof. José Ma. Sanchez Marin Pizarro. (1974).
 <u>Tecnología de los Materiales Industriales</u>
 4 Edición, Barcelona, Ediciones Cedel

[7] Dr. Francisco Muñoz del Corral. (1959).
<u>Corrosión y Protección</u>.
1ra Edición, Aguilar, S. A. de Ediciones, Madrid.

[8] Plasma Powders & Systems Incorporated. <u>Manual for operation & maintenance of corrspray combustion wire spray gun</u> SprayJet-87: Operation & Maintenance Manual.

[9] Plasma Powders & Systems Incorporated (2002). <u>Manual for operation & maintenance of Spray Jet 98.</u> Spray Jet-98: Operation & Maintenance Manual.

[10] Luis Bilurbina Alter, Francisco Liesa Mestres, José Ignacio Iribarren Laco (2003).
 <u>Corrosión y protección.</u>
 Ediciones de la universidad Politécnica de Catalunya, SL.

[11] PRAXAIR Surface Technologies.(2011) <u>Praxair and TAFA thermal spray wires catalog.</u> Editorial: TAFA.

[12] Zum Gahr, K H. (1987).Microestructure and Wear of Materials.Editorial ElsevierAmsterdam.

[13] M. SC. Dairo Hernán Mesa Grajales, Dr. Amilton Sinatora. (2003). <u>El desgaste de materiales, enfrentarlo o dejarlo de lado y asumir los riesgos.</u> Scientia et Technica. No 22.

[14] Frischtak. C. R. (1996)
 <u>A nova economía política industrial / As bases da política industrial aspectos estructurais e setoriais.</u> Editorial: marco Zero.
 São Paulo. Brasil.

[15] Hutchings I. M. (1992) <u>Tribology friction and Wear of Enginnering Materials.</u> Editorial Edward Arnold. Melbourn.

[16] Francisco Martínez Pérez. (2002).
<u>La tribología: ciencia y técnica para el mantenimiento.</u>
Limusa Editores Noriega, S.A de C.V.
2da Impresión, México.

[17] ASM Handbook. (1992).Friction, Lubrication, and Wear TechnologyVolume 18. ASM Intenational Handbook Committee.The materials Information Company.

[18] Kenneth C. Ludema. (1996). Friction wear and lubrication CRC Press, USA.

[19] Archard J. F. (1953).<u>Contact and Rubbling of Flat Surfaces</u>Journal of applied Phisys. Vol. 24. p 981-988.

[20] Fabio Alexander Suárez Bustamante, Juan Manuel Vélez Restrepo. (2005).
 <u>Estudio del modelo de desgaste propuesto por Archard</u>
 Grupo de Tribologíay Superficies Universidad Nacional de Colombia Medellin.
 Publicación científica DYNA. Vol. 72, No. 146.

[21] Pere Molera Solá. (1990).<u>Metales resistentes a la corrosión.</u>Editorial: Boixareu Editores, Marcombo Barcelona.

[22] Enrique Otero Huerta. (1997).<u>Corrosión y degradación de materiales.</u>Editorial Síntesis S.A.Impreso en España.

[23] Francisco J. Pancorbo. (2011).
 <u>Corrosión, degradación y envejecimientos de los materiales empleados en la edificación.</u>
 Editorial MARCOMBO, S. A. Barcelona.

[24] Raymond Chang. (2007).<u>Química</u>.Novena ediciónMcGraw-Hill/INTERAMERICANA Editores. S.A. DE C.V.

[25] Juan Genescá Llongueras. (2002).<u>Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión.</u>Facultad de química, UNAM.

[26] Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Joan Genescá Llongueras.
 <u>Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión.</u>
 Instituto Mexicano del Petróleo.
 Facultad de química, UNAM.

[27] Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamin Valdez. (2009).
 <u>Corrosión de metales y degradación de materiales</u>
 Edición. Miguel Schorr Wiener y Bolfeta y asociados.
 CINVESTAV-MÉRIDA/ UABC-MEXICALI

[28] <u>Autograph AGS-X Series Especifications</u>, C224-EQ57 Shimadzu Corporation 2013 www.Shimadzu.com

[29] <u>Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVAF spraying with and without sealing</u>, Zeng, Z.& Sakoda, N.& Tajiri, T., J. Therm. Spray Techno., vol. vol.15, 2006.

[30] <u>Producción mundial del acero inoxidable;</u> [consultada día 09 del mes 07 del 2015]; disponibles.En: http://www.leonoticias.com/frontend/leonoticias/Estudio-De-Los-Aceros-Inoxidables-En-El-Torneado-De-Alto-Ren-vn98149-vst455.

[31] C. Fosca, C. Merino, E. Otero y P. Hierro. <u>Metalografía en color de los aceros inoxidables mediante la técnica de ataque coloreado</u> Revista de metalurgia, Consejo Superior de investigaciones Científicas. España 1996.

[32] Pere Molera Solá 2006. <u>Tratamientos térmicos de los metales</u> Editorial Marcombo Boixareu Editores

[33] Ing. Adrián Inchauiza Zabala, 1981
 <u>Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor, propiedades transformaciones y normas.</u>
 Editorial México Limusa, S.A.
 Primera Edición.

[34] José Apraiz Barreiro, 1982
<u>Aceros especiales y otras aleaciones</u>
Editorial Dossat, S.A.
5ta Edición, Madrid España.

[35] Jhon E. Torres, Andrea Sierra, Dario Y. Peña, Ivan Uribe, Hugo Estupiñan, 2014
<u>Velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de acido sulfúrico a diferentes temperaturas</u>
Articulo Scielo, Matéria.
Grupo de investigaciones en Corrosión - GIC - Centro de Materiales y Nanomateriales CMN-UIS - Universidad industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia.

[36] Alexey Sova, Anna A. Okunkova, I Smurov. 2013

<u>Cold spray deposition of 316L stainless steel coatings on aluminium surface with following</u> <u>laser post-treatment</u>. Elsielver. Surface & Coatings Technology 235 (2013) 283-289. SciencieDirect.