

00579

2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AVENIDA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION AL DESGASTE Y MICROSTRUCTURAL DE UNA ALEACION ELECTROLITICA DE NiCoB

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS

(MAESTRIA EN METALURGIA)

P R E S E N T A

ISAI ROSALES CADENA

México. D.F.

257398

Diciembre 1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

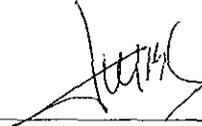
JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. Lorenzo Martínez Gómez
Primer Vocal:	Dr. Ramiro Pérez Campos
Secretario:	Dr. David López López
Primer Suplente:	M. en C. Carlos González Rivera
Segundo Suplente:	M. en C. Osvaldo Flores Cedillo

Sitio donde se desarrollo el tema:
Instituto de Física U.N.A.M.
Laboratorio de Materiales, Cuernavaca Morelos.

Director de Tesis

M.en I. Bernardo Campillo Illanes.



Sustentante

Isaí Rosales Cadena.



AGRADECIMIENTOS

- A Dios por todo lo que significa en mi vida.
- A mis padres por su invaluable apoyo y comprensión , y a mis hermanas por su ayuda y confianza que siempre mostraron.
- Al M. en I. Bernardo Campillo Illanes por su gran apoyo y paciencia para la realización de este trabajo.
- A mi tutor M. en C. José Luis Albarrán G. por todas las enseñanzas y apoyo brindado, así como al M.en C. Osvaldo Flores Cedillo por su ayuda dada en todo la duración de ésta etapa. Al Dr. Ramiro Pérez C. por su amplia colaboración, y al Tec. Acad. Anselmo González T. por su apoyo en la realización de los ensayos.
- A mis compañeros con quienes compartí momentos inolvidables: Ing. René Guardián T, Ing. José Luis Sánchez E., Ing. Andrés Aguilar N. Ing. Arturo Molina O., Ing. Hugo Sánchez S., Ing. Jesús Colín.
- A Ivonne Espinoza V. por su comprensión y apoyo.
- A Juan Carlos Ramos P.
- A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios
- A CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este trabajo.

INDICE

	Pag.
Resumen.....	1
Capitulo I	
Introducción.....	2
Capitulo II Revisión Bibliográfica.	
2.1 Recubrimientos	4
2.2 Introducción.....	4
2.1.2 Materiales en Recubrimientos Duros.....	6
2.1.3 Procesos de Depositación.....	7
2.1.4 Recubrimientos Difusivos	10
2.1.5 Oxidación y Películas de Oxido	11
2.1.6 Recubrimientos Térmicos.....	12
2.2 Electrodepósitos	
2.2.1 Introducción.....	13
2.2.2 Fundamentos de Depositación.....	13
2.2.3 Clasificación y Características.....	15
2.2.3.1 Depósitos de Cobalto.....	15
2.2.3.2 Depósitos de Cromo Duro.....	16
2.2.3.3 Depósitos de Níquel.....	18
2.2.3.3.1 Níquel Depósitoado por Electroplating	18
2.2.3.3.2 Níquel Depósitoado por Electroless.....	19
2.2.4 Depósitos de Aleación.....	20
2.2.5 Anodos para Depósitos de Aleaciones.....	21
2.2.6 Aleaciones de Níquel-Cobalto.....	22
2.3 Tribología de los Recubrimientos	
2.3.1 Introducción	23
2.3.1.1 Variables del Desgaste.....	23
2.3.2 Fricción.....	24
2.3.2.1 Fricción Sólida.....	26
2.3.2.2 Medición de la Rugosidad.....	28
2.3.2.3 Fricción Durante la Formación del Metal.....	29
2.3.2.4 Modelo de la Fricción.....	30
2.3.3 Desgaste	
2.3.3.1 Tipos de Desgaste.....	31
2.3.3.2 Desgaste Adhesivo.....	31
2.3.3.3 Desgaste Abrasivo.....	33
2.3.3.4 Desgaste por Fatiga.....	34
2.3.3.5 Desgaste Erosivo.....	35
2.3.4 Mecanismos de Desgaste.....	36
2.4 Aspectos Metalúrgicos del Desgaste	
2.4.1 Efecto de la Microestructura sobre el Desgaste.....	37
2.4.2 Contacto Mecánico.....	41
2.5 Selección y Uso de Ensayos de Desgaste en Diversos Recubrimientos	44

2.5.1 Cromado.....	45
2.5.2 Niquelado.....	46
2.5.3 Depósitos Suaves.....	46
2.5.4 Recubrimientos por Anodizado.....	46
2.5.5 Electrodepósitos Especiales.....	47
2.5.6 Pruebas al Desgaste de Electrodepósitos.....	47
2.5.7 Resistencia al Desgaste de Electrodepósitos de Uso Industrial.....	48
2.6 Características al Desgaste de Diversos Recubrimientos de Tipo Electrolítico.....	48
2.7 Importancia de la Selección de los Substratos.....	49
2.7.1 Consideraciones Mecánicas	
2.7.1.1 Contacto de Dientes de Engranajes.....	51

Capítulo III Procedimiento Experimental

3.1 Aceros Utilizados como Substratos.....	53
3.2 Preparación de Muestras para la Deposición	
3.2.1 Corte.....	54
3.2.2 Tratamientos Térmicos.....	54
3.2.3 Probetas para Recubrir.....	54
3.2.4 Electrodeposición.....	55
3.3 Desgaste	
3.3.1 Descripción del Equipo.....	57
3.3.2 Procedimiento.....	58
3.4 Preparación y Caracterización de las Probetas	
3.4.1 Microestructura.....	59
3.4.2 Microanálisis.....	59
3.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	60
3.4.4 Rayos X.....	60
3.4.5 Perfiles de Microdureza.....	60
3.4.6 Pruebas de Adhesividad.....	61

Capítulo IV Resultados y Discusión

4.1 Microestructura.....	62
4.2 Microdureza.....	62
4.3 Microanálisis.....	64
4.4 Desgaste.....	65
4.4.1 Factor de Desgaste vs. Carga Aplicada.....	68
4.4.2 Características Topográficas.....	71
4.5 Estudio de la Influencia de la Temperatura en Laminillas de la Aleación Electrolítica de NiCoB.....	75
4.5.1 Microanálisis.....	75
4.5.2 Rayos X.....	76
4.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	77

Capítulo V Conclusiones.....	112
------------------------------	-----

Capítulo VI Bibliografía.....	113
-------------------------------	-----

RESUMEN

El presente estudio se concentrará en la evaluación de las propiedades de fricción, desgaste y adhesión del recubrimiento electrolítico NiCoB, depositado en pernos de acero de baja aleación (1045), acero aleado (9840), y un acero de herramientas (M2). Las condiciones de los sustratos fueron tanto de llegada como templados y revenidos, aplicando distintas cargas. Se determinaron los mecanismos operantes durante el desgaste de los electrodepositos mediante un análisis sistemático de las morfologías con microscopía electrónica de barrido, así como el uso de los microanálisis. Además, se efectuó una caracterización química mediante microscopía electrónica de barrido equipada con EDS, además de respaldarse con el uso de Rayos X, para la evaluación de los productos que se obtengan durante los experimentos de desgaste y fricción. Las interfaces sustrato-recubrimiento se analizaron en el mismo equipo haciendo uso del procesamiento de imágenes. Un análisis más detallado por medio de rayos X, se efectuó con laminillas del electrodeposito tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y con diferente velocidad de enfriamiento, con el objeto de identificar las fases que se obtienen por el efecto de la temperatura.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), se determinó el tipo de estructura que posee este recubrimiento, y para observar los cambios de estructura después de la aplicación de los tratamientos térmicos al que se sometieron las muestras. Los resultados obtenidos de los ensayos de desgaste indican que los mecanismos operantes principalmente son de tipo adhesivo y abrasivo, produciéndose en las superficies desgastadas modos de delaminación granular y adhesiva, así también efectos de desgaste abrasivos a cargas mayores, y con la aparición de grietas transversales en las superficies desgastadas. Los análisis por MEB revelan la no difusión del recubrimiento hacia el sustrato en las muestras de llegada y la generación de oxidación en las muestras tratadas térmicamente produciéndose compuestos oxidativos en la superficie de las muestras. La aparición de fases secundarias tales como Ni_3B y Co_3B encontradas en el análisis de rayos X, son las responsables del incremento en la microdureza. Del análisis por TEM se encontró un cambio en la cristalinidad de la muestra de llegada, la cuál cambia aproximadamente por encima de los $500^{\circ}C$, para transformarse a policristalina, y después de los $700^{\circ}C$ retomar su cristalinidad, estos efectos son producidos por la adición de Boro a la aleación. Estas fases secundarias se consideró que son las responsables de las transiciones encontradas durante el desgaste de estas aleaciones electrolíticas y que además son las responsables de la resistencia al desgaste encontrada, junto con el mecanismo oxidativo que apareció.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Al desgaste se le ha reconocido como el causante de una gran cantidad de daños a diversos objetos de distintos materiales, sin embargo, la cantidad de este daño o las dimensiones que éste alcanza aún no están del todo definidas, o se hayan en disputa^[1]. Ciertas fuentes reportan que las pérdidas anuales originadas por el desgaste o derivadas del mismo en naciones industrializadas se hayan en el rango de 0.8 a 1.4% del producto interno bruto (PIB) ^[1].

En el caso de los E.U. hay quienes reportan cantidades que oscilan entre los \$20x10⁹ a los \$45x10⁹ de dólares al año; sin embargo este dato resulta ser muy poco veraz, pues tan sólo el daño causado por desgaste a los automóviles en esta nación es de aproximadamente de \$70x10⁹ dólares al año ^[2]. Un valor total más realista en los E.U., causado por daños debidos al desgaste es de aproximadamente 6-8% del PIB., actualmente es del orden de \$230x10⁹ dólares al año, este dato coincide en parte con otros valores reportados para regiones industrializadas en Europa, que es del orden de 9% del PIB y otros de la misma región. Europa oriental, del antiguo bloque socialista reportan datos del 8 al 9.5% del PIB en daños provocados por el desgaste.

Por lo antes expuesto, resalta que el desgaste constituye un problema práctico muy severo, es por esta simple razón que hay un gran interés y demanda a la vez para que este problema se pueda ir reduciendo al mínimo posible.

Por otro lado la resistencia a la fatiga y al desgaste de la superficie de componentes de maquinaria y herramientas se incrementa por el uso de diversas técnicas de recubrimiento superficial, aunque en algunos casos la resistencia a la corrosión de componentes de equipo es también necesariamente útil. La constante demanda de obtener nuevos procesos que substituyan a los convencionales en el área de fundiciones de aleaciones ha generado la necesidad de recurrir a los procesos de tipo electrolítico. Basados en reportes ^[3] realizados en países industrializados en relación a los beneficios que proporcionan las diversas técnicas de aplicación de recubrimientos, indican que aproximadamente más del 51 % de las empresas consultadas, utilizan técnicas de electrodeposición (electroless, electroplating, anodizado, galvanizado, entre otras.) de lo cuál se deriva los subsecuentes beneficios en cuanto a productividad en la producción de piezas así como la generación de empleos; además de que el uso de estas técnicas representa que el gasto de inversión en equipos de electrodeposición, es amortizado con mayor rapidez debido a su mayor aplicación en comparación con otras técnicas. Por otra parte, de una encuesta realizada en el Reino Unido por NCT (National Centre of Tribology) a 190 empresas dedicadas a la aplicación de recubrimientos, muestra que el 59 % de las empresas utilizan técnicas de aplicación de recubrimientos electrolíticos y electroless, sólo por debajo de los recubrimientos térmicos por rociado que

ocupan el 73 % del total

Las investigaciones en técnicas de electrodeposición han sido bastante amplias, sobre todo en compuestos de Cr, Ni, Zn, Co. Sin embargo, todas estas tecnologías son utilizadas como técnicas tradicionales, por lo que para las demandas actuales tanto de producción como de reglamentación de control ambiental todas estas técnicas han perdido terreno. Esto ha provocado que en este ámbito, las técnicas de electrodeposición han incursionado en el diseño y desarrollo de nuevos recubrimientos electrolíticos, que aún sean atractivos desde el punto de vista económico y ambientalista. En esta línea se han generado recubrimientos electrolíticos muy recientes como la incorporación de polímeros (PTFE) en técnicas de electroless de Ni; otros se han desarrollado con la incorporación de composites de fases duras no-metálicas en electrodeposiciones de Ni y Co; también se ha reportado^[4,5] el desarrollo de recubrimientos electrolíticos complejos para la protección de depósitos de Ni con CoCrAlY. Sobre esta misma línea se desarrolló una aleación electrolítica base NiCoB, la cuál reportó características iniciales muy atractivas desde el punto de vista físico y químico^[63]; sin embargo, la información acerca de esta aleación, ya en aplicaciones, es muy escasa. Por lo que el objetivo de este estudio, es determinar el comportamiento al desgaste de la aleación electrolítica de NiCoB depositada sobre distintos sustratos metálicos, los sustratos utilizados son: acero al C (1045), acero aleado 9840 y un acero de herramientas de alta velocidad M2. El propósito de esta selección es determinar el sustrato que mejor respuesta tenga al ser recubierto.

Otro objetivo, es el estudiar el efecto de la temperatura sobre el depósito, que es considerada como un factor importante, debido a la incertidumbre acerca de que en el proceso de trabajo de las piezas recubiertas, debido a la fricción se pueden alcanzar temperaturas localizadas bastante elevadas.

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Recubrimientos

2.2.1 Introduccion.

Se han detectado avances muy impactantes en relación a los recubrimientos en general. Siendo los materiales que han sido utilizados en recubrimientos de una amplia gama de distintas clases de sólidos, que incluyen desde los materiales iónicos como los son los óxidos cerámicos (e.g. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2); los materiales covalentes (e.g. SiC, BC, diamante); los compuestos metálicos de transición (e.g. TiC, TiN, WC) y las aleaciones metálicas (e.g. CoCrAlY, NiAl, NiCrBSi). A éstos como un todo, se han caracterizado por tener una muy alta dureza, un alto punto de fusión y una alta resistencia al ataque químico; lo cuál, dichos atributos los han enmarcado en aplicaciones críticas, en donde una o más de estas propiedades antes mencionadas son requeridas. De manera correspondiente esto ha denotado las propiedades (i.e. dureza, resistencia a la oxidación, corrosión, desgaste, etc) por las que estos materiales han sido depositados por diversos procesos.

Por ejemplo los recubrimientos de alta dureza como los son TiN y el TiC, se han utilizado para extender la vida útil de herramientas de corte, dados, punzones y sistemas de rodamiento para reducir el desgaste. Por otro lado los recubrimientos resistentes a la oxidación-corrosión han encontrado usos en las turbinas de gas, en donde mejoran y aumentan la vida útil de los componentes del compresor y de la turbina. Ahora bien, tal y como su nombre lo indica, la intención de los recubrimientos protectores es el defender y/o proteger a los sustratos, que usualmente son metales, de ambientes agresivos gaseosos y/o acuosos, que puedan provocar un ataque corrosivo. Tales recubrimientos han encontrado ^[6,7] aplicaciones en las industrias químicas y petroleras, en reactores nucleares, plantas de gasificación de carbón, etc.

El uso de los recubrimientos representa un despegue muy significativo de la ingeniería tradicional de diseño y de las practicas de manufactura empleadas. El procesamiento de componentes más allá de los procesos de fabricación primarios tales como: fundición, colada, forja, extrusión, maquinado, acabados, compactación, sinterización, etc., en general ha sufrido una gran resistencia al cambio. Esta reluctancia a seguir forzando al producto y dejarlo tal cuál ha sido también muy generalizada, y sin embargo esto no fué forzado por argumentos tales cómo el adicionar procesos y/o pasos al procesamiento de las piezas, debido a costos fuese el factor mas importante, más que esto se debió a una ignorancia generalizada en el campo ^[9].

Sin embargo, recientemente diversos e importantes factores se han combinado para que finalmente se haya establecido la práctica de poder modificar superficialmente las propiedades de componentes y materiales ingenieriles. Entre estos factores podemos citar los siguientes ^[10,11].

1) En muchas de las aplicaciones que son críticas, las especificaciones en diseño requieren propiedades que se encuentran simplemente más allá de las capacidades de

materiales que han sido rutinariamente procesados o que se encuentran disponibles en el mercado. Estos nuevos límites establecidos por la demanda en el comportamiento, se pueden lograr mediante el uso de materiales con durezas extremas, o con alta resistencia a altas temperaturas o a la degradación. Sin embargo, fabricar por completo este tipo de materiales es extremadamente difícil.

2) La inquietud que existe por la limitada disponibilidad de materiales estratégicos, la acometida en cuanto a la eficiencia energética, así como a la búsqueda de fuentes alternas de la misma, y también, a un incremento de una economía mundial cada vez más competitiva, han ejercido tal ímpetu, que ha sido muy marcado y a la vez muy estrecho, sobre todo en relación al diseño ingenieril, al mejoramiento en funcionamiento y a la economización en el uso de los materiales.

3) Actualmente hay procesos muy reproducibles, que permiten obtener recubrimientos de alta calidad, con muy pocas imperfecciones en la superficie. Esto debido a los avances tanto en el conocimiento de los procesos de depositación, como al desarrollo en mejores técnicas de recubrimiento y depositación.

4) La disponibilidad comercial de equipo como reactores o cámaras de depositación, de hardware de equipo controlado por computación, y de altos grados de pureza en gases, en polvos, en materia prima, etc., han facilitado la alternativa de usar procesos de depositación con más facilidad y confianza.

De los factores arriba mencionados se han efectuado varias combinaciones, que han dado como resultado una relación tan estrecha entre los distintos materiales que conforman el sustrato, y cada conjunto en particular ha formado las deseables propiedades complementarias. Por ejemplo, muchos materiales estructurales con propiedades mecánicas adecuadas para altas temperaturas, simplemente no poseen la cualidad de poder soportar oxidación, corrosión, erosión y desgaste a altas temperaturas. Por otro lado, los materiales que poseen resistencia a la degradación ambiental, a veces no califican como materiales estructurales por su baja tenacidad o si lo son, tal vez por su alto costo de fabricación de los componentes no califican ^[6].

Comúnmente se confunde lo que es un recubrimiento o depósito con lo que es una película depositada, por lo que creemos que es importante mencionar ciertas diferencias y algunas similitudes entre un recubrimiento o depósito y una película, pues aunque muchos de los depósitos y/o recubrimientos son efectuados a través de una misma técnica, es conveniente establecer las diferencias, entre las cuales podemos mencionar a las siguientes ^[12].

- a) Los recubrimientos tienen mayores espesores que las películas delgadas, siendo del orden de 10 a 100 μm para los recubrimientos, mientras que las películas son del orden de 2 a 3 μm como máximo.
- b) La uniformidad y la precisión en el espesor en el caso de los recubrimientos o es tan rígido; sin embargo, para las películas es muy crítica esta situación.
- c) Los sustratos en el caso de recubrimientos, normalmente forman parte integral del sistema. En los recubrimientos difusivos, los metaloides así como también los elementos metálicos se difunden dentro del sustrato, generando capas de espesores considerables por debajo de la superficie.

d) Para la mayoría de las piezas, los sustratos utilizados para recubrimientos duros y protectores son metales y aleaciones especiales como: aceros de alta velocidad, aceros de herramienta, aceros inoxidables, Fe, Co, super aleaciones base Ni, Carburo de tungsteno sinterizado, etc.

e) Existen diversos métodos para producir recubrimientos y podemos citar los siguientes:

1 -) Termorociado de polvos de metales, óxidos, etc; ya sea por plasma o por flama

2 -) Por inmersión en baños de sales fundidas o por empacado sólido.

3 -) Procesos electrolíticos tales como: electrólisis en sales fundidas, electroless, electroplateado, etc.

4 -) Procesos de depositación de fases de vapor como PVD, CVD.

5 -) Procesos misceláneos tales como: soldadura y esmaltado.

f) Excepto para películas de semiconductores epitaxiales, la mayoría de los depósitos de películas delgadas se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas. Por otro lado, los recubrimientos protectores, frecuentemente son depositados a temperaturas elevadas. Por ejemplo en los recubrimientos del tipo interdifusionales, se lleva a cabo generalmente reacciones en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato.

Dependiendo de los materiales involucrados existen cambios composicionales que pueden ser benéficos o nocivos a la adhesión y a las propiedades del recubrimiento, .

2.1.2 Materiales en Recubrimientos Duros ^[6,13]

Este tipo de materiales se puede dividir en tres categorías, dependiendo de la naturaleza de los enlaces. Siendo estos los siguientes. a) iónicos.- tales como óxidos duros de Al, Zr, Ti, etc. b) covalentes.- tales como boruros, carburos y nitruros de Al, Si; así como también el diamante y c) Compuestos duros metálicos, que consisten de carburos y nitruros metálicos.

En la tabla 2 1.1 se muestran los valores de propiedades mecánicas y térmicas típicas. Los valores mostrados representan datos tomados de diversas referencias y también se puede apreciar que hay un amplio rango en casi todos los valores de las propiedades reportadas. Esto debido a las diferencias en el procesamiento, variaciones en la estructura y composición; así como el error estadístico en las mediciones, esto hace que contribuya a ciertas imprecisiones. Sin embargo de esta información tabulada podemos observar una serie de conclusiones tales como:

a) Todos estos compuestos muestran valores de dureza muy altos. La dureza normalmente es la propiedad más reportada o referida en los recubrimientos de materiales duros.

b) Estos compuestos tienen puntos de fusión y temperaturas de descomposición muy altos.

c) El módulo de elasticidad es más bajo para los materiales iónicos.

d) El coeficiente de expansión térmica lineal aumenta a partir de los materiales covalentes hasta los compuestos duros iónicos. Los metales tienden a poseer coeficientes de expansión térmica que son más altos por aproximadamente un factor de 2 o más que otros compuestos duros.

e) La conductividad térmica de los compuestos metálicos y covalentes es comparable a los metales de transición y sus aleaciones.

Propiedades mecánicas y térmicas de materiales de recubrimiento									
Material	Temperatura de fusión o descomposición (°C)	Dureza (kg-mm ⁻²)	H=H ₀ e ^{αt}		Densidad (g-cm ⁻³)	Modulo de Young (kN mm ⁻²)	Coeficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Conductividad al térmica (W/m ² K)	Resistencia a la fractura (NPa-m ^{1/2})
			H ₀ (kg-mm ⁻²)	α (10 ⁻⁴ C ⁻¹)					
Iónico									
Al ₂ O ₃	2047	2100	2300	7.85	3.98	400	6.5	~ 25	3.5
TiO ₂	1867	1100	1250	5.99	4.25	200	9.0	9	
ZrO ₂	2710	1200			5.76	200	8.0	1.5	4-12
SiO ₂	1700	1100			2.27	151	0.55	2	<1
Covalente									
C(Duramec)	3800	-8000			3.52	1050	1	1100	
B ₄ N	2450	-4000			2.52	660	5		
BN	2730	-5000			3.48	440			
SiC	2760	2600	2800	0.90	3.22	480	3.3	84	3
Si ₃ N ₄	1900	1700	1900	2.79	3.19	310	2.5	17	4
AlN	2250	1300			3.76	350	5.7		
Compuestos metálicos									
TiB ₂	3223	3000	3500	18.9	4.5	560	7.8	30	
TiC	3067	2300	3300	18.3	4.9	460	8.3	34	0.46
Ta ₄ N ₃	2950	2100	2100	23.5	5.4	590	9.3	30	
HN			2000	8.57			6.9	13	
HfC	3928	2100	3000	14.7	12.3	460	6.6		
TaC	3985	1600	1800	6.75	14.5	560	7.1	23	
WC	2776	2300	2350	3.62	15.7	720	4.0	35	
Materiales para sustratos									
CrSS	1470	900			7.8	250	14	30	50-120
WC 6%Co		1500				640	5.4	89	11.4
Ti	1667	250			4.5	120	11	13	80
Ni-5Al-3c	1280				7.9	214	12	62	>100

Tabla 2.1.1. Propiedades de algunos Recubrimientos^[6]

2.1.3 Procesos de deposición.

Los recubrimientos duros son depositados comercialmente en una gran cantidad de herramientas de corte de TiC, mediante técnicas de CVD desde los años 60'. Sin embargo, avances en los métodos de PVD en la última década, han establecido una competencia muy saludable en diversas aplicaciones entre estos dos procesos.

Ambos procesos se utilizan normalmente en base a una severa selección que depende primeramente del material que está siendo aplicado como recubrimiento, del sustrato que esta siendo recubierto, su uso y finalmente, el costo ^[14].

Deposición química de vapor (CVD) ,-

En el proceso de deposición química de vapor (CVD), los gases reactivos y vapores introducidos en la cámara cerrada herméticamente producen una o más capas de recubrimientos duros sobre los sustratos calentados, herramientas, u otras piezas. Este es el método predominante usado para recubrir insertos de carburo sinterizado. Las temperaturas de trabajo que se usan para recubrir carburos en herramienta de corte, está en el rango de 900-1100 °C, con espesores de recubrimientos cerca de 10 μm .

Las herramientas a ser recubiertas son pre-limpiadas, y se colocan sobre una base metálica de una aleación de alta temperatura recubierta de grafito, y la masa del material a depositar se coloca dentro de un reactor CVD. Las herramientas son entonces calentadas bajo una atmósfera inerte, reductora o carburizante. El recubrimiento se lleva a cabo por la introducción de un vapor reactivo apropiado transportado en el reactor por un conductor de gas. El espesor del recubrimiento depositado y los rangos de depositación, dependen de las concentraciones del reactivo, de la presión, de la temperatura y del tiempo ^[12,14].

Los insertos cementados de carburo muchas veces se recubren en reactores largos, en los que se recubren a la vez alrededor de 5000 a 10000 insertos. Los controladores a base de microprocesadores o controles de cómputo automático están reemplazando a los controles manuales para muchos de los reactores, con el propósito de asegurar un control preciso de la calidad del recubrimiento.

La principal ventaja del proceso CVD es su habilidad para producir recubrimientos gruesos, normalmente con mayor adhesión a los sustratos, que con el método PVD. Además es más fácil recubrir herramientas que tienen geometrías irregulares. Siendo un proceso de difusión, las herramientas se recubren uniformemente sobre todas las superficies, incluyendo hoyos ciegos y ranuras. El proceso es capaz de aplicar diferentes recubrimientos en una variedad de combinaciones. El proceso CVD es generalmente más económico que el método PVD porque pueden ser recubiertas más herramientas a la vez. Un problema con el proceso de CVD es la degradación térmica de algunos sustratos y la distorsión dimensional, a causa de las altas temperaturas utilizadas. En los recubrimientos de carburos cementados, la descarburización puede resultar en la formación de uno o más carburos frágiles de tungsteno-cobalto, conocido como la fase ϵ , en la interfase recubrimiento-sustrato, especialmente en los filos. La descarburización puede ser eliminada o minimizada usando un sustrato apropiado, carburizando el sustrato antes del recubrimiento, o usando intercapas especiales ^[12,14].

En los aceros de alta velocidad, los recubrimientos se realizan con el proceso CVD a alta temperatura. Generalmente la temperatura del proceso se encuentra entre las temperaturas de temple y austenitización de estos aceros; ésto muchas veces requiere un número controlado de ciclos de tratamiento térmico después del recubrimiento. Los tratamientos térmicos deben hacerse en una atmósfera protectora o en un equipo al vacío, porque los recubrimientos se oxidarían utilizando baños de sal, o en hornos de aire.

Otra limitación para usar el proceso CVD, es el costo de operación. La utilización del material puede ser baja y reaccionar con un alto costo. También, normalmente se requieren sistemas cerrados costosos por las características corrosivas, tóxicas y la sensibilidad a la humedad de la mayoría de los reactivos. Los acabados superficiales de los recubrimientos producidos por el proceso CVD son por lo general un poco más ásperos que las superficies de los sustratos, pero pueden ser pulidos si se requieren acabados más finos.

El proceso CVD a bajas temperaturas.-

Un proceso alternativo al proceso CVD, es el desarrollado para usarse a bajas temperaturas conocido como MTCVD. Este proceso trabaja en el rango de temperaturas de 700-850 °C . Con el uso de bajas temperaturas, este método puede disminuir la descarburización y reducir la formación de carburos-ξ frágiles entre los recubrimientos y los sustratos cementados por carburos, que hacen al sustrato más sensible al choque mecánico ^[14].

Deposición física de vapor (PVD) .-

La deposición física de vapor es una clase de proceso de recubrimiento al vacío, en el cual el material se remueve físicamente (mediante vapor) de una fuente por evaporización o chisporroteo, donde el material vaporizado se mueve de un lado a otro en un vacío o vacío parcial por la energía cinética adquirida ^[12,14].

El vapor se condensa como una partícula sobre las superficies de los sustratos. Las temperaturas usadas en el proceso PVD, normalmente son del orden de 150 a 500 °C, son más bajas que en el proceso CVD. Como resultado, el proceso PVD es el medio predominante de recubrir la mayoría de las herramientas de acero de alta velocidad porque no hay ablandamiento o distorsión y endurecimiento de las herramientas.

La principal ventaja del proceso PVD es el uso de temperaturas más bajas. Esto elimina la necesidad de realizar tratamientos térmicos a los aceros de alta velocidad después de recubrirlos, y no hay crecimiento o contracción de los sustratos. Los procesos producen recubrimientos de tamaño de grano más fino que el método CVD y mejoran los acabados superficiales de los sustratos.

Una limitación para el uso de los procesos PVD, es que se pueden recubrir menos herramientas a la vez que con los procesos CVD. También, los recubrimientos PVD por lo general no se adhieren tan bien a los sustratos, y los recubrimientos de poco espesor son depositados mediante el proceso CVD. Un espesor típico de recubrimiento es de (2 a 4 µm). Actualmente los recubrimientos a base de TiN son los únicos comercialmente disponibles en el mercado ^[12,14].

Los métodos PVD son procesos de línea de gran producción, las herramientas deben ser rotadas o instaladas especialmente para poder aplicar el recubrimiento a todas las superficies requeridas. Las superficies que no van a ser recubiertas deben ser enmascaradas, pero éste es también el caso con el proceso CVD. Los métodos PVD son también a veces más costosos que los procesos CVD debido a que los procesos de deposición son más lentos; (excepto en el caso de procesos de chisporroteo). El equipo para el proceso es más caro, y hay menor volumen de partes por lote ^[14].

Compuestos de aleación ^[8,12].

Ha existido un considerable interés en mejorar las propiedades de los compuestos de metales de transición a través de la formación de aleaciones. Esto ha sido posible afortunadamente porque los carburos y nitruros binarios tiende a ser miscibles en el estado sólido. Por ejemplo a elevadas temperaturas el TiC reacciona con VC, ZrC, NbC, HfC y TaC para producir soluciones sólidas de carburos mezclados tales como: (Ti,V)C, (Ti,Zr)C, (Ti,Nb)C. Algo parecido le sucede al TiN que puede ser aleado con VN, ZrN, NbN y HfN para producir soluciones sólidas de nitruros mezclados. Mediante la sustitución en la sub-red del metal es como se logra el máximo endurecimiento de una aleación específica a una cierta concentración.

2 1.4 Recubrimientos Difusivos.

Los recubrimientos difusivos son producidos por un tipo de reacción de CVD, en el cuál los elementos de interés (por ejemplo, C, N, B, Si, Al, o Cr) son depositados sobre el sustrato y difunden hacia el interior del sustrato metálico (usualmente acero) en el cuál éstos son solubles. Los correspondientes procesos de carburizado, nitrurado, boronizado, silizado, y cromizado, el campo en la superficie es considerablemente más dura y más resistente al ataque del medio ambiente que el metal base. Por medio de la difusión, la superficie de las películas son enriquecidas debido a que aumentan su solubilidad con la matriz (límite de solubilidad), y cuando esto sucede, compuestos tales como Fe_3C , Fe_4N , Fe_2B , y fases intermedias como aluminuros de Ni y Fe precipitan, usualmente en forma dispersa y muy fina. Algunas veces, sin embargo, una capa de compuestos se forma en la subsuperficie. Cuando estos compuestos y fases son frecuentemente más duros que la matriz, ellos generan esfuerzos a la superficie a una determinada profundidad por difusión ^[6]. La falta de una interfase entre los diferentes materiales quiere decir que no hay adhesión en tales capas difundidas.

La carburización en aceros es fácil, es el tratamiento superficial difusional más conocido y más ampliamente usado ^[15]. Los gases ricos en carbón tales como el metano se hacen fluir sobre aceros de bajo a medio carbón (0.1 a 0.4 wt% C) manteniendo la temperatura en aproximadamente 900°C. La pirólisis en la superficie del metal provoca que el carbón difunda hacia el interior de la austenita (γ -Fe), a alta temperatura la fase fcc de Fe es capaz de disolver cerca de 1.25 wt% C a 920°C ^[16]. Después de un suficiente enriquecimiento de carbón, la fase γ -Fe puede ser subsecuentemente transformada a una fase dura de martensita tetragonal, simplemente por el enfriamiento rápido del acero caliente a temperatura ambiente. Una capa dura resistente al desgaste de martensita conteniendo alrededor de 1wt% C, rodea el centro de el acero. Muchas partes de maquinaria y componentes automotivos son carburizadas (engranes flechas etc.). Para temperaturas comunes (920°C) y tiempos de aproximadamente 1hr. la profundidad de capa producida es del orden de 1000 μ m.

Cuando la superficie de un acero se requiere endurecer puede hacerse por nitruración. La pirólisis del amoníaco a 525°C proporciona el N, el cuál entonces penetra el acero con una difusividad dada por $D=0.003 \exp[-(18.2 \text{ kcal/mol})/RT]$ cm²/seg. Después de dos días la dureza de la capa es de 900-1200 HVN extendiéndose a 300µm de profundidad. La nitruración convencional puede ser comparada con métodos de implantación de iones, para introducir nitrógeno en los aceros. Esta tecnología sólo modifica las capas varios cientos de micras de profundidad.

Como final, pero no menos importante, ejemplo de un proceso de recubrimiento difusional es considerado el aluminizado. Los recubrimientos basados en Al han sido usados por décadas para proporcionar resistencia al medio ambiente de materiales expuestos a oxidación a alta temperatura, corrosión en caliente, erosión de partículas, y desgaste. Los metales expuestos a tratamientos de aluminizado incluyen base-Ni, , superaleaciones base-Fe, aleaciones resistentes al calor y una variedad de aceros inoxidables. En común todas estas aleaciones contienen cantidades substanciales de Ni, el cuál es requerido para reaccionar con el Al. La partes a ser recubiertas son empaquetadas en un molde conteniendo sales de Al, activadores, y gases capaces de reaccionar y transportar el Al a la superficie a ser recubierta, en un proceso de CVD. Sobre la difusión de estado sólido, el compuesto intermetálico de NiAl se forma sobre la superficie, ésta película es dura y con baja ductilidad, pero presenta bajo desgaste y fricción. Después de la capa de NiAl existe una región conteniendo una fina dispersión de precipitados de Ni₃Al que ayudan a endurecer la matriz. Las regiones típicas combinadas, no exceden una profundidad de 100µm desde la superficie.

2 1.5 Oxidación y Películas de Oxido ^[17].

Una respuesta universal de las superficies de metal expuestas en atmósferas de oxígeno, es el oxidarse. El producto de la oxidación puede ser una película delgada adherente que protege el metal base de otros ataques, o una capa gruesa porosa que puede convertirse en hojuelas y no ofrecer protección. Desde el punto de vista termodinámico todos los materiales estructurales exhiben una tendencia a oxidarse. La fuerza de activación de oxidación de un metal dado, depende del cambio de la energía libre para la formación del óxido. Que espesor de óxido puede formarse y a que velocidad, son preguntas que dependen de consideraciones complejas cinéticas y microestructurales.

En la interfase del metal-óxido átomos de metal neutros pierden electrones y se vuelven iones que migran desde el óxido hacia la interfase óxido-ambiente. Los electrones liberados, también viajan a través del óxido y ayudan a reducir las moléculas de oxígeno a iones de oxígeno hacia la superficie. Si los cationes de metal migran más rápidamente que los aniones de oxígeno (por ejemplo Fe, Cu, Cr, Co), el óxido crece hacia la interfase óxido-ambiente. Por otro lado, el óxido se forma en la interfase metal-óxido, cuando los iones de metal difunden más lentamente que los iones de oxígeno (por ejemplo Ti, Zr, Si). Una implicación importante es que una separación alta de óxidos tales como Al₂O₃, SiO₂, no crecen rápidamente por que la movilidad del electrón, también

central en el proceso es baja. Esto es, que limita su crecimiento y resulta en una película inicial de óxido protectora ultradelgada.

Muchos metales ganan peso durante la oxidación, pero interesantemente, metales tales como Mo y W, pierden peso durante la oxidación. La razón es que las capas de óxido formadas (MoO_3 y WO_3) son volátiles y se evaporan tan pronto como ellas se forman. La integridad física de el recubrimiento de óxido es el factor que determina su capacidad de proteger el metal base. Si el óxido que se forma es denso y delgado, entonces éste puede ser tolerado. Si éste es poroso y continúa su crecimiento y se desprende, el material base expuesto puede sufrir una deterioración posterior. Si el óxido formado es denso o poroso, puede ser relacionado con la relación del volumen de óxido producido del metal consumido. El cociente, conocido como la relación de Pilling-Bedworth esta dado por:

$$\frac{\text{Volumen de óxido}}{\text{volumen de metal}} = \frac{M_o \rho_m}{x M_m \rho_o}$$

donde M y ρ son los pesos y densidades moleculares respectivamente del metal (m) y el óxido (o) y x es el número de átomos del metal por molécula de óxido M_xO . Si la relación es menor que la unidad, entonces la compatibilidad con el metal puede crear un esfuerzo tensil residual en el óxido éste puede residualmente descomponerlo y generar poros proporcionando una menor protección al metal base. Si la relación es cerrada o más grande que la unidad entonces existe una buena oportunidad de que el óxido no tenga poros, y pueda ser protectoro.

Por otro lado, si la relación es mucho más grande que la unidad, el óxido puede adquirir un esfuerzo compresivo residual, lo que provoca que el óxido se arruga y entonces se puede desprender de las piezas.

2.1.6 Recubrimientos Térmicos ^[18,19]

Cuando se requiere dar protección en álabes de turbinas, estatores y sellos de gas, los metales empleados para estas operaciones críticas son Co, Ni, y superaleaciones base-Fe, los cuales poseen excelente resistencia en su volumen y propiedades de ductilidad a elevadas temperaturas. Una forma bastante usada y efectiva para proporcionar resistencia a alta temperatura a la degradación en los medios de gas caliente, es el emplear un sistema de recubrimiento térmico adicional que actúa como barrera (TBC). Este consiste en una cubierta de unión metálica y una capa superior compuesta principalmente de ZrO_2 . La unión del recubrimiento, es la película adherida entre el metal base y el óxido protectoro exterior. Las uniones típicas de recubrimientos consisten de MCrAlY o MCrAlYb , donde M es Ni, Co o Fe. La composición original de la unión del recubrimiento tales como Ni-26Cr-6Al-0.15Y (en wt%), han sido modificadas continuamente en un esfuerzo para extraer más funcionalidad de éste. El papel del Y u otros substitutos de tierras raras es crítico. Estos elementos protegen aparentemente la unión de el recubrimiento de oxidación y cambian el sitio de falla desde el metal base y

la interfase del recubrimiento hacia afuera de la barrera térmica de óxido. Justamente, por que no es conocido con exactitud; tal parece que estos metales reaccionan, difunden fácilmente a lo largo de los límites de las partículas del plasma rociado de la unión del recubrimiento, oxidándose así, y limitan en penetración de oxígeno. El uso de ZrO_2 esta basado en una combinación deseable de propiedades: por ejemplo, el punto de fusión es de $2710^{\circ}C$, conductividad térmica $=1.7 W/m-K$, y coeficiente de expansión térmica $=9 \times 10^{-6} K^{-1}$. Sin embargo, la estructura cristalina, experimenta una transformación desde monoclinica a tetragonal a cúbica conforme la temperatura se incrementa, y viceversa conforme la temperatura decrece. Una rápida, transformación difusional martensítica de la estructura ocurre en el rango de temperatura de $950-1400^{\circ}C$, acompañado de una contracción de volumen del 3-12%. La sobrecapa de ZrO_2 es estabilizada generalmente con 2-15 wt% CaO , MgO , y Y_2O_3 . Por medio de la aleación con estos óxidos, una estructura cúbica parcialmente estable es mantenida desde los $25-2000^{\circ}C$. Actualmente las fases tetragonal y monoclinica coexisten con la fase cúbica, en donde la estabilización depende de la cantidad de óxidos adicionados.

Ambas uniones y recubrimientos de barreras térmicas son usualmente depositados por las principales métodos de plasma por rocío. Este proceso es generado con aire y utiliza un soplete de plasma, comúnmente de la forma de una pistola de mano. Un arco se emite desde los electrodos de la pistola y es dirigido cerca de la pieza de trabajo. Los polvos del material del recubrimiento son introducidos hacia el interior del plasma por medio de gases que acarrear a éstos hacia el arco de la flama. Ellos son fundidos y son impulsados hacia la superficie de la pieza de trabajo donde ellos se aplanan y ayudan a la construcción del espesor del recubrimiento. Espesores de las uniones y recubrimientos térmicos son de 200 y $400 \mu m$ respectivamente. Las temperaturas de exposición son de 1100 a $1200^{\circ}C$ en un ciclo térmico, y los esfuerzos son comunes en el uso de sistemas TBC.

2.2 Electrodepositos

2.2.1 Introducción

Las aleaciones electrolíticas han demostrado con el tiempo ser muy atractivas por su gran ventaja de que son obtenidas a través de un proceso en frío que no afecta térmicamente a las piezas a ser recubiertas (substrato). Además, por medio de la técnica de electrodeposición se obtienen estructuras diferentes a las obtenidas al preparar una aleación por la vía térmica. Por último otro de los atractivos de estas aleaciones es su bajo costo, tanto de inversión inicial como de operación, recuperándose su inversión en corto tiempo.

2.2.2 Fundamentos de depositación.

El electroplateado es el recubrimiento de una superficie eléctricamente conductiva por la aplicación de un potencial eléctrico en una solución apropiada que contiene los iones de los metales para ser depositados. El electrodo para ser depositado es el cátodo. El electrodo opuesto, el ánodo, puede ser del tipo soluble, de modo que suministra iones

de metal a la solución. Alternativamente, el ánodo puede ser insoluble, en cuyo caso los iones de los metales para ser depositados pueden ser agregados continuamente o periódicamente a la solución de plateado para compensar el agotamiento ^[46].

El rango de depositación depende principalmente de la densidad de corriente. Si todos los electrones suministrados reducen los iones de metal, entonces el rango de depositación puede ser fácilmente calculada por la ley de Faraday. Sin embargo, la evolución del hidrógeno u otras reacciones secundarias pueden usar algunas de las corrientes suministradas. De éste modo solo una fracción de los electrones suministrados reducen los iones de metal. En éste caso, la eficiencia del plateado es menor del 100%. (la eficiencia del plateado es la relación del metal producido para que calculado por la fórmula de Faraday, el cuál asume que no hay otras reacciones.).

Las microestructuras de los electrodepósitos, que en gran medida es la que determina sus propiedades, depende de un número de factores. Estos factores incluyen la microestructura de la superficie para ser recubierta, las condiciones del plateado (i.e., la densidad de corriente), la temperatura y composición de la solución del plateado, así como el grado y tipo de agitación ^[46].

La composición y el pH de la solución de plateado están en la vecindad del cátodo (el cual difiere generalmente del volúmen), pueden tener un gran efecto sobre la estructura y propiedades del depósito. En la ausencia de una superficie significativa de inhibición, es posible para el depósito reproducir la estructura de la superficie del sustrato. Sin embargo, a tiempos iguales de depósito de ciertas sustancias, pueden afectar grandemente la estructura. Estas sustancias pueden ser agregadas intencionalmente a la solución de plateado o estar presentes como impurezas del agua, químicos o reacciones secundarias. Las sustancias extrañas pueden alterar la orientación del grano siendo preferentemente absorbidas en los planos del cristal. Entonces, los granos con otros planos expuestos en sus superficies pueden desarrollarse preferentemente hasta formar esencialmente el depósito completo, de éste modo se produce una textura fibrosa, esto es, la mayoría de los granos tienen la misma dirección normal cristalográfica a la superficie.

La absorción de algunos materiales extraños pueden reducir grandemente el tamaño de grano. Estos materiales impiden el crecimiento de grano, de este modo se requieren casi renucleaciones continuas. Algunos agentes adicionados se presentan en las soluciones de plateado para nivelar la superficie del depósito, i.e., hacerlo más plano que el sustrato. De éste modo están siendo preferentemente absorbidas las asperezas. Impidiendo el desarrollo en las asperezas, los huecos reciben más del metal depositado, de éste modo produciendo una superficie más plana.

Niveles de esfuerzos internos muy altos, particularmente del tipo tensil, pueden afectar desfavorablemente las propiedades de desgaste del electrodepósito ^[47]. Ellos, pueden surgir de la rejilla mal ajustada entre el sustrato y un depósito epitaxial, de la unión de cristales, o de la difusión de hidrógeno fuera de las capas superficiales. Estos esfuerzos pueden ser bastante grandes para causar agrietamiento, como es el caso en algunos depósitos de Cr. La mayoría de los electrodepósitos son también caracterizados por una alta densidad de dislocaciones, lo cual resulta en valores de resistencia, dureza, y ductilidad similares a aquéllos del mismo metal en la condición de trabajado en frío.

Han sido utilizados pulsos de corriente en el plateado para mejorar las propiedades tribológicas de los electrodepuestos. Generalmente, se emplea una corriente de pulso de onda cuadrada. Esta se activa por un cierto período de tiempo y se desactiva por otro. La relación de tiempo activo es la suma de los tiempos activos y de los tiempos fuera a esto se le dice un ciclo libre, la densidad de corriente, la estructura y propiedades de los electrodepuestos pueden modificarse beneficiosamente.

El plateado por electroless es una reacción autocatalítica en la cuál un agente reductor suministra una corriente interna. Las ventajas del plateado por electroless son que los sustratos no metálicos pueden ser recubiertos y el espesor del depósito es uniforme.

La reacción autocatalítica tiene que ser activada en algunas superficies, particularmente en aquellas que son no metálicas, de esta manera, las áreas para ser plateadas pueden ser controladas por activación específica. Las desventajas son un bajo rango de deposición y un costo más alto. Es también necesario mantener la composición de la solución del plateado mediante la adición continua de los químicos agotados y la remoción de las impurezas ^[47].

Los recubrimientos de compuestos resistentes al desgaste pueden ser producidos por la codeposición de material fino en forma de partículas. Tales partículas son duras, como el diamante, el carburo de silicio, y el óxido de aluminio, éstos son mantenidos en suspensión por agitación y quedan ocluidos en el depósito. También lubricantes sólidos, tales como las partículas de polytetrafluoroetileno (PTFE) tienden también a ser depositados, alrededor de un 30% de las partículas pueden obtenerse en ambos recubrimientos (i.e. electroless y electroplating) ^[47]. En algunas aplicaciones, solamente áreas de un componente están sujetas a desgastarse. Los principales materiales depositados electroquímicamente usados en aplicaciones tribológicas son cromo, níquel, metales preciosos y metales ligeros.

2.2.3 Clasificación y Características

2.2.3.1 Depósitos de Cobalto.

En muchos aspectos, el Co es muy similar al Ni, tanto que hay muy pocas ventajas en los depósitos de Co que justifique su alto costo. Los primeros estudios acerca de los depósitos de Co ^[20], demostraron que era posible emplear altas densidades de corriente para obtener depósitos de Co duros y medianamente brillantes. Estudios posteriores acerca de depósitos de Ni, especialmente los de O.P.Watts, demostraron que pueden usarse altas densidades de corriente en baños de Ni de composición similar. De aquí que los estudios en galvanizado de Co condujeron a grandes mejoras en el galvanizado con Ni. No se han hecho estudios estrictamente comparables para establecer la habilidad conocida de usar más altas densidades de corrientes con el cobalto que con los baños de níquel. Si tal diferencia es confirmada, ésta puede ser explicada por diferencias en el pH en el cual se precipita $Ni(OH)_2$ ^[21]. Se ha encontrado que el Ni puede ser depositado y poseer tanta dureza como el Co; de hecho, hay una extensa escala de

dureza de cada una de estos depósitos. El Co es más activo que el Ni y de aquí que no sea tan resistente a altas temperaturas, por ejemplo en planchas eléctricas o en tintas corrosivas para placas de impresión. Mientras que ciertas aplicaciones de Co depositado pueden ser justificadas, no es en forma alguna sustituto del Ni. El Co puede ser depositado con Ni en aleaciones que tienen ciertas propiedades específicas requeridas, por ejemplo, los depósitos de Weisberg, de Ni brillante pueden contener hasta un 15 % de Co. Todos los ánodos y depósitos de Ni producidos es probable que contengan de 0.5 a 1 % de Co. Los baños para depósito de Co son muy similares a los del Ni. El doble sulfato de amonio y cobalto $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es mucho más soluble que la correspondiente sal doble de níquel. El pH para cobalto es casi el mismo que para el níquel, pero el baño de bajo pH no ha sido tan extensamente usado como el del níquel. Las siguientes fórmulas presentadas en la tabla 2.1.2 logradas con el trabajo de Kalmus^[20] son típicas. También ha sido sugerida la adición de fluoruros.

Baño de doble sal	N	g/lt	oz/gal
$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.90	180	24
pH, aprox.	5.4		
Temperatura	25°C (77°F)		
Densidad de corriente	4-40 amp/pie ²		
Baño de una sal.	N	g/lt	oz/gal
Sulfato de cobalto CoSO_4	3.6	278	37
o Sulfato de cobalto, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.6	500	67
NaCl	0.3	17	2.3
H_3BO_3	0.75(M)	45	6
pH aproximado	5		
Temperatura	25-45°C(77-113°F)		
Densidad de corriente	33-160 amp/pie ²		

Tabla 2.1.2 Datos de composición de baños para electrodepositos de Co^[20].

2.2.3.2 Depósitos de Cromo Duro

Los recubrimientos a base de Cr duro, son ampliamente usados debido a su bajo coeficiente de fricción y buenas propiedades al desgaste. Estos son depositados a temperaturas y densidades de corriente altas como en el caso del Cr decorativo; La solución de plateado para el Cr duro tiene una relación pequeña de óxido crómico y ácido sulfúrico usada para recubrimientos decorativos. El espesor de los recubrimientos de Cr duro, varía desde 0.1 a 100 μm , mientras que el espesor del recubrimiento

decorativo varía de 0.1 a 0.2 μm . Muy estrictas y severas son las regulaciones anticontaminantes que gobiernan la descarga de estas soluciones que contienen iones de Cr hexavalente, los cuáles son usados para recubrimientos con Cr duro.

La dureza del Cr duro varía desde aproximadamente 900 a 1100 en las escalas de dureza Knoop y Vickers ^[31]. Los depósitos de cromo son caracterizados por su alta resistencia que puede alcanzar hasta los 1000Mpa (145 ksi) . Esta resistencia puede reducir las propiedades de fatiga de componentes recubiertos. El hidrógeno es también codepositado con el Cr y puede difundir dentro de los componentes, causando fragilización por hidrógeno.

Los tratamientos térmicos son típicamente requeridos para relevar los esfuerzos y los efectos del hidrógeno, pero éstos pueden reducir la dureza. Los coeficientes de fricción del Cr duro en contraste con materiales duros es que generalmente tienden a disminuir en cualquier recubrimiento depositado electroquímicamente.

Los valores varían considerablemente dependiendo del método de prueba, la superficie del material y el grado de lubricación.

Algunos valores de coeficientes estáticos y de deslizamiento se enlistan en la tabla 2.1.3 siguiente:

Ensamble	Coefficiente estático	Coefficiente deslizante
Acero cromo plateado vs. el mismo	0.14	0.12
Acero cromo plateado vs. acero	0.15	0.13
Acero vs. acero	0.30	0.20

Tabla 2.1.3 Coeficientes estáticos y de deslizamiento de algunos materiales recubiertos.

El coeficiente estático se calcula a partir de la fuerza que inicia el movimiento de un componente de un ensamble en contra del otro. La fuerza para mantener el movimiento , entra dentro del cálculo del coeficiente deslizante. Es importante notar que solamente los coeficientes de fricción obtenidos bajo las mismas condiciones, pueden ser comparados y los valores pueden no ser considerados como absolutos. Los rangos de desgaste de Cr duro pueden variar grandemente, dependiendo, además del tipo de prueba. Los valores también varían del acabado del material y en todo caso si el tipo de desgaste que predomina es adhesivo o abrasivo .

Bajo condiciones de desgaste corrosivo, los recubrimientos de cromo no protegen a los sustratos sobre todo si ellos se agrietan como respuesta a altos niveles de esfuerzos internos. La corriente pulsante en el plateado puede reducir los esfuerzos internos y el resultante agrietamiento del depósito. Un aumento en la resistencia al desgaste a altas frecuencias de pulso y temperaturas corresponden a un incremento en la dureza. La resistencia al desgaste en algunas aplicaciones puede también incrementarse mediante la oclusión en el depósito de partículas duras o el uso de lubricantes sólidos ^[49].

2.2.3.3 Depósitos de Níquel

El Ni es el metal más importante que se aplica en el galvanizado, no sólo en términos de tonelaje de metal consumido, sino también por la amplia diversidad de usos, por lo que se refiere tanto a los muchos metales base cubiertos, como a los numerosos tipos de artículos galvanizados. La experiencia ha demostrado que las capas de Ni son las más adecuadas para proporcionar protección contra la corrosión. Los intentos para sustituir el Ni con Cu en recubiertas electrolíticas dieron depósitos con un valor protector inferior. Aun cuando el Cu es todavía frecuentemente usado como capa inicial o intermedia sobre acero, la tendencia actual consiste tanto en aumentar la proporción de Ni como en el espesor de la capa final. Los depósitos de Ni son también importantes por que ilustran factores importantes en electrodepositos, tales como la pasividad del ánodo, la alta polarización química del cátodo, depósitos más tersos, control del pH, porosidad en la superficie y efectos de agentes aditivos.

Baños de Níquel ^[21].

La mayoría de los baños de níquel, prácticamente contienen sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico. Prácticamente todo el galvanizado de níquel se hace a partir de soluciones ácidas, las que tienen, sin embargo, una amplia proporción de pH para propósitos específicos (de 1.5 a 6.0). Las principales adiciones inorgánicas a los baños de níquel son sulfatos o cloruros, tales como Na, K, NH₃ o sales de Mg. Estas pueden agregarse para disminuir la concentración del ión Ni ó de otra manera para aumentar las propiedades del depósito. Los baños de Ni pueden ser clasificados conforme a sus aplicaciones: a) depósitos para protección contra la corrosión, b) apariencia, y c) resistencia al uso. Para la electroformación de varios artículos se prefieren depósitos medianamente duros pero ductiles. Quizá a un grado mayor que en otros electrodepositos, las propiedades del níquel pueden variar en gran escala por la selección de la composición del baño y las condiciones de operación.

2.2 3 3 1 - Níquel Depositado por Electroplating

La solución que más se usa para el plateado de Ni, y en aplicaciones donde se requiere una resistencia al desgaste, es la solución Watts. Los principales componentes son el sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico. La adición de agentes orgánicos en la solución de plateado puede incrementar la dureza y resistencia al desgaste, principalmente por la reducción del tamaño de grano. El Ni usualmente es depositado provocando algún esfuerzo tensil interno. Algunos compuestos de sulfuro, provocan que el esfuerzo sea compresivo, pero también hacen al depósito más frágil, especialmente bajo condiciones de temperatura elevada. La solución de plateado usando sulfamato de níquel, produce depósitos con bajo esfuerzo tensil interno. Esto es posible al codepositar tungsteno y molibdeno con el Ni, siempre y cuando ellos no sean mezclados en solución acuosa. La inclusión de partículas duras o de algunos lubricantes, puede también proporcionar propiedades de fricción y desgaste.

La dureza de los depósitos de Ni puede variar desde un rango de 150 a 500 en la escala Vickers. La dureza depende de las condiciones del plateado, esto es, de la densidad de corriente, del pH de la solución, su temperatura, y la composición. El pulso de la corriente en el plateado, puede también incrementar la dureza, los rangos del coeficiente de fricción del níquel electroplateado, generalmente son tan grandes como los del Cr.

Bajo condiciones corrosivas, el Cr no puede proteger al sustrato, por que se agrieta, pero el Ni en una capa inferior si puede protegerlo. Hay algunas aplicaciones de aleaciones electrodepositadas las cuales son duras y resistentes al desgaste tales como Ni-W, Ni-Mo, Ni-Cr. Estas aleaciones ofrecen una buena protección contra la corrosión.

2.2.3.3.2 Níquel Depositado por Electroless

Los agentes reductores de los depósitos de níquel por electroless son hipofosfito de sodio, borohidruro de sodio, o aminoboranos orgánicos^[50]. Cuando el hipofosfito de sodio es el agente reductor, el depósito generalmente contiene entre 3 y 11 % en peso de fósforo. Los contenidos de Boro se encuentran en el rango de entre 0.2 y 4% y desde 4 a 7% en peso cuando los agentes reductores son aminoboranos y borohidruro de sodio respectivamente. El depósito de Ni por electroless es una solución sólida supersaturada, porque el equilibrio de la solubilidad sólida del B o P en el Ni es esencialmente cero. Sin embargo, la segunda fase no puede formarse por que el intervalo de tiempo entre la depositación de una capa sucesiva es muy corto para la difusión necesaria. La estructura de los depósitos cambia desde microcristalina a amorfa conforme se va incrementando el contenido en la aleación. La segunda fase la cual es Ni₃P o Ni₃B puede formarse por recocido, y resultando un endurecimiento por precipitación. Los depósitos de Ni por electroless, pueden ser tratados térmicamente para obtener durezas comparables con los electrodepositados de cromo. La máxima dureza puede ser obtenida en 1hr. a 400°C o a 10hr a 260°C.

Los depósitos de Ni-B tienden a mejorar la resistencia al desgaste a temperaturas elevadas y son por consiguiente más ampliamente usadas bajo estas condiciones. Los coeficientes de fricción de los depósitos de Ni por electroless en la condición de depositado (EN) y tratado térmicamente a 400°C (EN400) y a 600°C (EN600) se muestran en la tabla 2.1.4, estos se comparan con tres aleaciones de Cr. Los coeficientes de fricción de los depósitos por electroless de Ni son más altos que el de los depósitos de Cr. Los depósitos de Ni (por electroless) son más frecuentemente usados en aplicaciones de desgaste en la condición de endurecimiento por precipitación^[51].

Coeficientes de Fricción		
Recubrimiento	Contracara de diamante	Contracara plana acero C (080M40)
CrA	0.040	0.88
CrB	0.035	0.82
CrC	0.030	0.81
EN	0.180	0.96
EN400	0.300	0.95
EN600	0.060	0.90

Tabla 2.1.4 Coeficientes de fricción de recubrimientos depositados de Ni por electroless en comparación con los depositados con Cr^[51].

2.2.4 Depósitos de aleación ^[22].

Los factores principales que determinan si dos metales pueden ser codepositados de una solución acuosa y la proporción de los metales en el depósito producido a una temperatura determinada y densidad de corriente dada, son las siguientes :

- 1.- El equilibrio potencial de cada metal en ese tipo de baño.
- 2.-la polarización del cátodo de cada metal en presencia del otro
- 3.-la concentración de cada metal y sus iones en la solución usada y específicamente en la película del cátodo
- 4.-la tendencia disolvente del depósito de la aleación que es o puede ser formado
- 5.-el sobrevoltaje de hidrógeno en la superficie de aleación resultante en el cátodo.

Además, los resultados pueden ser influenciados por los efectos de la temperatura y de la densidad de corriente sobre cada una de las propiedades anteriores.

Depósito potencial de la aleación resultante.-

Cada metal codepositado actúa como si el otro no estuviera., esta condición solamente puede existir, si la aleación resultante es una mezcla mecánica, no obstante, finalmente dividida, de los dos metales. Si el depósito es una verdadera aleación, su presión de solución y de aquí el potencial mínimo a que puede ser depositada son diferentes de aquéllos de cada uno de los metales separados . Debido a que la estructura de las

aleaciones determina su comportamiento tanto anódico como catódico.

Mezclas.- es posible que dos metales estén íntimamente mezclados conservando aún sus propiedades originales. Si tal aleación se hace anódica, el menos noble de los dos metales, se disolverá con las características potenciales de tal metal y continuará disolviéndose con ese mismo potencial hasta que el residuo de un metal más noble lo envuelva tan completamente que su disolución se retarde ó se detenga.

Soluciones Sólidas ^[21].-

Muchas aleaciones binarias consisten de una solución de un metal en el otro, similares a las soluciones ordinarias, excepto que la aleación resultante es sólida a la temperatura ordinaria; cuando tales aleaciones se hacen anódicas, el mínimo potencial disolvente se hace más noble conforme aumenta la concentración del metal más noble ^[21].

Algunas soluciones consisten o contienen compuestos definidos de los dos metales, los cuáles actúan electroquímicamente como un solo metal. El punto importante es una aleación tal que se disuelve, y por lo tanto puede depositarse como si fuera una sustancia simple; o mezcla de un metal y el compuesto.

La codepositación de dos metales puede efectuarse con curvas de polarización que son: a).- curvas intermedias entre las de los dos metales separados ó b).- curvas más negativas que cualquiera de los dos metales y c).- curvas de los dos metales a potenciales menos negativos que uno de los dos sólo.

El depósito de una aleación a un potencial menos negativo que el que se requiere para que el metal menos noble, sólo, representa la "despolarización" del depósito del último metal. Para que ocurra esto, es necesario que la aleación resultante consista de una solución sólida o un compuesto del cuál el menos noble de los metales se disuelva menos rápidamente que cuando sólo. Es bien sabido que el Na metálico no puede ser depositado de una solución acuosa sobre un cátodo sólido, pero puede ser depositado, con el cuál forma una aleación llamada amalgama.

2.2.5 Anodos para depósitos de aleaciones

En el depósito de aleaciones es necesario que los ánodos ejerzan las funciones de un ánodo soluble en un baño electrolítico, es decir, introducir corriente, controlar su distribución en el cátodo y proporcionar metal para reemplazar al que se deposita. No es posible medir convenientemente las eficiencias del ánodo y del cátodo en un depósito de aleación, a menos que por una coincidencia los pesos equivalentes de los dos metales estén muy aproximados. En este último caso, la eficiencia del cátodo depende del peso total de los dos metales depositados y no de su proporción ^[22].

Si la eficiencia de cátodo de un depósito de aleación es prácticamente 100% y si los pesos equivalentes de los dos metales no son tan cercanos, es posible computar la composición del depósito de su peso y el número de amp/hrs utilizadas.

La evaluación de la eficiencia del ánodo es similar a la del cátodo, pero se complica por el hecho de que pueden desprenderse del ánodo partículas de metal, cuya pérdida en peso no indica entonces la medida de eficiencia del ánodo. En principio es preferible que se empleen ánodos que tengan la misma composición que el depósito y que se disuelvan

uniforme y completamente. Si dos ó mas fases están presentes en el ánodo de la aleación, es menos probable que estas se disuelvan en la misma proporción ., si no se disuelven, la composición del baño cambiará y se producirá también sedimento . Parte de este sedimento puede resultar del depósito del metal más noble en el baño sobre el constituyente menos noble del ánodo de la aleación.

2.2.6.- Aleaciones de Níquel-Cobalto ^[22]

La gran similitud del Ni y el Co tanto en sus propiedades químicas como físicas influye para que puedan ser fácilmente codepositados. De hecho, *pequeñas cantidades de Co* están, de ordinario, presentes en los baños de Ni y generalmente se les considera equivalentes al Ni. Una razón por la que las aleaciones de Ni-Co no se usen más extensamente es que sus propiedades son bastante similares a las del Ni o Co por separado. El uso del Co en un tipo de baños brillantes de Ni esta asociado en gran manera con la facilidad de producir depósitos brillantes de aleaciones de ese tipo de baño que son los de Ni puro con los que no existe ninguna diferencia notable en propiedades o comportamiento. Además del color y brillantez, el uso comercial de los depósitos de aleación Ni-Co debe tener otras cualidades como dureza y resistencia al uso , resistencia a mancharse y a la corrosión , poseer una alta resistencia a la corrosión y a la erosión. Como todos los depósitos de aleación , el recubrimiento de níquel-cobalto es de grano más fino y puede ser menos poroso. Los depósitos de Co no son necesariamente más duros que los de Ni, pero los depósitos de Co duro o Ni-Co son aparentemente menos quebradizos que los de Ni de igual dureza. Estudios publicados sobre el depósito de aleaciones de Ni-Co ^[22] revelan contradicciones aparentes en los efectos de temperatura , densidades de corriente y agitación sobre el contenido de cobalto de los depósitos. Está bien establecido que el potencial estándar del Ni (-23 volt) es más noble que el del Co (-28 volt). Las discrepancias encontradas se deben explicar no porque se intente discutir los valores de estos potenciales estándar sino considerando las polarizaciones relativas del cátodo de Ni y el Co. En general esta polarización es mayor para el Ni que para el Co, pero las polarizaciones verdaderas dependen de las concentraciones del metal, pH, temperatura y agitación. Bajo la mayoría de condiciones un aumento en temperatura , agitación o densidad de corriente aumenta el contenido de Co en el depósito, aun cuando en equilibrio el Co es menos noble que el Ni.

2.3 Tribología de los Recubrimientos

2.3.1 Introducción

La tribología es la ciencia que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo, es decir, estudia la fricción, el desgaste y la lubricación, que son los componentes principales que constituyen un sistema tribológico. Una definición más adecuada de desgaste es: "la pérdida de material a partir de las superficies de un sistema tribológico"^[23].

2.3.1.1 Variables del Desgaste

Un material que presenta desgaste se rige bajo los siguientes parámetros^[24]:

a).- Coeficiente de fricción .-Entre dos superficies es el cociente de la fuerza requerida para mover una sobre otra entre el total de presión de las dos uniones.

(2.3.1)

$$V = \frac{F}{W}$$

Donde:

F= fuerza requerida para mover una superficie sobre otra

W= fuerza de presión de las dos superficies unidas

Los factores que afectan éste parámetro son los siguientes:

i)- Topografía de la superficie y área de contacto

ii)- Estructura molecular y cristalina del material

iii)- Temperatura de la superficie abrasiva.

b).- Dureza del Material.

La dureza del material es probada por indentación o rayadura; considerando a la dureza como: la resistencia que presenta un cuerpo a ser penetrado por cualquier otro . Se considera por lo general una propiedad relativa. La dureza como una propiedad es una combinación compleja de tres propiedades absolutas que son expresados en unidades de esfuerzos y de deformación, estas son las siguientes:

i).-Módulo de elasticidad (esfuerzo-deformación- recuperación)

ii).-Fuerza de flexión

iii).-Capacidad de endurecimiento por deformación

Y los factores que afectan a este parámetro de desgaste son los siguientes:

- estructura molecular y cristalina del material, y la temperatura del material.

c).- Temperatura

La temperatura de las superficies de abrasión (temperaturas ambiental y de fricción) es otro de los parámetros de desgaste.

La temperatura es la condición de un cuerpo que determina la transferencia de calor para o desde otro cuerpo.

Los factores que afectan este parámetro de desgaste son los siguientes:

- i).- la capacidad calorífica del material en cal/°C
- ii) - la conductividad térmica del material en cal/seg.cm
- iii).- la velocidad del contacto abrasivo.
- d).-Tiempo.

El tiempo de duración y continuidad del desgaste como parámetro, es expresado en unidades de horas, minutos, segundos., y el factor que más afecta es:

- i).-velocidad y/o deslizamiento (rpm, ciclos por segundo, etc.)
- e).- Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas pueden ser expresadas en :

- i).-Porcentaje de deflexión original
- ii).-Módulo de elasticidad (prueba de tensión y flexión)

Siendo el factor que más afecta el relacionado con la estructura cristalina del material.

2.3.2 Fricción.-

La fricción es la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro cuerpo. Los cuerpos en cuestión pueden ser un gas y un sólido (fricción aerodinámica); o un líquido y un sólido (fricción líquida)., ó la fricción puede ser resultado de un proceso de disipación de energía interna en el interior de un cuerpo (fricción interna)^[25].

La fricción juega un papel importante en un número importante de nuestras actividades diaria y en procesos industriales. Este ayuda en la iniciación del movimiento de un cuerpo, cambiando su dirección y subsecuentemente el paro de éste.

En maquinaria en movimiento, la fricción es responsable de la disipación y pérdida de mucha energía. La pérdida de energía por fricción en cualquier estado de movimiento continuamente es provista para mantener el movimiento de deslizamiento. Esta energía es disipada en el sistema, primeramente calentando y posteriormente enfriando, evitando el daño y limitando las condiciones bajo las cuales puede ser operada la maquinaria. Parte de la energía es disipada en varios procesos de deformación, los cuales resultan en el desgaste de las superficies de deslizamiento y su eventual degradación. El desgaste de las superficies en deslizamiento junto con otras superficies en componentes muy grandes da la importancia económica de la fricción, porque si no existe fricción en el deslizamiento estas superficies no pueden desgastarse.

La fricción es comúnmente representada por el coeficiente de fricción, para el cual el símbolo generalmente usado es μ ó f . El coeficiente de fricción es la relación entre la fuerza de fricción F y la carga N .

El coeficiente de fricción tiene rangos típicamente de 0.03 para un cojinete muy bien lubricado, de 0.5 a 0.7 para deslizamiento en seco., y mayores o igual a 5 para

superficies de metal limpias en vacío ^[26].

Un cuerpo de peso W sobre una superficie plana, puede iniciar su movimiento cuando la superficie esta inclinada a un cierto ángulo (ángulo de fricción). El coeficiente estático de fricción esta dado por

(2.3.2)

$$\mu_s = \tan \theta$$

Este representa una forma simple de medir μ_s , pero las medidas de las fuerzas son generalmente más usadas para medir (ambos) coeficientes de fricción : el estático y el dinámico o cinético. Los resultados obtenidos de estas mediciones, sin embargo, dependeran de la naturaleza y limpieza de las superficies. Esta dependencia subraya la información básica de que el coeficiente de fricción no es único, claramente definido como una propiedad de los materiales ^[26].

Las superficies no son completamente planas a nivel microscópico. A altas amplificaciones, aún la superficie mejor pulida puede mostrar crestas y valles, (asperidades y depresiones). Cuando dos superficies estan unidas., ellas se tocan intimamente solamente en la cima de algunas asperidades. En estos puntos la presión de contacto puede ser cercano a la dureza del material más suave. La deformación plástica se lleva a cabo sobre una escala muy local y uniendo en (frío), puede formar fuertes ligaduras entre los dos materiales. Cuando el deslizamiento inicia estas uniones tienen que ser rotas por la fuerza de fricción y éste proporciona el componente adhesivo de la fricción. Algunas asperezas pueden rasgar la superficie del material unido. Y la deformación plástica resultante o histéresis elástica contribuyen a la fuerza de fricción contribuciones adicionales que se generan al desgaste por pequeñas partículas que son atrapadas entre las superficies deslizantes, debido a que muchos mecanismos son involucrados en la generación de la fuerza de fricción, es claro que la fricción no es una propiedad única en los materiales, pero dependen de algunos parámetros sobre las condiciones de medición, sobre la rugosidad de la superficie, sobre la presencia o ausencia de óxidos o películas absorbidas ^[27].

A pesar de estas complejidades, los valores de μ obtenidos por diferentes métodos tienden a fallar en rangos que son representativos para el par de materiales en cuestión.

La deformación de asperezas y uniones es extremadamente localizada y además puede ser generada a muy altas temperaturas y en períodos de tiempo muy cortos. En estas zonas calientes, pueden tener lugar: rápida oxidación, flujo plástico o interdifusión , además de todos los efectos del desgaste. Las temperaturas obtenidas dependen de que tan rápido el calor es generado, (i. e. de las condiciones de operación, de la carga y de la velocidad) y de que tan rápido el calor es disipado, (i.e. de las propiedades térmicas de las superficies en deslizamiento). Estas temperaturas pueden ser calculadas con cierto grado de certeza. Las oscilaciones en fricción pueden desarrollarse cuando el coeficiente estático de fricción es tan grande como el coeficiente cinético, este es el caso para muchos sistemas no lubricados. El resultado de las oscilaciones puede producir generación vibraciones, daño superficial y deformación.

2.3 2.1 Fricción sólida

La fricción sólida se define como "la resistencia al movimiento de un cuerpo sólido sobre otro", el movimiento puede ser deslizando o rolando; los términos empleados para estos casos son fricción deslizando y fricción de rolado respectivamente. La necesidad del control de la fricción por medio del manejo de las fuerzas que están actuando es muy necesaria. En muchos casos una baja fricción es necesaria (cojinetes, engranes, materiales para operaciones de procesado, etc.), y algunas veces el propósito es tener una alta fricción (frenos, embragues, superficies de ruedas), en todos estos casos los valores de fricción deben ser constantes, reproducibles y predecibles, para emplearlos en el diseño de componentes de maquinaria que puedan funcionar eficientemente.

La fuerza de fricción es la fuerza tangencial que debe ser sobrepuesta en magnitud, para un cuerpo sólido que se encuentre en contacto deslizando sobre otro. Esta actúa en el plano de las superficies y es usualmente proporcional a la fuerza normal a las superficies, N , :

$$(2.3.3) \quad F = \mu N$$

La constante de proporcionalidad es generalmente designada por μ o f y es nombrada como coeficiente de fricción. En muchos casos una fuerza grande es necesitada inicialmente en un cuerpo en movimiento para mantener dicho movimiento; en otras palabras, el coeficiente estático de fricción, μ_s , es usualmente un poco más grande que el coeficiente cinético ó dinámico de fricción, μ_k .

Un cuerpo sobre una superficie plana, puede iniciar el movimiento debido a la gravedad, si la superficie es inclinada a un cierto ángulo de fricción, θ , donde

$$(2.3.4) \quad \mu_s = \tan \theta$$

Para vencer la fricción, la fuerza tangencial debe ser aplicada sobre la distancia total de deslizamiento, el producto de los dos se le denomina fricción de trabajo, la energía resultante es pérdida al calentar en forma de calentamiento friccional y de otros incrementos generales en la entropía del sistema, también representada, por ejemplo, en la deformación permanente de la superficie del material, por lo tanto esto es claramente un proceso de disipación de energía.

Naturaleza de las Superficies.-

La fricción es causada por fuerzas actuando en la interacción de dos cuerpos en contacto, estas fuerzas son determinadas por dos factores además de la carga; las propiedades del material en contacto y el área de contacto. Las fuerzas de fricción no son usualmente predecibles directamente, por que ambos factores dependen de condiciones mucho muy particulares; por ejemplo, las propiedades superficiales deben de ser significativamente diferentes a las de los valores esperados del volumen, por que la superficie del material es deformada, contiene segregaciones, es cubierta por una película de óxido, etc.. También el área real de contacto, es usualmente mucho más

pequeña que el área aparente de contacto de los cuerpos; por que la superficie real no es tan lisa como parece sobre una escala atómica. Ciertamente, las superficies son extremadamente complicadas debido a su topografía y reactividad química, así como a su composición y microestructura, las cuáles pueden ser muy diferentes a las del volumen del sólido. La figura 2.1 presenta los tipos de variaciones existentes en las superficies.

Topografía.

La forma geométrica de cualquier superficie es determinada por el proceso de acabado empleado para producirlo. Existen ondulaciones de cierta longitud de onda que presentan variaciones en el rango de dimensiones atómicas a lo largo del componente, éstas frecuentemente resultan del proceso de acabado particularmente ó de la maquina usada. Existen también picos adicionales y valles, causados por microeventos locales , tales como deformaciones desiguales de constituyentes microestructurales duros, fractura local ó picaduras por corrosión. Aún después de que la superficie ha sido cuidadosamente pulida; ésta tendra asperezas sobre cualquier escala atómica. Esto es útil para distinguir la cantidad de microdesviaciones , ondulaciones, rugosidad y microrugosidad^[28], relativo a cualquier superficie plana ideal. La figura 2.1 presenta los tipos de variaciones existentes en las superficies.

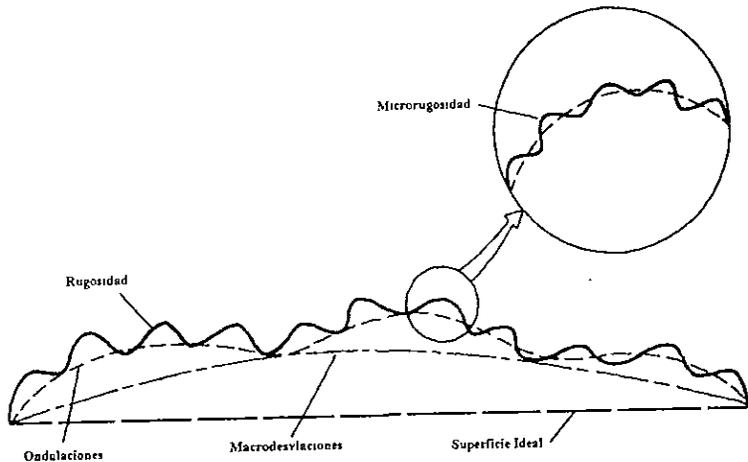


Figura 2.1. Representación esquemática mostrando tipos de desviaciones relativas a una superficie sólida ideal ^[28].

Macrodesviaciones.-

Son errores de forma, salientes irregulares en la superficie del perfil de la pieza diseñada, causada frecuentemente por la falta de exactitud ó rigidez en el sistema de maquinado.

Ondulaciones.-

son desviaciones periódicas desde la superficie geométrica, frecuentemente en forma sinusoidal frecuentemente determinadas por un bajo nivel de oscilaciones en la máquina-herramienta y pieza de trabajo durante el maquinado. ^[28] Tipicamente los rangos de longitud de onda se encuentran entre 1 a 10 mm (0.04 a .4 in.) y la altura de las ondulaciones desde unos cuantos hasta varios cientos de micrometros. ^[28]

Rugosidades.-

son desviaciones desde la superficie ondulante misma, causada por la geometría de la herramienta de corte, y ésta desgaste en condiciones de maquinado la microestructura de la pieza de trabajo, produciendo vibraciones en el sistema.

Microrrugosidades.-

es una fina rugosidad superpuesta sobre la superficie rugosa ., esta puede extenderse hasta cerca de escala atómica y puede ser causada por imperfecciones internas en el material, deformación no uniforme en granos individuales a la superficie ó procesos de oxidación y corrosión que ocurren mientras la superficie esta siendo generada ó durante la exposición al medio. Los picos de la superficie rugosa son llamados asperezas. Ellas son de interes primario en fricción deslizante y desgaste de materiales, por que en estos procesos generalmente se involucran contactos entre asperezas sobre superficies opuestas , ó asperezas sobre una superficie y regiones libres de asperezas sobre la superficie opuesta,(el último caso es para situaciones ideales y es frecuentem ente usado para casos de modelado.), la microrrugosidad es afectada por las fuerzas entre las superficies , pero su influencia es relativamente pequeña sobre la deformación en la superficie.

2.3.2.2 Medición de la rugosidad.

Una superficie normal tiene 10^5 picos ^[29], para éstos no es factible medir su altura y localización de uno o varios picos en superficies unidas y así determinar los detalles del contacto. Para realizar la medición se requiere del trazo de un perfilómetro para representar y así medir la rugosidad de la superficie .

La punta (estilo) del perfilómetro es un diamante fino con una punta moderada de $2 \mu\text{m}$ o menos de radio. Esta es arrastrada sobre la superficie y su movimiento vertical es amplificado y grabado. La amplificación horizontal es típicamente de 100 X mientras que la amplificación vertical puede variar de 500 a 100 000 X dependiendo de la resolución. los valores típicos para medidas de rugosidad son de $1.4 \mu\text{m}$ ($55 \mu\text{in}$) para una superficie fina , $1.0 \mu\text{m}$ ($39.4 \mu\text{in}$.) para una superficie con marcas y $0.2 \mu\text{m}$ ($7.9 \mu\text{in}$.) para una superficie púlida. Otros parámetros usados para medir rugosidad incluyen el contorno, altura y radio de la curva.

2.3.2.3 Fricción Durante la Formación del Metal.

La fricción ocurre en cualquier proceso de conformado de metales . Siempre que dos superficies sólidas estén en contacto y en movimiento relativo, una resistencia a este movimiento se origina. La fricción es una frontera pasada en el estudio de conformado de metales La fricción no es un parámetro directamente medible y por lo tanto no es un proceso independiente.

Ninguna superficie es geoméricamente perfecta , ya que todas contienen irregularidades , de esta forma ,por ejemplo, el contacto entre un dado y la pieza de trabajo en el proceso de extrusión, es mantenido sobre las porciones limitadas de la interface aparente. El área aparente de contacto, es el área total, pero el área actual, está limitada entre los picos de las asperezas opuestas (figura 2.2). Si la presión, está definida como la fuerza total dividida por el área aparente de la sección transversal ; y por lo tanto la presión local en los puntos de contacto puede ser mucho más alta ^[30] .

Las asperezas aplanadas bajo la presión generada, y el area de estas asperezas deformadas, se ajustan así mismas al transmitir la carga, por medio de la deformación plástica de las asperezas; siempre y cuando, el cuerpo de la pieza de trabajo se encuentre en estado elástico. Las irregularidades de la superficie y el comportamiento durante el deslizamiento, junto con el lubricante y la química de la superficie , son factores claves para la caracterización de fricción y el desgaste.

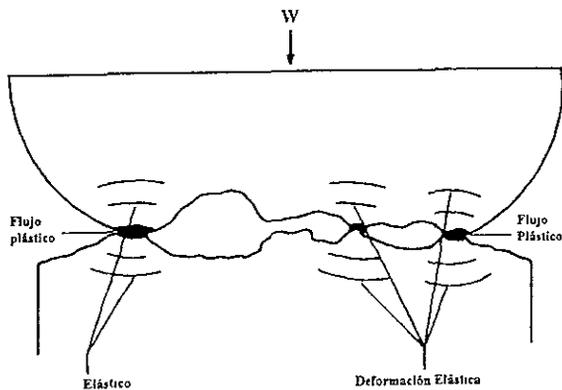


Figura 2.2 Esquematación de irregularidades superficiales ^[30]

2.3.2.4 Modelo de la fricción

Las dificultades en la determinación de valores de fricción, radican en la complejidad del fenómeno y en la incapacidad para medir exactamente el esfuerzo cortante ^[31]. La práctica común en el conformado de metales, asumen que la resistencia al deslizamiento a lo largo de la interface entre la herramienta y la pieza de trabajo es uniforme a lo largo del total de la superficie de trabajo. Las suposiciones más comunes de simplificación, son hechas con respecto al esfuerzo de fricción (τ) entre la pieza de trabajo y la herramienta, involucrando la fricción de Coulomb, una constante de fricción y una lubricación hidrodinámica-hidrostática en una película delgada.

Para la fricción de Coulomb, ésta asume que el esfuerzo de corte (τ) es proporcional a la presión (P) entre la pieza de trabajo y el dado, siguiendo esto se tiene:

$$(2.3.4) \quad \tau = \mu P$$

donde el factor de proporcionalidad μ es llamado el coeficiente de fricción de Coulomb. Para la constante de fricción, ésta asume que el esfuerzo cortante es proporcional a la fuerza de flujo del material de la pieza de trabajo :

$$(2.3.5) \quad \tau = m \Gamma_0 / \sqrt{3}$$

donde el factor de proporcionalidad (m) es llamado el factor de corte (o fricción), con $0 \leq m \leq 1$. Los factores μ y m son constantes supuestas para un dado determinado, una pieza de trabajo y/o un lubricante.

Cuando una película de lubricante, separa a la pieza de trabajo con el dado, evitando así el contacto, una película de lubricación hidrodinámica o hidrostática predomina, junto con estas leyes de corte, en el interior del medio lubricante. Algunas veces los lubricantes de alta viscosidad se adhieren a la pieza de trabajo, resultando así en una separación (por la formación de una película gruesa) entre la pieza de trabajo con la herramienta. La película de lubricación puede también separar la pieza de trabajo de el dado sobre un lado de la entrada, ya sea a una pequeña o gran extensión, y en el otro extremo el total de la pieza de trabajo es separado de el dado por medio de esta película lubricante. Bajo estas condiciones, los parámetros μ ó m son reemplazadas por la viscosidad del lubricante (η), cuando el esfuerzo ó tensión en el líquido Γ_0 es expresado como:

$$(2.3.6) \quad \tau = \Gamma_0 = \eta \gamma$$

donde γ es el esfuerzo cortante en el interior del lubricante.

2.3.3 Desgaste

2.3.3.1 Tipos de Desgaste

En donde se presente un movimiento relativo entre dos superficies es muy probable que exista desgaste. Este puede ser: unidireccional, en dos direcciones, deslizante o rodante. Puede existir una combinación de rodamiento y deslizamiento. Un metal puede interactuar con un no metal o con líquidos como el aceite lubricante. Dependiendo de la naturaleza de los medios que intervienen en una interacción bajo carga, el desgaste se puede clasificar de la siguiente forma ^[32]:

2.3.3.2 Desgaste Adhesivo.

El desgaste adhesivo (figura 2.3) incluye raspado, rayado, y superficie de fatiga. Esto se refiere a el daño producido cuando dos superficies en contacto están en movimiento relativo una con otra bajo una carga normal. La aspereza superficial interactúa y son generados esfuerzos muy altos en zonas localizadas, deformaciones y rangos de deformación. Evidentemente este tipo de desgaste ocurre en cojinetes, en las interacciones entre los aros de los pistones y cilindros, y en contactos eléctricos; la provisión de una lubricación adecuada es frecuentemente un factor crítico para controlar el grado de desgaste. El contacto íntimo y continuo de dos materiales normalmente promueve un aumento de temperaturas en la interface. Una evidencia para localizar soldadura, microaleaciones y oxidación ha sido dado a conocer en la literatura, y la producción de partículas duras causan subsecuente abrasión. Un fenómeno tal como fatiga térmica, recristalización, y transformación de fase son también conocidos cuando ocurren bajo condiciones de desgaste adhesivo.

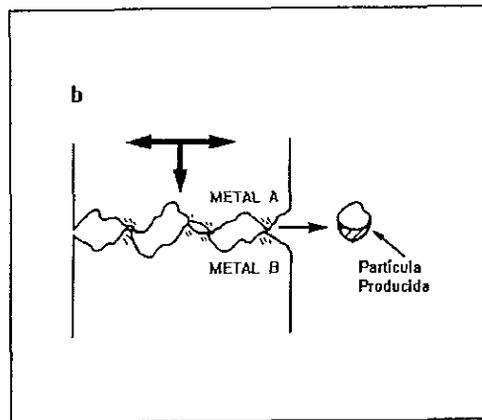


Figura 2.3.- Desgaste adhesivo representado como la interacción de materiales en movimiento uno con respecto de otro en contacto bajo, fuerzas normal y tangencial ^[33].

En este tipo de desgaste, el movimiento relativo puede ser unidireccional o en dos direcciones y deslizante. La interacción ocurre bajo pequeñas amplitudes de carga, se caracteriza por la formación y fractura de uniones adhesivas; las fracturas ocasionadas por fatiga se nuclean y propagan, desprendiéndose pequeños fragmentos de material, los cuáles son los causantes de la pérdida neta de material. El proceso de adhesión y transferencia de material, el cuál se puede repetir en ambas direcciones, para que finalmente ocurra la pérdida de material por fragmentación

Dependiendo de la geometría de la zona expuesta a desgastarse, el mecanismo de adhesión, produce protuberancias en dicha superficie, formadas por el material transferido de una superficie a otra. El desgaste adhesivo se puede expresar como:

$$(2.3.7) \quad V=(Z).(A).(S)$$

donde .

- Z - es el número de átomos removido por encuentro
- A .- es el área total
- V .- el volúmen removido
- S .- es la distancia recorrida.

El área total, esta relacionada con la carga de la siguiente forma:

$$(2.3.8) \quad A=\frac{P}{\sigma_y}$$

donde P es la carga aplicada y σ_y es la tensión de fluencia del material, substituyendo en la ecuación (2.3.7) se obtiene:

$$(2.3.9) \quad \frac{V}{S}=Z\frac{P}{\sigma_y}$$

Utilizando la relación de la tensión de fluencia y la dureza

$$(2.3.10) \quad H=3\sigma_y$$

llegamos finalmente a la ecuación de Archard ⁽¹⁷⁾ (usada para calcular el coeficiente de desgaste), solo que en este caso, la constante tiene que ver con el número de átomos removidos.

$$(2.3.11) \quad \frac{V}{S}=3Z\frac{P}{H}$$

2.3.3.3 Desgaste Abrasivo.

Este tipo de desgaste se caracteriza principalmente por la formación de surcos provocados por la superficie desgastada y partículas o fragmentos abrasivos. Estas interacciones se llevan a cabo por microcorte, y por lo tanto deformación plástica, al ser rasgada la superficie por un elemento abrasivo duro. La deformación plástica se refleja en la formación de una cresta, al mismo tiempo que el elemento abrasivo corta la superficie. Las partículas abrasivas pueden provenir del material desprendido, del polvo de los alrededores, o de partículas de impurezas que quedan atrapadas en la interfase deslizante y remueven gran cantidad de material. El desgaste abrasivo, sigue también una relación como las anteriormente mencionadas, solamente que la constante es considerada como un coeficiente de desgaste bajo una situación abrasiva entre dos cuerpos, y toma valores de acuerdo a la geometría de la partícula que ataca a la superficie ^[32].

(2.3.12)

$$\frac{V}{S} = \beta \frac{P}{H}$$

donde β toma el valor de $0.63 \tan \theta$ para una aspereza cónica y θ es el ángulo que forma la base de la partícula cónica con la superficie del metal blando ^[32]. Para calcular la resistencia al desgaste abrasivo de un material sometido a un ensayo de desgaste se puede utilizar la siguiente relación:

(2.3.13)

$$\frac{R_1}{R_2} = A \frac{H}{P}$$

donde R_1 es la resistencia al desgaste de un material usado como referencia, R_2 es la resistencia al desgaste del material probado, A es una constante conocida, P es la presión aparente de contacto, y H la dureza del material bajo investigación.

La abrasión (figura 2.4) incluye el fenómeno conocido como escoriado, acanalado, removido, cortado y micromaquinado, y es (tipificado) por partículas de roca o movimiento de arena a una velocidad relativa de alrededor de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sobre una superficie metálica. La acción abrasiva puede tomar lugar bajo la carga constante de las partículas mismas, o bajo condiciones apretadas en las cuales el desalojo de la partícula es mezclada con un tercer cuerpo. Estas dos situaciones son conocidas como cuerpo dos o abrasión por bajo esfuerzo, y cuerpo tres o abrasión por alto esfuerzo respectivamente. En comparación con las pruebas convencionales de tensión mecánica o pruebas de dureza, los esfuerzos, deformaciones y grados de deformación son altos y localizados. Hay alguna evidencia para un grado pequeño de calentamiento por fricción, y dentro de situaciones prácticas la acción corrosiva es frecuentemente simultánea.

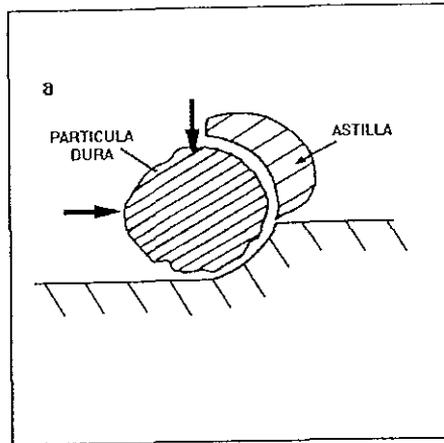


Figura 2 4.- Desgaste abrasivo, representado como el daño producido por el movimiento de una partícula dura bajo fuerzas normal y tangencial [16].

Mecanismo de desgaste abrasivo.- varios mecanismos han sido propuestos para explicar como el material es removido de una superficie durante el desgaste abrasivo. Entre estos mecanismos se incluyen : fractura , fatiga, y fundición . Debido a que la complejidad es tan grande, no solamente ocurre un mecanismo completamente en la pérdida total del material. Surcar es el proceso que más frecuentemente ocurre en este tipo de desgaste y se lleva a cabo desplazando material en un canal hacia los lados. Esto ocurre bajo cargas ligeras y no resulta en una pérdida real del material. El daño ocurre cerca a la superficie del material en la forma de acumulación de dislocaciones durante trabajado en frío. Si la marca o línea formada ocurre sobre la superficie de este trabajado en frío, entonces el trabajo adicional puede resultar en pequeñas pérdidas de material por microfatica.

2.3.3.4 Desgaste por Fatiga.

Los fenómenos de fatiga son generalmente importantes en todos los tipos de desgaste. Las tribofracturas son un fenómeno interactivo promovidas por efectos acumulativos durante fluctuaciones cíclicas de carga. Es común que el material removido sea predominantemente producido por fracturas ocasionadas por fatiga en los sistemas tribológicos. El sistemas tribológico más conocido de fatiga se da en contacto rodante, en el cual el efecto de abrasión e impacto son reducidos. La propagación de fracturas por fatiga está concentrada principalmente en dos direcciones, una perpendicular y otra

paralela a la superficie de contacto. El resultado es que al avanzar la fractura, la superficie del material es removida en escalas relativamente grandes en forma de hojuelas (la exfoliación por fatiga es un ejemplo de esto). El proceso es similar al que sufren las capas de material intercambiado al removerse por rompimiento, este proceso se le denomina "delaminación" [23].

El desgaste por fatiga surge como resultado de las cargas que se aplican a las superficies desgastadas.

2.3.3.5 Desgaste Erosivo

El desgaste erosivo (figura 2.5) describe el daño causado por el impacto de partículas de rápido movimiento arrastradas tanto en un flujo de gas como en una corriente líquida. La erosión es también causada por el impacto de gotas líquidas sobre las superficies del material, y la erosión por cavitación es la consecuencia de la (implosión) de pequeñas cavidades en un medio líquido o en un lugar cercano a la superficie del material. De este modo, la erosión puede ser un efecto deteriorante en muchos sistemas de ingeniería, incluyendo cañerías, válvulas manuales para gases, sistemas hidráulicos, componentes aeroespaciales, e impulsores para líquidos. El daño ocurre por golpes microscópicos individuales, y la repetición de muchos golpes puede ser necesario para causar pérdida de material. Las muchas variables que afectan la severidad de la erosión puede ser interactiva, e incluye el tamaño de la partícula, masa, forma, y velocidad; así como también con el flujo de las partículas erosivas y su ángulo de impacto. Evidentemente, el sitio de impacto está sujeto a esfuerzos extremadamente altos, deformaciones y grado de deformación altos, y es evidente que el calentamiento local puede ser generado por la energía del impacto. La oxidación puede por lo tanto ser inducida, y la corrosión puede contribuir a la pérdida total del material en un medio ambiente acuoso. Mientras hay muchas variables que afectan la severidad del desgaste en cualquier circunstancia particular, todos los procesos de desgaste ocurren bajo condiciones de esfuerzos muy altos y localizados, deformación, y grado de deformación. El calentamiento friccional o adiabático es frecuentemente una consecuencia de esto.

Mecanismo de desgaste erosivo.-

Las partículas sólidas impactadas sobre metales, se deforman plásticamente y forman cráteres y con ello el consecuente desplazamiento de material. Esto se ha observado, cuando el impacto es en partículas esféricas a una alta velocidad crítica, se observa que el material es removido alrededor de estas partículas; por otro lado, al impactarse estas partículas de manera angular, la remoción de materiales ocurre sólo en una pequeña fracción de las posibles orientaciones que puede tener la partícula. En la gran mayoría de los casos, la remoción directa del material no ocurre, pero una fracción del material remanente atacado resulta al final del cráter. Bellman y Levy [35] reportan un estudio muy extenso en relación a los mecanismos de desgaste por erosión. Utilizan una técnica de observación secuencial, que involucra desgaste por erosión al desviarse la partícula en distintas orientaciones o ángulos de incidencia. Los mismos autores proporcionan evidencia experimental, de que uno de los mecanismos que opera durante la remoción de material por erosión, involucra la deformación de la superficie del material hacia el

interior de pequeñas laminillas delgadas por impactos repetidos. Consideran que la *formación de estas pequeñas laminillas delgadas ("platelets")* es el primer y probablemente el único mecanismo de remoción de material que ocurre durante la erosión.

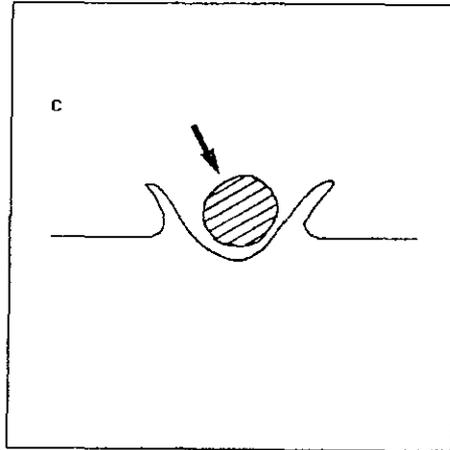


Figura 2.5.- Desgaste erosivo, representado como el daño producido por el impacto de una pequeña partícula sólida, o cavitación por impacto de un líquido

2 3 4 Mecanismos de desgaste.

Cuando dos sólidos entran en contacto bajo una carga aplicada, dependiendo del material, puede ocurrir deformación, primero elástica y luego plástica en las asperezas., la deformación continuará hasta que el área de contacto real sea suficiente para soportar la carga, siendo este punto cuando la deformación se frena. Las áreas de contacto, pueden formar uniones, los contactos atómicos con o sin contaminantes de la superficie, admiten fuerzas de cohesión para crear uniones en las partes del tribosistema. En movimiento deslizante, las uniones son continuamente deformadas, plásticamente cortadas y fracturadas, produciendo el desprendimiento del material y por consecuencia, el desgaste. Este es el fenómeno básico de fricción y el componente de fuerzas que actúan en la dirección de deslizamiento es la fuerza de fricción^[23].

El mecanismo de microcorte produce fracturas y pérdidas de material; si una aspereza o partícula dura se desliza sobre la superficie de un material blando, actúa como una herramienta de microcorte, esta partícula remueve material de la superficie por la

formación de rebabas , fragmentos, etc; la profundidad y tamaño del surco depende del tamaño de la partícula.

El mecanismo de impacto.- las condiciones normales de impacto sin esfuerzos paralelos, es establecida en la superficie mecánica en contacto, bajo condiciones de percusión, con un ángulo que es normal a la superficie de contacto. Si la energía transferida a la superficie no puede ser disipada como calor o deformación plástica, la superficie se relaja formando fracturas por impacto. Esto requiere de alta densidad de energía y condiciones de alta tensión durante una corta duración y un gran ángulo de incidencia. La fractura por impacto es el resultado de una percusión aislada y es más fácil de producir en un material frágil que en uno dúctil ^[33].

Un mecanismo de las fracturas tribológicas se presenta durante movimientos cíclicos en una superficie, la cuál puede estar sujeta a fenómenos de fatiga. Las fluctuaciones de carga pueden iniciar la sucesiva nucleación y crecimiento de fracturas por fatiga y por lo tanto la falla resultante.

Gran cantidad de fenómenos físicos y químicos interactúan con las fracturas tribológicas . Parte del trabajo de fricción es liberado generalmente como calor, y el incremento de temperaturas en pequeñas áreas de contacto puede ser muy alto dando lugar a otros fenómenos como soldadura. Una combinación de alta concentración de deformación y alta temperatura, activa una serie de cambios en la capa debajo de la superficie de contacto. Estos fenómenos internos que se presentan son: deformación plástica, cambios estructurales como cambios de fase en los metales y cambios de composición química. Existen también fenómenos externos, dependiendo de la interacción con la atmósfera que rodea al sistema tribológico, resultando la formación de una capa superficial, que se puede producir debido a:

- i).- reacciones químicas; en el aire las superficies limpias, son cubiertas de un óxido o por componentes de corrosión
- ii).-adsorción; las moléculas de gases , predominantemente vapor de agua, se unen a la superficie del metal por adsorción y forman una segunda capa sobre la anterior. Estas capas evitan la formación de uniones, minimizando el desgaste en sistemas aparentemente no lubricados. Si hay un sobrecalentamiento, es posible que exista una pérdida de los gases absorbidos ;y si el esfuerzo o presión que se aplica es muy alto, la capa de óxido se llega a romper o fracturar y ambos tienden a exponer al metal a que se tenga un desgaste acelerado ^[33].

2.4 Aspectos Metalúrgicos del Desgaste.

2.4.1 Efecto de la microestructura sobre el desgaste

El desgaste adhesivo, está relacionado directamente con la tendencia que tienen diferentes materiales en formar soluciones sólidas o componentes intermetálicos en cada una de sus caras . La compatibilidad metalúrgica como lo indica la solubilidad mutua, representa el grado de atracción intrínseca de los átomos de los metales en contacto. Tal compatibilidad se determina mejor a través del diagrama de fase binario, el cuál muestra el alcance de la solubilidad o insolubilidad mutuo en los estados líquido y sólido.

Evidencias experimentales indican que el factor de desgaste W de los metales es aproximadamente proporcional a la carga normal F_N

$$(2.3.14) \quad W_{ad} = \frac{V}{L} = K \frac{F_N}{H}$$

donde

- W_{ad} = factor de desgaste, (volúmen desgastado por unidad de distancia deslizada)
- k = coeficiente de desgaste
- V = volúmen de desgaste
- L = distancia de deslizamiento
- F_N = carga normal
- H = dureza del material más suave

La figura 2.6 indica aproximadamente que el factor de desgaste adhesivo de diversos metales es inversamente proporcional a la dureza de acuerdo a la ecuación anterior. Sin embargo en caso de soluciones sólidas, el factor de desgaste no presenta una buena correlación con la dureza, como puede observarse en la figura 2.7. La diferencia es más evidente para aleaciones endurecidas por precipitación y por dispersión.

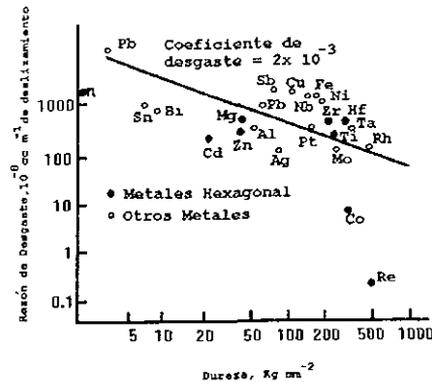


Figura 2.6 Razón de desgaste como una función de la dureza para metales puros en una prueba espiga sobre disco a una carga de 2N ^[65]

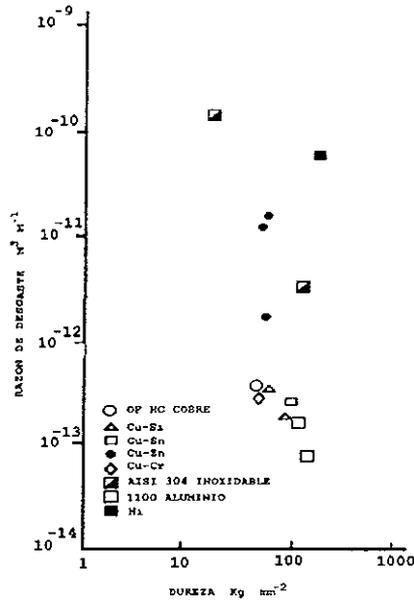


Figura 2.7 Razón de desgaste vs dureza de aleaciones y metales puros disponibles comercialmente [65].

Para una mejor comprensión de los efectos microestructurales sobre el factor de desgaste, en muchos de los casos, consiste en el conocimiento de la deformación de la subsuperficie, nucleación y crecimiento de grietas (así como su forma) como una función de la misma, y el aspecto de propagación como una función de la microestructura.

El factor de desgaste exhibida para los metales bcc es generalmente más baja que las otras clases de cristales, debido a que los metales bcc son en general más duros que los metales fcc y hcp. Metales con baja energía de fallas de apilamiento exhiben un deslizamiento planar, mientras que metales de mayor energía exhiben un deslizamiento transversal y una estructura de dislocación celular.

Se ha especulado por Hirth y Rigney [36] que las fronteras de la celda podrían actuar como un sitio potencial de nucleación de grietas y propagación de trayectorias. Aunque éstas especulaciones vistas razonablemente no prueban directamente las afirmaciones. Sin embargo, se ha mostrado experimentalmente por Suh y Saka [36] que los materiales con alta energía de fallas de apilamiento, realmente exhiben alta razón de desgaste. El tamaño de grano y la forma de grano, también influyen el factor de desgaste. La textura también puede tener alguna influencia sobre la razón de desgaste en metales bcc, cuando los planos divididos son orientados favorablemente para promover la propagación de grietas.

La adición de átomos de soluto a metales puros, generalmente incrementa la dureza sin

realzar la tendencia de nucleación de grietas. Pamies-Teixeira^[36] han mostrado que el factor de desgaste disminuye a medida que el contenido de soluto es aumentado.

Tanto soluciones sólidas intersticiales y sustitucionales se han encontrado que poseen propiedades superiores de desgaste (se ha mencionado que el factor de fricción disminuye con el incremento en el soluto contenido).

En general, el desgaste abrasivo, es reducido por contacto intersticial alto y gran dureza, relación bien conocida en experiencias prácticas., Por ejemplo, el acero SAE 52100 el cuál es muy duro con un contenido de carbón de 1%. Se conoce que los átomos de carbón disueltos intersticialmente, lo que se conoce como atmosferas de carbón (i. e. precipitados coherentes y precipitados incoherentes), interfieren con el paso de dislocaciones , y así impiden el proceso de flujo plástico Este impedimento no solamente aumenta la resistencia a la cedencia, sino también intensifica el proceso de endurecimiento por trabajado mecánico (deformación).

La resistencia al desgaste se logra con la adición de microconstituyentes duros, se retiene a elevadas temperaturas, pues muchos de estos microconstituyentes son estables. Algunos datos de la resistencia al desgaste de aceros por abrasivos duros, (figura 2.8), muestran que la resistencia al desgaste se incrementa con el aumento de dureza, pero las estructuras perlíticas y bainíticas son superiores a las estructuras ferríticas y martensíticas de la misma dureza. Esto es atribuido a la mayor capacidad de endurecimiento por deformación y a la ductilidad de la perlita y bainita^[37].

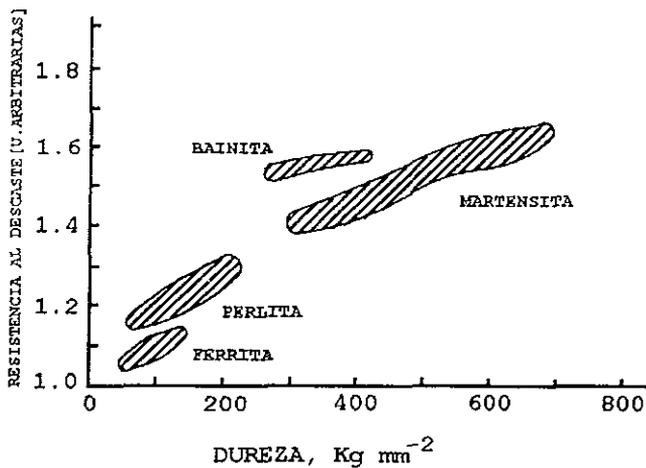


Figura 2.8.- Efecto de la estructura y dureza sobre la resistencia a la abrasión de aceros:(a) bajo carbono y (b) medio y alto carbono^[37].

Los mecanismos de nucleación de grietas en aleaciones de dos fases han sido trabajados por Jahanmir y Suh (1977). Desde un punto de vista microestructural, se necesita describir los efectos básicos de la morfología de la partícula. Cuando el camino libre medio de las partículas (la distancia recorrida por una partícula entre dos colisiones sin cualquier disturbio) disminuye, la dureza aumenta y la cantidad de deformación subsuperficial disminuye, pero el factor del desgaste es que aumenta o disminuye dependiendo del tamaño de la partícula y coherencia, debido a que estos parámetros afectan la razón de nucleación de grietas.

2.4.2 Contacto Mecánico

Un estudio del área de contacto real es una parte integral de la ciencia que involucra la fricción y al desgaste. Las superficies de los cuerpos reales son idealmente lisas, pues están constituidas por microrelieves los cuáles tienen distintos pasos de altura. Dos tipos de microdesviaciones del perfil de la superficie ideal son reconocidos, uno es la superficie áspera y otro la superficie ondulada. Cuando dos superficies están en contacto, el contacto no es continuo y solamente ciertas partes de la superficie sostendrán la carga aplicada. La suma de éstas áreas discretas de contacto forman el área de contacto real.

El área de contacto real define las partes de la superficie donde hay una fuerte interacción entre los cuerpos. Por lo tanto, la fuerza de fricción está relacionada con el área de contacto real. El daño superficial a sólidos durante el deslizamiento (desgaste), está estrechamente ligado con la magnitud del área de contacto real. La formación del área de contacto real bajo carga, ocurre como resultado de la penetración o aplastamiento de microasperezas individuales, y la mayor deformación a lo largo del área de contacto real más grande. La proporción del área de contacto real al área aparente de contacto, puede ser tan bajo como 10^{-2} y depende de la distribución de las irregularidades de la superficie, la fuerza de contacto y el esfuerzo de cedencia involucrado del material más suave. El área de contacto real es más grande en el estado deslizante que en el estado estático.

De acuerdo al estado estático en la figura 2.9, el área real de contacto está dado por:

$$(2.3.15) \quad A_r = \sum_{i=1}^n A_i$$

donde A_r es el área real de contacto y A_i es el área individual de contacto puntual.

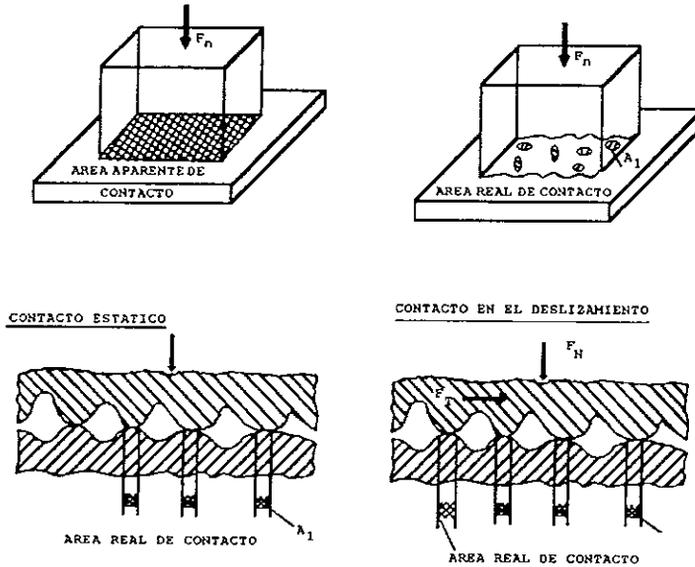


Figura 2.9 Area aparente y Area real de contacto ^[25]

Para el contacto estático de materiales idealmente elástico-plásticos, el área real de contacto puede ser calculada por

$$(2.3.16) \quad A_r = \frac{F_n}{P_y}$$

donde F_n es la fuerza normal sobre las superficies de contacto y P_y la presión de cedencia del material más suave. De acuerdo a Bowden y Tabor ^[25], P_y es igual o mayor a la dureza del material más suave. Usando la siguiente relación entre dureza H y el esfuerzo de cedencia δ_y del material esforzado:

$$(2.3.17) \quad H = c * \delta_y$$

con $c=3$ para aceros ferríticos, se obtiene de la ec. 2.3.16 para contacto estático:

$$(2.3.18) \quad \frac{A_r}{A} \propto \frac{\rho}{\delta_y}$$

El área de contacto real entre el área aparente de contacto es proporcional a la presión superficial aplicada, dividida por el esfuerzo de cedencia δ_y del material al que se le aplicó el esfuerzo. El área real de contacto se incrementa debido al deslizamiento de las superficies relativas en contacto mutuo. La fricción y el desgaste de dos superficies sólidas en contacto sin lubricación dependen del tipo de deformación de las irregularidades involucradas. Greenwood y Williamson ^[37] propusieron un índice de plasticidad ψ , el cuál describe la transición de las asperezas superficiales de deformación elástica a deformación plástica:

$$(2.3.19) \quad \psi = \frac{E'}{H} \sqrt{\frac{s}{R}}$$

con:

$$(2.3.20) \quad E' = \frac{E_1 E_2}{E_2(1-\nu_1)^2 + E_1(1-\nu_2)^2}$$

donde H es la dureza del material más suave, E_1 y E_2 son el modulo de Young y ν_1 , ν_2 es el radio de Poisson de los dos cuerpos en contacto, R es el radio de la cresta de las asperezas (el cual es asumido para ser el mismo para todas las asperezas) y S es la desviación estandar de una distribución Gaussiana de las alturas de las asperezas. Si $\psi < 0.6$ el contacto es predominantemente elástico, pero si $\psi > 1$ la deformación plástica predomina. Whitehouse y Archard ^[34] introdujo un factor de plasticidad más general ψ^* , el cual permite que la aspereza de la cresta tenga una distribución de curvaturas.

$$(2.3.21) \quad \psi^* = 0.69 \frac{E'}{H} \frac{S}{\beta}$$

donde E' puede ser calculado de la relación 2.3.20, S^* es el valor rms (desviación estandar promedio) de la superficie y β esta relacionado para la correlación de la distancia de la superficie. De acuerdo a Onions y Archard^[34] la ecuación 2.3.19 muestra la deformación plástica subestimada, lo cual puede ser debido a la suposición de que todas las asperezas tienen el mismo radio. Whitehouse y Archard^[34] muestran sin embargo que la cresta más alta de asperezas tiene un radio más agudo que la cresta más pequeña. De acuerdo a Tabor^[30] la transición desde contacto elástico a contacto elastoplástico para la indentación de una esfera rígida dentro de una superficie lisa, depende de la profundidad de la indentación. El contacto empieza a ser elastoplástico si la profundidad de la indentación h excede el valor crítico:

$$(2.3.22) \quad h_{cr} = 0.89R (H/E)$$

donde R es el radio de la esfera, H es la dureza y E el módulo de Young del material deformado. A partir de las ecuaciones 2.3.19, 2.3.21 y 2.3.22 donde la deformación de las asperezas en contacto es determinado principalmente por las características de la textura superficial, dureza y constante elástica. La carga normal aplicada o la presión superficial no influye directamente en la transición desde la deformación elástica a la deformación plástica, de acuerdo a las ecuaciones 2.3.19 y 2.3.21.

2.5 Selección y Uso de Ensayos de Desgaste en Diversos Recubrimientos

Son tres las áreas principales de aplicación en recubrimientos de tipo industrial, usados en procesos industriales: prevención al desgaste, reconstrucción de partes gastadas, y protección de partes expuestas a la corrosión atmosférica. La relación a éstas áreas, en la presente sección, sólo se enfatizará el área relacionada con la prevención al desgaste, de aquéllos depósitos industriales más comunmente utilizados en relación a su resistencia al desgaste del tipo abrasivo y adhesivo^[38].

Electrodepósitos industriales más importantes.

El termino "depósitos industriales" se aplica simplemente para mencionar los recubrimientos inorgánicos más frecuentemente usados en la industria para solucionar problemas de desgaste. En estos depósitos se incluyen tanto los metales que son electrodepositados (métodos electrolíticos), como los depósitos metálicos de tipo autocatalítico (electroless), y también se incluyen los tratamientos de anodizado, éste

último no se considera como un depósito, sino más bien es un recubrimiento químico convertido a un óxido inducido electroquímicamente.

En la tabla 2.1.5 se muestra una clasificación de los depósitos electrolíticos industriales más usados, en relación a su resistencia al desgaste.

Tipo de Recubrimiento	Dureza [kg/mm ²]	Espesor, [μm]
Cromo pesado	750-1000	100-125
Película de Cromo	800-1000	2-4
Niquel duro (Watt modificado)	400-500	100-125
Niquel electroless	450-500	40-60
Niquel electroless endurecido	700-800	40-60
Sulfamato de Niquel	100-150	100-125
Niquel Negro	100-150	2-4
Osmio	...	1-2
Plata	80-100	25-125
Rodio	500-600	100-125
Estaño	20-50	100-125
Cadmio	50-100	100-125
Anodizado "duro"	500-1100	50-60
Anodizado "película delgada"	800-1100	7-8
Anodizado PTFE impregnado	500-1100	50-60

Tabla 2.1.5 Depósitos electrolíticos industriales más usados en relación a su resistencia al desgaste ^[3a].

2.5.1 Cromado

El depósito denominado como "cromo pesado" (100-125μm) es usado para superficies laminadas (deformadas), flechas, pistones, tornillos, y en innumerables aplicaciones. El depósito de película de cromo "brillante" (<2 μm) es ampliamente usado para aumentar la resistencia al desgaste en herramientas de corte. Las características al desgaste de estos dos rangos de espesor pueden ser diferentes debido a los efectos de acabado en la superficie. El depósito de cromo pesado algunas ocasiones produce la formación de nodulos y acumulación en las esquinas que necesitan desbastar antes de utilizarse. El recubrimiento puede "nivelar" la rugosidad del substrato, y con esto producir una superficie granular o en forma de nódulos muy pequeños.

2.5.2 Niquelado

Existen más variaciones en los depósitos de Ni en relación a los de Cr. Hay diferentes tipos de baños para electrodepositos y electroless; y ambos depósitos a la vez pueden ser codepositados con muchos materiales orgánicos e inorgánicos tales como el politetrafluoroetileno (PTFE), carburos de silicio, y diamantes.

Debido a que existen en la actualidad varios recubrimientos comerciales que son a base de níquel por electroless con aditivos sólo se mencionan los más ampliamente utilizados industrialmente como son: níquel "duro" depositado en un baño tipo "Watts", sulfato de níquel, níquel negro, y un convencional niquelado por electroless parcial.

El sulfamato de níquel es frecuentemente usado en la reconstrucción de partes de maquinaria gastadas o deterioradas; el níquel "duro" es usado para el mismo propósito, pero su dureza se encuentra en el rango de 400 a 500 HV desbastando después de la depositación, (mientras que el sulfamato de níquel puede ser maquinado).

El niquelado por electroless es ampliamente usado en todos los tipos de formas complejas en componentes de maquinaria. Este es popular por que todas las superficies húmedas son recubiertas. Los depósitos son muy uniformes y no requieren de ningún tipo de maquinado después de la depositación, si los espesores están limitados a aproximadamente $50\mu\text{m}$.

Para mejorar su resistencia al desgaste, los depósitos de niquelado por electroless pueden ser sometidos a un período de endurecimiento mediante un tratamiento térmico de 2hr a 300°C . La dureza se incrementa a aproximadamente 800kg/mm^2 . En tanto que el niquelado negro es usado donde no se requieren superficies reflectivas.

2.5.3 Depósitos suaves.

Los depósitos de esta clasificación, principalmente por su uso tan amplio en la prevención de ralladuras son los siguientes: estaño, cadmio, y plata. Ocasionalmente oro, indio, y plomo son usualmente usados para este propósito. La teoría que respalda el uso de estos depósitos suaves es que durante el deslizamiento, el depósito suave actúa como una película seca lubricante. Las películas de lubricante trabajan por que es su tendencia por corte interplanar. Similarmente los depósitos de metales suaves con baja resistencia de corte, pueden cortar la interface depósito/substrato y prevenir que se adhieran las superficies.

2.5.4 Recubrimientos por anodizado

Aunque no es considerado como un electrodeposito propiamente dicho, el aluminio anodizado se utiliza como un recubrimiento industrial de un uso muy amplio.

El aluminio anodizado se utiliza en flechas, bujes, tolvas, rodillos, etc., para protección al desgaste. Existe un anodizado que se le conoce como "anodizado duro"; obteniendose durezas del orden de 1100 kg/mm^2 , siendo éste un valor considerable y que compite con los cromados en cuanto a su resistencia al desgaste. Hay también anodizados de

películas delgadas que se usan en formas arquitectónicas y son duros, como el anodizado "duro", sin embargo son más porosos.

2.5.5 Electrodepósitos especiales

Dentro de éstos, se puede hacer mención a los de Osmio y Rodio. Los depósitos de rodio han mostrado tener un muy buen comportamiento poco usual a la resistencia al desgaste, como recubrimiento en contactos eléctricos que se deslizan. Depósitos con osmio se usan en algunas partes de relojería, con el propósito de evitar el desgaste.

2.5.6 Pruebas al desgaste de electrodepósitos.

Hay muchas formas específicas de desgaste, pero para aplicaciones en manufactura de maquinaria, los depósitos son más bien usados en donde se presenta desgaste abrasivo y adhesivo principalmente. Los depósitos no deben ser utilizados en aplicaciones que involucren esfuerzos cíclicos que conduzcan a que la superficie se fatigue. Pues éstos sólo se adhieren mediante una unión mecánica, y si existen esfuerzos hertzianos de gran magnitud, éstos pueden provocar a que en la subsuperficie aparezcan esfuerzos de corte, que fácilmente pueden exceder la resistencia al corte de la unión. Esto es, que los depósitos simplemente se recomienda no sean utilizados en donde exista una concentración de esfuerzos por contacto, tales como en : cojinetes y engranes (sistemas de rodamiento). La mayoría de los electrodepósitos tienen un limitado uso en cuanto a ser utilizados como protección en contra de ambientes erosivos, pues el que aparecen o se generen partículas sólidas y que estas golpeen la superficie, llegan a producir esfuerzos de tipo hertziano, muy similares a aquéllos que se forman en los sistemas de gran contacto como son los rodamientos, antes mencionados. Con éste tipo de ambientes se produce un desgranamiento del depósito. Los electrodepósitos proporcionan una cierta protección en aplicaciones en donde el ambiente es una combinación de erosión-corrosión, tales como en bombas que se utilizan para el bombeo de pulpas. Sin embargo, esta protección se logra si el sustrato del depósito tiene una aceptable resistencia a la corrosión del medio, pues en su mayoría los depósitos casi nunca están libres de picaduras o grietas, que puedan comunicar hasta el sustrato.

Evaluar en desgaste un electrodepósito para uso industrial no es nada simple, pues no existen pruebas estandares para la evaluación específica de su resistencia al desgaste. Varias asociaciones tales como ASLE^[39], señalan diversos ensayos a ser utilizados, sin embargo, no indican específicamente para electrodepósitos. Se han reportado^[40] el uso de diversas configuraciones, como las de perno-disco y bloque-anillo, para la evaluación de la resistencia a la abrasión en depósitos. Una muy conocida es el sistema Taber para determinar desgaste abrasivo; este sistema está estandarizado por ASTM^[41]. Otros varios sistemas se han reportado tales como el Falex^[42], el de cilindros cruzados^[43], el de rondanas, y otros que simulan ciertas condiciones de servicio^[44]

2.5.7 Resistencia al desgaste de electrodepositos de uso industrial.-

Los parrafos siguientes describen los resultados obtenidos de resistencia al desgaste, utilizando un sistema de bloque(de acero inox. tipo440C-58HRC)-cilindro(que contiene el depósito ^[45]).

El depósito que presentó un menor factor de desgaste fué el plateado y así como también presentó un factor de desgaste menor en el bloque; el cromado fué el que le siguió, sin embargo sí produjo desgaste significativo en los bloques. El Ni duro (baño Watts) fué el que le siguió en terminos de resistencia al desgaste; el Ni por electroless mostró muy pobres características al desgaste, ahora bien, cuando éste se envejece hasta obtener alrededor de 60 HRC, la resistencia al corte se reduce casi un orden de magnitud, sin embargo en el bloque esta resistencia se duplica.

El sulfamato de Ni presentó un desgaste severo, mucho mayor que el Ni duro; sin embargo es menor que el desgaste mostrado por el Ni depositado por electroless. El osmio presentó un alto factor de desgaste y un bajo factor en la contracara. El Ni negro no produce desgaste en la contracara , pero éste tiene un alto factor de desgaste en el recubrimiento. El cadmio y el estaño mostraron un comportamiento similar, esto es, transfieren material (desgaste adhesivo) al desgastarse en la contracara.

Los resultados de las pruebas realizadas durante 100 horas en diversos recubrimientos, contra un bloque de carburo cementado grado C2 (90 HRA), se observa que el recubrimiento que presentó un menor desgaste fue el de rodio; el de osmio tiene el segundo más bajo factor de desgaste; el níquel negro se observó con poco desgaste. Los dos depósitos más suaves ,el de cadmio y el de estaño transfirieron material adhesivamente hacia la contracara, produciendo largas manchas de un espesor cercano a las 100 μ m. Los factores de desgaste en el recubrimiento y en la contracara son menores con el bloque de carburo cementado que con el bloque de acero 440C.

Los resultados totales de las pruebas contra el acero inoxidable 440C, arrojaron varias observaciones importantes para la industria : 1.- el cromado muestra un bajo factor de desgaste, pero éste desgasta a la contracara 2.-el níquelado por electroless tratado térmicamente y el anodizado duro no se desgasta tanto como el cromo y 3.-el plateado produce el más bajo sistema de factor de desgaste.

Estos resultados son indiscutiblemente importantes, por que involucran a los electrodepositos más comunmente usados.

2.6.- Características al Desgaste de Diversos Recubrimientos de Tipo Electrolítico

Frecuentemente se requiere recubrir un material que está sujeto a fricción y, posiblemente al desgaste. El recubrimiento puede ser fabricado o diseñado para los requerimientos tribológicos del entorno y puede suministrar una amplia alternativa en la selección de un material base para cumplir con requerimientos especiales, tales como

resistencia ó bajo costo.

Como otros tipos de superficies usadas en aplicaciones tribológicas que se desea, es el electroplateado que tiene dos categorías primarias. Por un lado los recubrimientos duros son usados normalmente para resistir muchas formas de desgaste, tales como aquellas que implican procesos abrasivos, adhesivos y de erosión. Estos recubrimientos se recomienda que sean tenaces, con el propósito de que puedan resistir el agrietamiento. Por otro lado, los recubrimientos suaves se utilizan con cierta frecuencia en chumaceras, que son piezas en las que se requiere un menor esfuerzo de corte; además este tipo de recubrimientos se utilizan a temperatura ambiente y a bajas cargas

Otra consideración importante es la selección de recubrimientos para proporcionar protección contra la corrosión. Los lugares afectados particularmente por desgaste corrosivo demandan las habilidades protectivas de tal recubrimiento, porque la delgada película superficial que es principalmente responsable de limitar la corrosión cinética está siendo continuamente desgastado.

Los recubrimientos que son usados para controlar la fricción y desgaste pueden ser depositados electroquímicamente con o fuera de una corriente aplicada externamente. La depositación fuera de una corriente externa es llamada plateado por electroless. Para muchas aplicaciones de desgaste, la depositación electroquímica es el medio más rápido y económico para aplicar rangos de recubrimiento de 10 a 500 μm (0.4 a 20 milésimas) en espesor ^[46].

La adhesión al sustrato es un requerimiento muy importante de todos los recubrimientos. Porque la adhesión depende principalmente de la limpieza de la superficie del sustrato para ser recubierto, el pretratamiento propio del sustrato es normalmente necesario.

2.7 Importancia de la Selección de los Sustratos

El sustrato juega un papel importante en la aplicación de los procesos de ingeniería de superficie. Esto proporciona un soporte mecánico para la capa superficial en componentes. Esto puede también interactuar con una película superficial durante el proceso. El término 'ingeniería de subsuperficie' es creado para describir la selección deliberada o la alteración de los sustratos para satisfacer los requerimientos de ingeniería y procesos en el aspecto económico ^[52]. La ingeniería de subsuperficie 'pasiva' describe la adecuada selección de un material específico y esta constitución inicial combina o coincide con el proceso de ingeniería superficial propuesto. Los materiales de ingeniería involucrados en la selección de núcleos de materiales para procesos termoquímicos tradicionales están bien establecidos. Esto no es generalmente empleado para nuevos procesos, más bien es usado cuando antiguos procesos son aplicados sobre otros tipos de sustratos: esto es ilustrado con respecto a la nitruración con plasma de hierro fundido. La ingeniería de subsuperficie 'activa' vincula la

producción de una capa intermedia sobre el núcleo del material. Con frecuencia, los materiales de ingeniería requieren tomar en cuenta la interacción de esta capa subsuperficial con la capa superficial creada durante el proceso, y esto es ilustrado con referencia a algunos experimentos sobre CVD en la producción de un recubrimiento de TiC sobre un acero pre-carburizado

Los tratamientos que modifican la superficie de un artículo de manera que lo hagan resistir el medio ambiente han sido usados desde los principios de la metalurgia. Sin embargo, muchos de los tratamientos que son aplicados para componentes modernos o estructuras no son particularmente nuevos, La exposición sistemática de principios y su extensión para explotar procesos nuevos, aplicaciones y productos es totalmente moderna. El término usado normalmente para tales tratamientos es 'ingeniería de superficie.

Todos los tratamientos involucran un cambio en el volúmen del material cerca de la superficie.

Los procesos de ingeniería de superficie pueden ser categorizados en términos de éstos los cuales resultan en:

- (a).- Un cambio en la constitución de la capa superficial.
- (b).- Un cambio químico, así como un cambio en constitución de la capa superficial.
- (c).- Una nueva capa superficial de un material diferente depositado sobre la superficie original.
- (d).- Esfuerzos residuales.

Aunque la ingeniería de superficie produce capas diseñadas en la superficie de un componente, es bueno recordar que hay una amplia variación en el grado de cambios en composición, constitución y propiedades a lo largo del núcleo de un componente, en la capa diseñada, hacia la superficie. En un componente de acero carburizado, las propiedades desde el núcleo en un primer cambio, se incrementan gradualmente en una distancia desde la superficie, y son máximas en o cerca de la superficie. En contraste, el electroplating resulta en un paso deseado de discontinuidad en la interface entre el sustrato y la capa depositada. Algunos procesos son intermedios entre estos extremos. Incluso en la producción de capas de CVD hay algunos flujos de material a través de la interface entre el sustrato y el recubrimiento debido a la reacción química y difusión durante el proceso ^[52]. Evidentemente donde ocurre la interacción sustrato/capa superficial, el sustrato puede ser recubierto para que después del proceso retenga la integridad necesitada por un componente. Cuando ocurren los pasos deseados de discontinuidad en la interface, entonces el sustrato puede adherirse a la capa superficial y proporcionar el soporte mecánico necesario para la operación del componente.

La ingeniería de subsuperficie comprende elementos pasivos y activos. Los elementos pasivos son los que se relacionan con la selección de composiciones apropiadas del

material y el tratamiento térmico inicial apropiado, así como, la constitución del sustrato para los procesos de la ingeniería de superficie en los cuales se aplicará.. La ingeniería de subsuperficie pasiva es aplicada rutinariamente en forma general en el carburizado y nitrurado de componentes.

La ingeniería de subsuperficie pasiva incluye la selección de un grado de carburizado, para determinar la templabilidad de un acero (enfrentar la sección determinante de un engranaje carburizado, por ejemplo.) y el grado de severidad del aceite en uso ^[52]. Similarmente, la ingeniería de subsuperficie pasiva está siendo aplicada cuando es seleccionado un acero nitrurado para producir una dureza superficial requerida y una determinada profundidad, y cuando es apropiadamente templado y pre-templado para el nitrurado. Es conveniente mencionar que la economía es un factor importante en la ingeniería de subsuperficie, es bastante importante para guiar a los ingenieros en la especificación de acero para el carburizado de acuerdo a la templabilidad de tal acero.

Puesto que existen grados (en composición química) de acero que han sido cuidadosamente diseñados para proporcionar las propiedades necesarias del núcleo para casos de carburizado o nitrurado a un costo económico, es aparente que éste no es el caso con respecto a materiales para que sean producidas capas diseñadas superficialmente duras, poco profundas é intrínsecamente más frágiles por la aplicación de procesos nuevos. Por ejemplo, han sido usados recubrimientos CVD y PVD e implantación iónica en aceros para incrementar la vida de las herramientas y dados mediante la aplicación de éstos para grados bajos del acero de herramientas y dados. Esta es una estrategia de ingeniería subsuperficial pasiva que con frecuencia consigue los resultados deseados. Sin embargo, se conocen problemas de adhesión y cambios nocivos al sustrato. Esto parece probablemente posible. Sin embargo, resultarían sustratos más económicos de una estrategia más activa de ingeniería subsuperficial aplicada.

2.7.1 Consideraciones Mecánicas

Los estados de esfuerzos cerca de la superficie impuestos por doblado ó por contacto rodante son encontrados frecuentemente en superficies de componentes. A continuación estas situaciones son analizadas brevemente para mostrar la importancia del sustrato, y especialmente del volumen subsuperficial inmediato ^[52].

2.7.1.1 Contacto de Dientes de Engranajes.

La mayoría de los engranajes rectos o cilíndricos ahora son de forma envolvente. El contacto de rolado ocurre cuando la línea de contacto sobre la superficie de los dientes coincide con el círculo primitivo de los engranajes. El deslizamiento así como el rolado ocurre en cualquier otra condición de contacto.

La durabilidad del engranaje está limitado por:

- 1).-Fractura por fátiga de dientes de engranes individuales debido a los esfuerzos por doblado.
- 2).-Deterioro de las caras de los dientes del engranaje a causa del desgaste.

Con respecto a (1), los esfuerzos de tensión en el doblado están concentrados en las esquinas de la raíz del diente. Excepto cuando se presentan defectos verdaderamente grandes en otra parte del diente, las fallas por fátiga y la separación del diente siempre se originan desde la raíz del diente mismo. Siguiendo el inicio del análisis de deformación que una función de ingeniería de subsuperficie realiza, es asegurar que en un caso suficientemente fuerte, de amplia profundidad y acompañada por esfuerzos residuales de compresión en la superficie generada en todo el volumen y en la raíz de cada diente, éste no se deforme.

La deterioración de las caras de los engranajes ocurre por tres tipos básicos de mecanismos de desgaste:

a).- Desgaste abrasivo: dentro de engranajes cerrados y bien lubricados esto sólo se convierte en problema si la filtración de aceite se agota.

b).- Desgaste adhesivo: además esto no generalmente conduce a la falla en engranajes bien lubricados. Sin embargo, hay un fuerte incentivo para protección contra la pérdida de lubricación en aplicaciones militares y de seguridad-crítica (por ejemplo en engranajes para helicópteros). Cuando la lubricación falla, altas fuerzas de fricción combinadas con velocidades de deslizamiento elevadas produce rangos de calentamiento muy altos en las caras del engrane. El desgaste adhesivo puede entonces ser catastrófico debido a la soldadura y ruptura de las asperezas superficiales, acompañadas por el muescado y rayado. Están siendo desarrollados engranajes de acero los cuales son relativamente estables en temperaturas de operación mas altas, y los cuales responden para procesar superficies híbridas consistidas de la producción, primero, de una capa carburizada de dureza y profundidad suficiente para soportar una superficie externa nitrurada producida en un segundo paso del proceso. Esto es un ejemplo de la ingeniería de subsuperficie activa ^[35].

c).- La fatiga por astilladuras cerca del círculo primitivo: en operación normal este es usualmente el mecanismo de desgaste que conduce a la falla. Desde entonces, esto origina que se extienda a la superficie, los esfuerzos Hertzianos causados por contacto rodante, esto puede mejorarse por medio de la ingeniería de subsuperficie.

De lo anterior está claro que el incremento de la resistencia para desgaste abrasivo puede por un nuevo proceso de ingeniería superficial, no afectar materialmente la durabilidad de un engrane. Además, un tratamiento subsuperficial que inhibe la fatiga por contacto rodante sólo será útil por arriba del punto donde los mecanismos alternativos de desgaste son importantes.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Aceros utilizados como sustratos.-

Los aceros comerciales (Aceros Fortuna S.A.) utilizados como sustratos se muestran en la tabla 3.1. La diversidad de los aceros, por su composición química se debe principalmente a que en este trabajo sería necesario poder evaluar las características al desgaste del depósito en distintos sustratos de acero, que cubrieran desde un simple acero al carbón (1045 AISI), hasta un acero de alta aleación (M2 AISI), el acero sobre el cual se desgastó fué un acero 4140 templado y revenido.

El análisis químico se realizó por espectrometría de absorción atómica en un equipo marca Perkin Elmer modelo 1100.

	C	Mn	P	S	Si	V	Cr	Ni	Mo	W
M2	.82	.28	-	-	.32	1.97	4.12	-	5.0	6.12
9840	.40	.8	.040	.040	.275	-	.80	1.0	.25	-
1045	.44	.57	.013	.033	.16	.14	-	-	-	-
4140	.40	.87	.040	.040	.27	-	.95	-	.20	-

Tabla 3.1.- Composición química de los distintos aceros utilizados

En el mismo equipo se realizó la determinación de la composición del electrodepósito de NiCoB, el cual se muestra en la tabla 3.2

Ni	Co	B
71.28	26.66	1.96

Tabla 3.2 Composición química (% en peso) NiCoB

En la tabla 3.3 se presenta un resumen de los tratamientos y procesos a que se sometieron las muestras de los aceros empleadas en este estudio.

Probetas	Recocido	Microdureza	SEM	TEM	RX	Desgaste
Recubiertas llegada	XXX	XXX	XXX			XXX
Recubiertas TyR.		XXX	XXX			XXX
Laminillas	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	
Llegada sin Rec.		XXX				XXX
Lleg. TyR. sin Rec.		XXX				XXX

Tabla 3.3 Procesos y T.T. aplicados a las muestras utilizadas.

3.2 Preparación de muestras para la depositación

3.2.1 Corte:

Una serie de probetas para ser recubiertas se obtuvieron a partir de barras redondas de los distintos aceros comerciales (M2, 9840, 1045 AISI), las cuáles se maquinaron hasta obtener un diámetro de barra de 0.634 cm, para posteriormente cortar cilindros de 1 cm de longitud de cada acero, utilizándose una cortadora LECO modelo CM-15 obteniendo así las caras del cilindro totalmente paralelas.

Se prepararon grupos de probetas de cada acero con el fin de obtener muestras de llegada y muestras que se les aplicaría un tratamiento térmico posterior.

3.2.2 Tratamientos Térmicos.-

El equipo que se utilizó para realizar los tratamientos térmicos fué un horno Nabertherm tipo mufla mod. N60/14 de temperatura máxima de 1400°C, utilizando un controlador automático digital con una precisión termométrica de $\pm 10^\circ\text{C}$ y con atmósfera inerte (Ar). Los tiempos de permanencia se calcularon de acuerdo a cada tipo de acero considerando que el volúmen de las muestras fué de 0.316 cm^3 .

a.- Acero M2. Temple: Se precalienta entre $730\text{-}845^\circ\text{C}$ para posteriormente llevarlo a la temperatura de entre $1190\text{-}1230^\circ\text{C}$ con un tiempo de permanencia de 10 minutos, y se enfría en aceite.

Revenido.- Se calienta hasta una temperatura de 540°C con un tiempo de permanencia de 10 minutos en el horno y posteriormente se enfría a temperatura ambiente.

b - Acero 1045.- Temple: Se calienta hasta $820 \pm 10^\circ\text{C}$ con un tiempo de permanencia igual a 10 minutos y enseguida se enfría en aceite;

Revenido.- se calienta el acero hasta una temperatura de $220 \pm 10^\circ\text{C}$ con 10 minutos de tiempo de permanencia dentro del horno y se enfría al aire.

c.- Acero 9840.- Temple: Se calienta a $850 \pm 10^\circ\text{C}$ con 10 minutos de tiempo de permanencia dentro del horno y se enfría en aceite

Revenido.- Se calienta a 205°C con un tiempo de permanencia de 10 minutos y posteriormente enfriar a temperatura ambiente.

d.- Acero 4140.- Temple :se calienta a 850°C con un tiempo de permanencia igual a 15 minutos dentro del horno y enfriar en aceite

Revenido:calentar a 210°C con 10 minutos de permanencia dentro del horno y enfriar a temperatura ambiente

3.2.3 Probetas para Recubrir.-

Una vez obtenidas las probetas a las cuáles se les aplicó el tratamiento térmico, se procedió a preparar las muestras con el objeto de obtener superficies con acabado espejo requeridos durante la electrodepositación. Para ello se realizó un lijado, en el cuál se utilizarón lijas del No. 240 hasta 600 ; y posteriormente un púlido con alumina de $1\mu\text{m}$

. Se seleccionaron grupos de probetas para ser recubiertas de cada distinto tipo de acero, esto con el fin de obtener distintas muestras para las pruebas posteriores a cada una de ellas.

3.2.4 Electrodeposición.-

El depósito se realizó sobre las muestras lijadas y pulidas con un espesor de $22\mu\text{m}$, este espesor se les aplicó a todas las muestras inclusive a las probetas del material de llegada, la textura obtenida del recubrimiento es de un acabado espejo.

El proceso de electrodeposición utilizado consiste *primordialmente* de dos etapas: a) limpieza y activación del sustrato (figura 3.1) y b) Electrodeposición (figura 3.2)

a.-)Limpieza y activación del sustrato.- El sustrato se pretrata limpiándolo de preferencia con isopropanol, posteriormente del pretratamiento,el sustrato se limpia anódicamente en una solución alcalina (región1)durante 2 minutos (NaOH , Na_2CO_3 , NaSiO_3 y $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) a una densidad de corriente de alrededor de 0.08 amps/cm^2 . Luego se enjuaga en agua destilada caliente (región2a) y agua destilada fria(región2b), removiendo todos los álcalis excepto el NaSiO_3 ; éste silicato proporciona una película protectora a el sustrato. Enseguida, el sustrato se sumerge en un baño ácido (1% H_2SO_4 y 0.1% HNO_3) durante 5 minutos (región 3). Luego se limpia en agua fría destilada (región4). Después de los baños ácidos y alcalinos, el sustrato se activa tanto anódicamente como catódicamente en una solución activadora de HCl y NiCl_2 (región 5). La activación es primero anódica durante 2 minutos , con esto se remueve los óxidos, los cuales se forman sobre la superficie del sustrato. Con la misma solución, el sustrato se activa catódicamente durante 6 minutos; aquí se forma una película metaestable de níquel sobre el sustrato. Posteriormente el sustrato se sumerge en agua destilada (región 6) y de aquí se transfiere al baño de plateado (región 7). Es conveniente hacer notar que los enjuagues después de los baños ácidos y alcalinos, se hicieron por duplicado (regiones 2a,2b y 4a,4b), de tal forma que haya una mejor remoción de las soluciones y se evite la contaminación de un baño a otro.

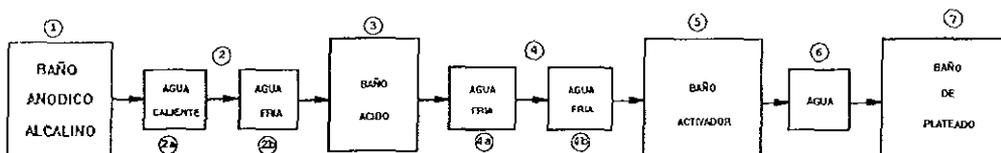


Figura 3.1.- Diagrama de flujo, procedimiento de activación de muestras

b) -Electrodeposición

La deposición de la aleación NiCoB se lleva a cabo mediante una electrólisis; para lo cual se utilizan un par de ánodos cubiertos de níquel electrolítico y un cátodo (el sustrato a ser recubierto), se conectan a una fuente de poder, sumergidos en un baño de sales y se les hace pasar corriente a través de ellos. La fuente de poder produce corriente pulsada de onda cuadrada y con una frecuencia de 1000Hz. La onda cuadrada tiene un T_{on} de 0.3 milisegundos y un T_{off} de 0.7 milisegundos y una densidad de corriente pulsada entre 0.018 y 0.076 amps/cm².

Debido a la electrólisis; la corriente pulsada produce O₂ en los ánodos y H₂ en los cátodos cuando la fuente está encendida; cuando ésta está apagada, la difusión de la película de gas se dispersa. Esta producción alterna de O₂ y H₂, así como la dispersión de la película, previene la oxidación sobre los ánodos y evita la polarización en el cátodo (sustrato).

El baño de electrodeposición contiene sales de Ni y Co, ácido bórico y un amino-borano. Además el baño contiene 2 ml/litro de solución de un agente humectante (alcohol), para uniformizar la deposición de la aleación sobre el sustrato, y 0.25% de un agente relevador de esfuerzos, éste agente previene que el hidrógeno sea atrapado entre la aleación y el sustrato.

Descripción del Equipo de Deposición (figura 3.2)

El baño es preparado en un tanque (8) equipado con un agitador de aire (9) que opera a 0.25 psi y una bomba de filtrado (10), también incluye un calentador automático, un controlador de nivel, un control del pH y un monitreador del análisis químico de la solución. El tanque está dividido en tres secciones, mediante dos diafragmas (11) y (12) de acrílico perforado. Las secciones son: una central, que es la celda catódica (13) y las otras dos que son las celdas anódicas (14) y (15). El sustrato (16) que se utiliza como cátodo se sumerge en la celda catódica; una barra de Ni electrolítico forma un ánodo (17) y es envuelto con polipropileno, (colocándose una barra de níquel electrolítico en cada una de las celdas anódicas).

El baño es ajustado a un valor de pH entre 3.8 y 4.0 con H₂SO₄ ó NH₃OH y es calentado a una temperatura aproximada de 52° ± 1%.

El catalizador (18) es colocado en una de las celdas, preferiblemente en la celda catódica, formada por el diafragma. El sustrato a ser recubierto, se sumerge en el baño a una profundidad de aproximadamente 5.08 cm., con la corriente encendida; el espesor del recubrimiento depende de: el área sobre la superficie del sustrato, la densidad de corriente y el tiempo de deposición.

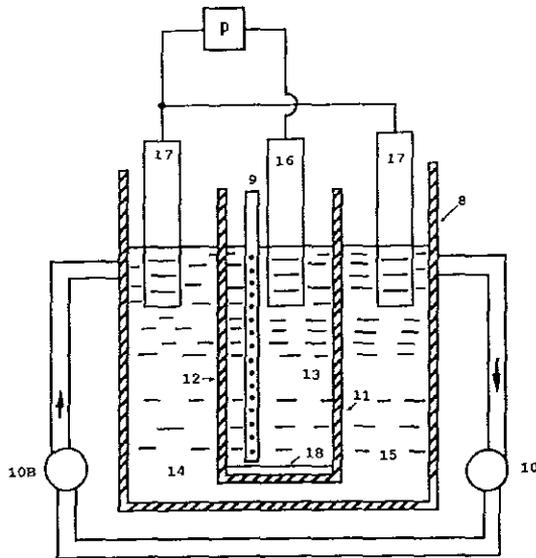


Figura 3.2.- Esquema del equipo de Electrodeposición

3.3 Desgaste.-

3.3.1 Descripción del equipo.

El sistema utilizado es del tipo de arreglo disco-perno (figura.3.3), el cuál consiste en un disco giratorio (2) acoplado a un motor de c.a. (5) con capacidad para regular las rpm. (6), el disco utilizado en este estudio es de un acero 4140 templado y revenido con una dureza de 53 HRC, con un acabado a lija 600 y pulido con alúmina de $1\mu\text{m}$. Las probetas se colocan en un brazo de acero (3), al cuál se le instala en la parte superior las pesas a usarse como carga (4), una vez montada la probeta ésta cae en forma perpendicular a la superficie del disco giratorio.

3.3.2 Procedimiento:

Todas las pruebas se realizaron a 402 rpm. que equivale a una velocidad lineal de 100 m/min. El área de los pernos sometidas a cargas en desgaste es de 31.66 mm². Los pesos aplicados a cada grupo de muestras se variaron de entre 0.5 , 1,1.5 y 2 kg. que equivalen a 0.015 ,0.031,0.047 y 0.063 kg/mm² respectivamente. Durante el ensayo de desgaste las probetas desgastadas se pesaron en una balanza analítica con una precisión de diezmilésimas de gramo (.0001 gr)., con el propósito de obtener la pérdida en peso del material desgastado y para poder monitorear el comportamiento del recubrimiento. Cada vez que se realizó un experimento con una muestra distinta, el equipo se limpió con extremo cuidado , para evitar posible presencia de partículas contaminantes, para esto se utilizó aire a presión para limpiar los residuos existentes y con acetona para eliminar la presencia de grasas o aceites que pudieran existir en el equipo. Las rebabas obtenidas de cada una de las muestras desgastadas se recolectaron cuidadosamente. Estas rebabas posteriormente se utilizaron para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido y para realizar análisis de rayos X.

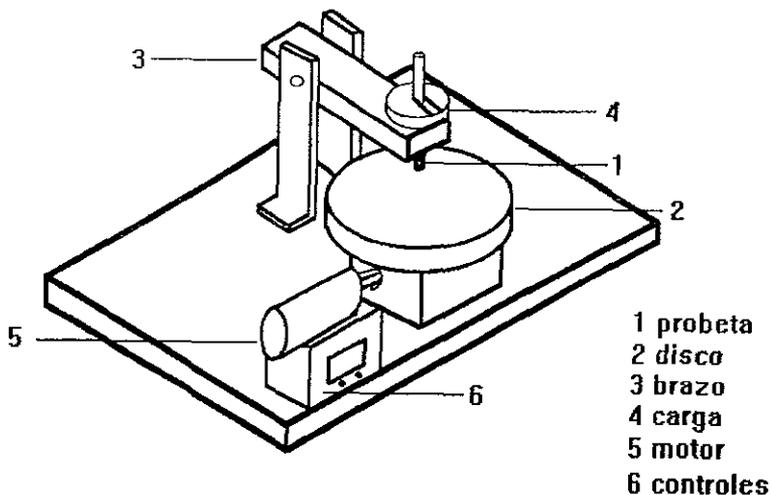


Figura 3.3. Equipo de desgaste

3.4 Preparación y Caracterización de las Probetas

3.4.1 Microestructura

Las probetas desgastadas se prepararon con el propósito de obtener un área en la cuál se pudiera obtener la microestructura del recubrimiento, para esto se cortaron transversalmente los distintos substratos, utilizandose una cortadora de baja velocidad LECO modelo VC-50 con un disco de 0.38 mm de espesor con filo de diamante. Posteriormente se lijan en una desbastadora manual usando lijas de distintos grados , los cuales variaron desde 240 hasta 600 granos/pulg² , luego se procede a pulirlas con alumina de 1,3 y .05 μm . Posteriormente se lavaron en un equipo de ultrasonido para eliminar cualquier tipo de residuos que pudieran reaccionar con el ataque químico, el cual fué: 100 ml de ácido clorhídrico y 5 ml de peróxido de hidrógeno durante algunos minutos. Una vez realizado esta operación las muestras se lavaron y secaron perfectamente para ser observadas en un microscópio óptico OLYMPUS modelo PMG-3 con una cámara fotográfica integrada de 35mm.

3.4.2 Microanálisis

El microanálisis se realizó tanto en las probetas recubiertas con el electrodeposición, en los polvos obtenidos durante el proceso de desgaste como en las muestras que se utilizaron para microscopía electrónica de transmisión. Para los primeros dos casos se utilizó un microscópio de barrido (MEB) JEOL JSM-6400 el cuál cuenta con una unidad de detección de energía dispersiva de rayos X acoplada a una estación de cómputo, haciendo uso de la modalidad de procesamiento y análisis de imágenes. Se realizaron análisis tanto en línea como análisis en zonas., todo esto con la finalidad de obtener información acerca de la posible difusión de algunos elementos aleantes que pudieran difundir del electrodeposición hacia el substrato.

La observación de las superficies de las muestras desgastadas se llevó a cabo en este mismo aparato, con la finalidad de observar las distintas morfologías obtenidas durante el desgaste .Para las muestras preparadas para transmisión se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL modelo 2010 el cuál cuenta con un detector de rayos X para realizar análisis químico, la razón de usar este aparato fué con la finalidad de detectar la composición química de pequeñas partículas o precipitados presentes en el electrodeposición.

3.4.3 Preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión

Las muestras que se prepararon son las muestras recocidas en el horno, las cuales fueron encapsuladas en tubo de vidrio con atmosfera de argón, esto con el fin de evitar oxidación, las temperaturas de recocido fueron de 400 y 500°C.

Para preparar las muestras a ser usadas en este microscopio se utilizaron laminillas del electrodepósito tratadas y de llegada, las cuales se cortaron a una dimensión de .5x.5 cm. para ser lijadas a modo de desbastarlas a un espesor de 200µm en forma manual, para posteriormente recortarlas a un diametro de .3 cm y proceder a colocarlas en la desbastadora Dimpler D500i para obtener un espesor de aproximadamente 10 µm con un acabado espejo. Una vez realizado esta operación la muestra es montada en el portamuestras del equipo de bombardeo de iones VCR GROUP modelo XLA/2000 en donde se realiza el proceso final para obtener el orificio requerido en el microscopio de transmisión JEOL modelo 2010., para este proceso se utilizó un bombardeo de iones de argón, con un voltaje de ionización de 7kvolts, a un vacio de 10⁻⁵ torrs.

3.4.4 Rayos X.

El equipo utilizado para realizar los análisis de rayos X, fué un difractómetro marca SIMMENS modelo D500 siguiendo el siguiente procedimiento:

La muestra se monta en un portamuestra de plástico de 10 cm. de ancho en la cavidad, que corresponde al diámetro del haz incidente , utilizando un radiación de cobre con una longitud de onda de 1.5405 y filtro de níquel con una geometría de 0.2 mm. Se utilizó una velocidad de barrido de .5 grados por min. Este equipo cuenta con un equipo de computo para controlar la operación del aparato y para la evaluación del difractograma usando una base de datos P.D.F. (Power Diffraction File)

3.4.5 Perfiles de microdureza

Los ensayos de microdureza se realizaron sobre las muestras cubiertas con el electrodepósito , utilizando para este propósito un microdurómetro MATSUZAWA, modelo MHT-2 aplicando una carga de 100 grf/mm² con un tiempo de penetración de 15 seg, los ensayos se realizarón sobre la superficie recubierta con el electrodepósito, tratando de abarcar la mayor cantidad de área posible. Debido a que el espesor del recubrimiento es pequeño (22µm), las muestras se cortaron por la mitad y se montaron en un sujetador de muestras de acero protegidas con laminillas de cobre , esto con la finalidad de obtener el perfil de la muestra y a la vez el depósito (figura 3.4)

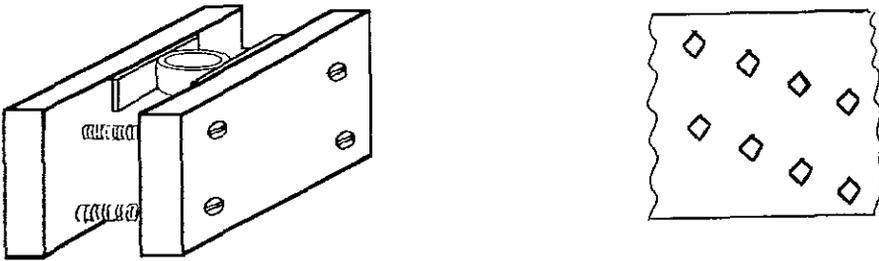


Figura 3.4 . Montaje de las probetas

3.4.6 Pruebas de adhesividad.

Los ensayos de adhesividad se realizaron sobre las distintas muestras de los distintos aceros recubiertos utilizados, mencionados anteriormente, además se emplearon las muestras recubiertas con el electrodeposición a las cuales se les aplicó el tratamiento de recocido., para este proceso se siguió la norma ASTM B 571-91 la cuál describe los métodos de prueba estandar para adhesión de recubrimientos metálicos.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Microestructura.-

La microestructura obtenida del electrodepósito se presenta en la micrografía 4.1, la cuál presenta el recubrimiento en un corte transversal a la superficie del mismo, en donde es posible apreciar la formación de pequeños granos desarrollados de forma irregular, y de distinto tamaño. La caracterización de ésta morfología se llevó a cabo mediante microanálisis (SEM, TEM) y difracción de rayos X. Según estos resultados (ver figura 4.34 y tabla 4.3), se encontró que la estructura, está compuesta principalmente por Boruros de Co y Ni, siendo éstos Ni_4B y Co_4B_3 ; discrepando parcialmente con lo reportado^[53], en donde se indica la aparición de cristales de Ni_2B y Co_2B . Por otro lado, también se reporta la aparición de un Boruro de Ni (Ni_3B), obtenido por un proceso de electroless de Ni^[50,54], con diversos contenidos de Boro (0.2-7% en peso).

La figura 4.2a presenta en detalle la forma en que el electrodepósito es generado sobre la superficie del sustrato, en este caso un acero M2 templado y revenido se utilizó para realizar la electrodeposición. Se observa claramente como es que la depositación se lleva a cabo en este proceso; que es esencialmente epitaxial, esto es, un proceso intermitente de "depósito - crecimiento" por capas. En esta micrografía, el sustrato no se aprecia debido a que para poder revelar la estructura del depósito, fué necesario sobre atacar, lo que ocasionó que el sustrato se oscureciera.

La microestructura observada de granos pequeños y orientados, está relacionada con los distintos factores del proceso de electrodeposición utilizado. Se sabe que si hay presencia en pequeñas cantidades de ciertas sustancias, que pueden ser adicionadas como parte del baño del electrodepósito, o bien estando presentes como impurezas (i.e agua, químicos o reacciones secundarias), estos afectan o alteran la orientación de los granos^[55], siendo absorbidos preferencialmente en ciertos planos cristalinos. Por lo que, los granos con otros planos expuestos en sus superficies, pueden crecer preferencialmente hasta que se conforme el depósito.

4.2 Microdureza

El electrodepósito de NiCoB, mostró un valor de microdureza promedio de alrededor de 450 Hv. Este valor se obtuvo después de haber efectuado una serie de mediciones con distintas cargas (.01a .1 kgr.), de tal forma de poder establecer con precisión el valor real de microdureza del depósito.

De los aceros utilizados como sustratos en forma de pernos, tanto en la condición de llegada como los tratados térmicamente (T y R), y sin recubrimiento, los valores de microdureza se muestran en la figura 4.3a. Es evidente del gráfico, que los aceros tratados tienen un valor de dureza mayor que los aceros de llegada.

Con el propósito de observar la influencia de la temperatura en los pernos de llegada y recubiertos, simulando el posible incremento de temperaturas locales durante el desgaste de los pernos, se obtuvo la siguiente gráfica (figura 4.3b.), en la que se presenta este efecto, observándose que a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, la microdureza disminuye. Esta caída de dureza se debe a la oxidación y a un posible crecimiento de grano en el depósito, y a medida que la temperatura aumenta, la oxidación es mayor, provocando una generación de poros tanto dentro de la capa del depósito, como en la interfase (ver figura 4.6). A la temperatura de 500°C, la caída de dureza en los substratos no es tan marcada, en relación a los valores de dureza de los mismos en condición de llegada. Este efecto se relaciona al mayor grado de oxidación del depósito (ver figura 4.7).

Debido a los requerimientos del estudio, se hizo necesario elaborar laminillas del depósito, y a su vez, observar la respuesta de la microdureza en función de la temperatura, a distintas velocidades de enfriamiento. El resultado de este estudio se muestra en la figura 4.4, y se observa que la dureza disminuye a medida que la temperatura aumenta hasta los 700°C y posteriormente al incrementar la temperatura a los 900°C, la microdureza aumenta nuevamente a un valor cercano a la laminilla sin tratar. Este comportamiento puede ser debido a una posible transformación que sufre el depósito en este rango de temperaturas. La disminución de la dureza es debida principalmente a un crecimiento de los granos (cristales) y en este caso a diferencia de lo expuesto anteriormente, en cuanto a la existencia de un efecto debido a la oxidación, aquí no influye, puesto que el estudio se realizó bajo una atmósfera inerte (Ar); además que en las muestras expuestas no aparece la formación de poros. Por lo tanto, el incremento de dureza observado después de los 700°C, se puede deber a la formación de una segunda fase, la cuál puede llegarse a formar durante este tipo de tratamientos (recocido), y dar como resultado un endurecimiento por precipitación. Este efecto ha sido observado en depósitos de electroless de Ni^[54] con la aparición de un compuesto de Ni₃B, que provoca un incremento en la dureza a 400°C, durante 1 hr. de exposición, o también a 260°C durante 10 hrs. de tratamiento. Algo similar en comportamiento se ha reportado en otro tipo de electrodeposiciones de Cr-P-C y Cr-C^[56], sin embargo, se refieren a la formación de microcristales de estos compuestos.

4.3 Microanálisis

La figura 4.5, presenta el patrón obtenido en una laminilla de llegada del depósito de NiCoB. La aparición de un pico de C se debe a la contaminación de la columna del microscopio, fuera de esto se observa sólo la presencia de los elementos que componen el depósito (i.e. Ni-Co), el tercer elemento que conforma el electrodepósito (Boro) no fué posible detectarlo mediante esta técnica.

Los pernos recubiertos tratados térmicamente cortados transversalmente, se analizaron haciendo uso del procesamiento de imágenes.

La figura 4.6, presenta el análisis lineal de la muestra de acero 9840 tratado a 500°C, observándose ligeramente una pequeña línea que marca la separación del recubrimiento sobre el sustrato, apareciendo una franja delgada en la zona superior al recubrimiento. La presencia de oxígeno en la superficie es muy poca, lo cual indica que aún cuando ya hay óxidos formados a ésta temperatura, aún éstos no provocan ningún efecto dañino sobre el depósito.

El análisis lineal de un acero 9840 recocido a 800°C se presenta en la figura 4.7, en donde se aprecia la separación del recubrimiento del sustrato, y el recubrimiento a su vez dividido en dos zonas, una en donde la zona superior (A) está formada principalmente de oxígeno, la cuál es mayor en contenido de oxígeno a la zona inferior (B). En esta muestra es evidente la fuerte formación de porosidades y canales, ya que penetran tanto al depósito como a la interfase depósito/sustrato. Esta fuerte formación de óxidos a alta temperatura es la causa principal de la disminución de la dureza reportada en los pernos recubiertos y que fueron tratados térmicamente sin control de la atmósfera (figura 4.3 b). El efecto que produce la temperatura durante el proceso de oxidación, es el crecimiento del óxido en la interfase metal-escama^[60] en donde ocurre una generación de vacancias formadas durante el crecimiento del óxido, por la difusión hacia afuera del metal. La formación de los poros o huecos en la figura 4.7 se debe probablemente a una fuerte oxidación particularmente a lo largo de los límites de grano^[60], se conoce ampliamente que durante la oxidación se inyectan vacancias hacia el sustrato, y éstas a su vez son aniquiladas por la formación de poros o huecos; este proceso es más factible que se lleve con presencia de C. Particularmente, el oxígeno difunde produciendo la siguiente reacción $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$, y el gas resultante se acomoda en los poros o huecos, los cuáles tienden a adquirir vacancias. Por otro lado, la microestructura a través del control del tamaño de grano es muy importante en su comportamiento a la oxidación; se ha reportado^[61] que las aleaciones metálicas en general presentan una mayor resistencia a la oxidación, cuando el tamaño de grano es pequeño.

4.4 Desgaste -

Con el objeto de tener una base de comparación para evaluar la ventaja que representa el tener un recubrimiento sobre los distintos aceros, se realizó el desgaste de los mismos aceros pero sin recubrimiento, en las mismas condiciones (carga, rugosidad y dureza de superficie sobre la cuál se desgastó, etc.) y los resultados se presentan en las siguientes figuras.

Las figuras 4.8a y 4.8b presentan el comportamiento de la probeta de acero M2 tyr y de llegada, al ser evaluada mediante desgaste con las cuatro cargas usadas en los ensayos. Se observa claramente en la figura 4.8a, la tendencia de la curva con mayor carga de crecer en forma exponencial, presentando una mayor pérdida de material que las probetas con las cargas menores. En el caso de las probetas sin tratamiento térmico (figura 4.8 b), el desgaste es mucho más severo, observándose la aparición de escalonamientos en las cuatro curvas, a diferencia del conjunto de muestras tratadas que sólo una de ellas presenta este fenómeno.

La resistencia al desgaste del acero 9840 sin recubrimiento, con tratamiento y de llegada se presenta en la figura 4.9a y 4.9b respectivamente, observándose las tendencias de las curvas de aumentar su pendiente con rapidez en el caso de las probetas tratadas y de llegada. Se nota la influencia del tratamiento térmico aplicado, pues las probetas que se desgastaron en mayor proporción fueron las de llegada, presentando al inicio de la prueba una pérdida de material no tan notable, incrementándose a medida que transcurría la distancia recorrida, a excepción de la carga de 0.5kg. En estas curvas los cambios de pendientes no son muy notables, por lo que presentan un desgaste moderado en relación a los otros dos aceros.

En la figura 4.10a y 4.10b se presenta la forma de desgaste de los aceros 1045 de llegada y con tratamiento térmico sin recubrimiento., para este acero se observa que fueron las probetas que presentaron un menor desgaste, inclusive que el acero M2., localizándose en estas curvas la ligera aparición de cambios de pendiente, lo que se relaciona a la conservación de la película pasiva de óxidos formada entre metal y metal (sirviendo como lubricante), las micrografías presentadas en el parrafo de microscopia electrónica de barrido, confirman la presencia de material oxidado, en las cuales aparecen una considerable cantidad de cúmulos de material sobre la superficie desgastada.

Relacionando entre las distintas curvas de desgaste obtenidas de los pernos de los aceros, tanto de llegada, como tratados térmicamente sin recubrimiento, se puede decir que los aceros de llegada presentan un comportamiento al desgaste muy similar y que la dureza de llegada entre éstos, no tiene grandes diferencias, por lo que se puede argumentar que la dureza del acero de llegada no tiene un papel determinante en cuanto a su comportamiento al desgaste. Sin embargo, una vez que son tratados térmicamente (tyr), los pernos si presentan diferencias que están en función de su dureza. El acero 9840 presentó menor pérdida en peso que el resto de los aceros, y es éste acero el que presentó una mayor dureza (≈ 600 HVN), lo cuál se traduce en

menores pérdidas en general en peso, con excepción del perno cargado con 2kgr, que después de los 2km (aproximadamente) de recorrido, sufre un cambio repentino en la pendiente de la curva, lo cuál puede indicar que la película de óxido formada entre las dos superficies se rompe y tal vez se transfiera a la barra sobre la cuál se desgastó, entonces queda expuesta una superficie en contacto metálico, que se desgasta mucho más rápidamente.

La figura 4 10b presenta una serie de oscilaciones que son debidas a efectos reportados de un mecanismo de transferencia de material de una superficie hacia otra ^[64]. En general, las curvas obtenidas para los pernos recubiertos, muestran una mayor pérdida en peso, si los comparamos con los pernos sin recubrimiento, sin embargo, las tendencias de las curvas para los pernos recubiertos no son tan exponenciales; esto quiere decir, que la pérdida en peso se mantiene mucho más tiempo (distancia deslizada) sin variación y/o incremento relativamente marcado; lo cuál puede deberse a una formación de películas más estables durante el proceso ^[63].

Las curvas de desgaste obtenidas de los diferentes aceros recubiertos (con tratamiento térmico y de llegada) se muestran en las figuras siguientes, abarcando los cuatro diferentes pesos aplicados (.5, 1, 1.5 y 2 kgr)., el espesor del electrodepósito para todas las probetas es de 22µm.

La figura 4.11 presenta el comportamiento al desgaste de un acero 1045 TyR recubierto., presentando distintos cambios en la pendiente de la curva, las probetas que se desgastaron con 1.5 y 2 kgr. presentan un desgaste más severo en comparación con las probetas desgastadas con las cargas iniciales., observándose varias transiciones en el comportamiento de las curvas, esto se deriva de la formación de películas de óxido formada en las superficies en contacto, al momento de ser removidas por el movimiento giratorio realizado, se aprecia como a partir de los primeros metros recorridos, la pendiente de la curva se incrementa, lo cuál es indicativo que la remoción total del recubrimiento se ha realizado, por lo que es el sustrato y el recubrimiento depositado en la periferia de éste lo que se continúa desgastando.

La figura 4.12 presenta el perfil de desgaste de un acero 9840 tyr. recubierto las cuatro diferentes cargas; la variación en el comportamiento de las curvas, se presenta alrededor de los 300 metros recorridos, apareciendo una zona en donde el desgaste es mínimo y por consecuencia no hay una variación en la pendiente de la curva. Posteriormente después de los 600 metros, se repite el mismo proceso de transición; sin embargo para el acero desgastado con 0.5 kgr. de carga el comportamiento es distinto; ya que la variación en los otros aceros es más marcada. Este grupo de probetas son las que presentaron un desgaste medio en relación a los otros aceros.

En la figura 4.13 se muestra el comportamiento de las curvas obtenidas al desgastar un acero M2 tyr recubierto. Se observa claramente la discrepancia en la curva representada para 2 kgr, esta discrepancia se debe tal vez a la rugosidad del depósito y/o de la barra sobre la cuál se desgastó; se conoce que el desgaste inicial está influenciado por esta característica ^[62], que a su vez afecta la conformación de las asperezas

durante el proceso de desgaste. Sin embargo al transcurrir la distancia recorrida se vuelve a estabilizar y posteriormente perder peso. Este grupo de curvas refleja la existencia de un desgaste menos severo que los otros aceros estudiados. Resalta que el acero M2 presenta un comportamiento al desgaste bastante aceptable al ser recubierto con el electrodeposito.

El comportamiento al desgaste del acero 9840 de llegada recubierto se presenta en la figura 4.14, en ella se aprecia que para las tres primeras cargas, el comportamiento es similar hasta los 400 metros de recorrido, después de esta distancia las curvas entran en un régimen de transición, que aunque no es muy marcado, si se observa que la forma de las curvas dejan de ser escalonadas. A partir de aquí, las pérdidas en peso son continuas. En estas probetas la formación de películas de óxido (ver figura 4.29) fue mayor que en las muestras con tratamiento. Para la muestra con la carga de 2kgr. la pérdida en peso es bastante más notoria.

Tanto el acero 9840 tyr, como el acero de llegada recubiertos presentan curvas con comportamiento similar. Aunque en el acero tyr las pérdidas en peso son menores a mayor distancia recorrida (≈ 3 km); en el caso de cargas de 2 kgr este efecto es aún más marcado.

La figura 4.15 muestra el comportamiento de la resistencia al desgaste de las probetas de un acero 1045 recubierto de llegada, se observa que para los primeros 800 metros, el recubrimiento presenta una buena respuesta, ya que cuando se rebasa esta distancia, la probeta tiende a desgastarse rápidamente. Para las dos primeras cargas de 0.5 y 1 kgr, se presenta un desgaste en forma de escalonamiento, las zonas planas se generan cuando en la superficie del acero se llega a formar una cantidad de material principalmente óxidos (ver figura 4.34) que impide que la muestra del acero recubierto esté en contacto directo con la barra de desgaste.

Las curvas obtenidas para el mismo acero (1045) tanto tratadas térmicamente como de llegada recubiertos tienen un similar comportamiento en general, sin embargo, parece ser que el acero tratado térmicamente presenta una transición en todas las cargas en el rango de los 2.5 km recorridos, y en el caso de los aceros de llegada, esta transición sólo se presenta alrededor de los 500 a 600 mts. de distancia recorrida, no apareciendo ninguna otra transición después de esta distancia.

El comportamiento de resistencia al desgaste de el acero M2 de llegada recubierto, se presenta en la figura 4.16., en donde se muestra que al aplicar 1 kgr. de peso, la probeta en los primeros 200 metros recorridos tiene ganancia de material, debida a lo que se conoce como transferencia de material ^[62] de la barra al perno, posteriormente desgastarse en forma paulatina, presentando escalonamiento en su curva, un comportamiento similar se observa para cargas de 1.5kgr. La probeta que presentó menor desgaste fué la desgastada con .5 kgr., que se mantuvo sin variación notable, hasta después de los 4 km.

El acero M2 tyr, presenta una primera transición alrededor de los primeros 500 mts de recorrido, para posteriormente volver a presentar una segunda transición alrededor de los 3km, con excepción de las curvas de 1 y 2 kgr. de carga. El acero M2 de llegada presenta en 1 y 1.5 kgr. dos transiciones, una a los 600-700 mts. recorridos y luego una

segunda a los 2 km recorridos. Las cargas de 0.5 y 2kgr no presentan este comportamiento. La curva de 2kgr es muy similar a la misma carga, pero del acero M2 tyr. Es notorio la diferencia de comportamiento en 0.5 kgr de carga, en donde el acero M2 de llegada no presenta variación alguna. Alrededor de los 4 km. de recorrido, el acero M2 tyr presenta para las cargas de 0.5, 1, y 1.5 kgr, una pérdida en peso menor que para el mismo acero, pero de llegada considerando la misma distancia recorrida, a excepción de la carga de 0.5 kgr de el acero M2 de llegada.

Del análisis de los resultados obtenidos a la serie de curvas de desgaste de los distintos substratos tanto de llegada como tratados térmicamente, se desprende lo siguiente. Las curvas en general presentan una serie de escalonamientos que pueden ser debidos a la formación e interrupción de películas de óxidos en la interfase de las superficies en contacto deslizante ^[63]. También estos escalonamientos pueden deberse a eventos de transferencia de material entre ambas superficies. Por otro lado, en la mayoría de las curvas se observan diferencias apreciables en el desgaste inicial del proceso. Estas diferencias se deben a que si bien, el contacto inicial entre las dos superficies, está determinado por formas macroscópicas, la alineación y la rugosidad de la superficie ^[62], es posible que el contacto exista sólo en los sitios donde exista contacto real, y es ahí donde se manifieste la transferencia de material, lo cual provoca que existan desplazamientos en la dirección en que son aplicadas las cargas durante el desgaste, y esto se manifieste en variaciones de peso. Este período de desgaste inicial podría extenderse hasta que el proceso se estabiliza, manifestando también escalonamientos.

4.4.1 Factor de Desgaste vs. Carga Aplicada

Los resultados que se presentan en esta sección, son los factores de desgaste en función de las cargas de prueba utilizadas; y estos resultados se basan en la discusión de los datos de la sección anterior. Estos factores se les denomina "factores de desgaste en el equilibrio" que son derivados cuando la etapa inicial se logra y se establece un equilibrio topográfico. Siendo el factor de desgaste la relación existente entre el material que ha sido desprendido por medio de la fricción y la distancia en que se ha mantenido en contacto las superficies expuestas a tal fenómeno. En la literatura ^[32] se ha establecido y aceptado que durante el desgaste adhesivo, un patron que frecuentemente se manifiesta es el siguiente: 1) una región de poco desgaste que se le ha denominado "regimen de desgaste ligero (no severo)", 2) Una región denominado "desgaste de transición y 3) una región en donde el desgaste es elevado y se le conoce como "regimen de desgaste severo", el cuál siempre está precedido por los dos anteriores.

La figura 4.17, presenta los resultados de los aceros con t.t. y recubiertos con el electrodepósito de NiCoB. Se observa como el acero 1045 y el acero 9840 presentan un comportamiento no severo a bajas cargas, y a medida que la carga aumenta, su valor se incrementa en pocos ordenes de magnitud. El acero 1045 no presenta etapa de transición alguna y se mantiene para todas las cargas en régimen de desgaste no

severo, sin embargo, el acero 9840, muestra una carga de transición de aproximadamente 300 KPa, para luego establecerse en su comportamiento de desgaste poco más severo que el acero 1045. Para el acero M2, la curva no presenta una transición marcada de un régimen a otro, sin embargo, se puede observar que los factores de desgaste para este acero son sensiblemente mayores que en relación a los otros aceros. En este caso el régimen operante fue de poco severo a severo, para luego después de 300 KPa, la curva logra una estabilización que podría traducirse en un desgaste poco severo y controlado

En la figura 4.18 se presenta el comportamiento de los aceros sin tratamiento térmico y recubiertas. Se muestra en el acero 9840 tiene valores que esta por debajo del acero 1045 y del acero M2; y a su vez el acero 1045 inferior al acero M2. En general en todas las curvas se observa que existe un régimen de transición durante aproximadamente 460 KPa y no se alcanza a observar un régimen de desgaste severo.

Con el propósito de tener un punto de referencia para comparar el comportamiento de los factores de desgaste de las muestras recubiertas, se realizó la evaluación de los perfiles de las curvas para las muestras de llegada con y sin tratamiento térmico, para obtener los valores de los factores de desgaste.

Las figuras 4.19a y 4.19b presentan los factores de desgaste para las muestras tanto de llegada (sin t.t), así como las tratadas térmicamente respectivamente, las cuales fueron desgastadas sobre la barra de acero 4140 (55 HRC); en donde se observa como es que las curvas de los aceros tratados térmicamente (fig.4.19b), presentan un régimen de desgaste no severo, a excepción del acero M2 en donde se observa una transición en el régimen de desgaste; esto se traduce en factores de desgaste de menor valor que en los aceros de llegada (fig. 4.19a). En estas gráficas, el acero que presentó un menor valor en su factor de desgaste, fué el acero 1045, seguido del acero 9840 y el de mayor valor, el acero M2. Se observa el caso específico de la muestra de acero M2 ,que para bajas cargas (157 KPa), su comportamiento en cuanto resistencia al desgaste, es excelente, no así para cargas altas (607 KPa), en donde su factor de desgaste es mucho más grande que el del acero 9840.

Para valores en donde el factor de desgaste es grande, el mecanismo operante propuesto es del tipo abrasivo en su totalidad, debido a la forma en que el material es removido, existiendo pequeñas conglomeraciones de material formado y partículas que desgastan el material más suave; por el contrario cuando el factor de desgaste es menor, para tal efecto el mecanismo operante es de tipo adhesivo, en donde el material que ha sido removido, se deposita sobre la superficie más dura, oxidándose con la presencia de calor generado durante la fricción, formándose una película de óxido pasiva que atenúa el desgaste, y a su vez funcionando como lubricante entre las dos superficies, por lo tanto el material no es removido sino hasta que existe una acumulación bastante fuerte entre las superficies en contacto.

Aunque si bien, las pérdidas en peso inicial ^[32] muestran diferencias que podemos decir son considerables, parecería entonces que el poder lograr un régimen de desgaste estable, así como un posible endurecimiento, esto hace que podamos inducir que el mecanismo operante sea de la misma naturaleza para los aceros recubiertos y tratados térmicamente.

El comportamiento durante el desgaste del electrodepósito, los mecanismos involucrados, las disparidades y/o las características comunes encontradas, se cree que están íntimamente relacionadas con la constitución de aleaciones aleantes de la aleación electrolítica. El desgaste manifestado en este tipo de aleaciones es predominantemente del tipo adhesivo, este tipo de desgaste se ha encontrado ^[65] que está directamente relacionado con la tendencia de diferentes metales a formar soluciones sólidas o compuestos de carácter intermetálico.

Por otro lado, se ha establecido, que ciertos metales que forman soluciones sólidas, no guardan una correlación con la dureza, esto es, que no se comportan como la ley de desgaste adhesivo predice ^[33], que es inversamente proporcional a la dureza. Sin embargo, se ha reportado ^[51] que la diferencia es aún más pronunciada cuando hay precipitación o partículas dispersas en la matriz de segunda fase.

La aleación electrolítica de NiCoB, es una aleación que está formada por una solución sólida de Ni por un lado y Co por otro, estos dos elementos no tienen solubilidad: sin embargo se encontraron (sección rayos X, figuras 4.33 a 4.35) compuestos de B con Ni y Co precipitados como segunda fase dentro de las soluciones sólidas.

Es importante resaltar el efecto que la microestructura tiene en el comportamiento al desgaste en diversas situaciones, pues de esta manera todos los aspectos que están relacionados con el proceso de desgaste (i.e. deformación, nucleación de grietas, etc, ^[32]) se pueden correlacionar con la microestructura y visualizar su efecto en la resistencia al desgaste. Los factores de desgaste de los distintos aceros tanto recubiertos como sin recubrir están mostrados en la tabla 4.1; que representa los valores obtenidos a partir de la gráfica de factor de desgaste vs. carga (las unidades de los factores de desgaste están dadas en Kgr/m con E-13). Se observa una gran diferencia en los valores de los aceros recubiertos en relación a los aceros sin recubrir.

Los aceros sin recubrimiento, pero templados y revenidos en general muestran una mayor resistencia al desgaste, en relación con los mismos aceros pero de llegada (sin t.t.).

Material	157.78 [KPa]	314.79 [KPa]	472.67 [KPa]	630.56 [KPa]
acero 1045 sin rec.lleg.	3.17	13	28.1	43.1
acero 1045 sin rec. t y r.	5.8	4.18	5.98	5.36
acero 1045 con rec. lleg.	.00022	.0002789	.000312	.004908
acero 1045 con rec. t y r.	.0001539	.000197	.0003407	.0003899
acero 9840 sin rec. lleg.	1.31	17.2	50.8	67.9
acero 9840 sin rec. t y r.	4.76	5.42	4.98	10.4
acero 9840 con rec. lleg.	.000211	.000244	.0002262	.00051
acero 9840 con rec. t y r.	.0001217	.0001631	.0001237	.000193
acero M2 sin rec. lleg.	8.35	21	30	71.5
acero M2 sin rec. t y r	3.44	10.2	5.63	42.2
acero M2 con rec. lleg.	.0003311	.0003876	.0004231	.0005322
acero M2 con rec. t y r.	.0002024	.0003854	.000453	.0005025

Tabla 4.1 Factores de desgaste de los distintos aceros recubiertos, con t.t y de llegada, así como de los acero sin recubrimiento en la misma condición.

Las microestructuras obtenidas de los aceros TyR es esencialmente una estructura bainítica y en el caso de los aceros de llegada es esencialmente de ferrita + perlita en los aceros 1045 y 9840, y una estructura esencialmente globular para el acero M2. Se ha reportado que aceros con estructuras bainíticas tienen una mayor resistencia al desgaste ^[66] que aceros con estructuras ferríticas y/o perlíticas. Esto se atribuye a la mayor capacidad de endurecimiento por deformación y a la ductilidad de la bainita.

4.2.2. Características topográficas.-

La presente sección tiene que ver con las superficies desgastadas de los pernos, así como de las rebabas recolectadas, que se examinaron mediante SEM.

Las características a discutir, fueron observadas simultáneamente en diversos pernos, apareciendo recurrentemente. Esto sugiere que diversos mecanismos interactúan durante el desarrollo del proceso de desgaste en la morfología de la superficie.

Una característica común encontrada, es la conocida como delaminación granular. El término granular, es por que después de que aparecen estos regímenes de desgaste, las capas superiores se separan del material, ejemplos típicos se muestran en las figuras 4.20b, 4.22a, 23a y 4.24a, región A en donde los dos primeros aceros recubiertos

(M2 y 1045 respectivamente) fueron desgastados con una carga de 1kgr; no así la tercer figura citada que corresponde a una carga mayor de 2kgr de un acero M2 tratado térmicamente y el último que corresponde a un acero 1045 con .5 kgr de carga . Este modo de delaminación granular, fué propuesto por Clarke y Sarkar ^[70], y se pensó que ocurría exclusivamente en eleaciones de Al-Si, y estaba asociado a regimenes de desgaste no severo. En nuestros experimentos, esta característica fué encontrada muy frecuentemente, lo que hace estar de acuerdo con los autores, y que este fenómeno también está asociado con regimenes de desgaste no severo.

Se puede ver que en las figuras 4.22a y b, 4.24a y 4.25a región **B**, las cuales corresponden a: un acero 1045 con 1 kgr de carga, un acero M2 co 1.5 kgr de carga, un acero 1045 con .5 kgr de carga y un acero 9840 con 1 5 kgr de carga respectivamente, que para las tensiones cíclicas por el efecto de el movimiento giratorio de la barra de desgaste y a la acción de la carga, hace que aparezca un "agrietamiento continuo" alrededor de los bordes del material que rodea los cráteres formados. Esto puede pensarse que una vez que la falla de las capas superiores ocurra y se produzca una remoción de material localizada para que se genere más degradación requiere que procesos del tipo de delaminación ocurran, de tal forma que las grietas superficiales que existen, eventualmente se unen y de esta forma produzcan o generen fragmentos que posteriormente seran removidos.

La teoría de delaminación, propuesta por Suh^[67], y es solamente aplicable a deslizamiento de baja velocidad, así como la temperatura de la interfase no se eleve considerablemente. La teoría sugiere que si una superficie en movimiento se desliza y ésta se deforma plásticamente, las dislocaciones se generan dentro del material; un deslizamiento continuo produce nuevas dislocaciones, las cuales se mueven hasta que se apilan en un obstáculo tal como un precipitado, limite de grano, etc, esto resulta en la formación de huecos, los cuales coalescen en un tiempo para crecer y también aplicar un esfuerzo cortante en la interfase. El siguiente estado es por la aglomeración de huecos, que asumen la forma de una grieta paralela a la superficie, la cuál puede propagarse para formar una partícula de desgaste.

En las etapas iniciales de desgaste adhesivo el regimen de desgaste que predomina es severo (ver sección desgaste figuras 4.9 a 4.12) y algunas de las características reportadas en la literatura indican la aparición de surcos de desgaste brillantes y la generación de partículas muy brillantes (figura 4.20a y b, 4.23b y 4.26 respectivamente en la región **C**); y que la aparición o establecimiento del desgaste suave a un cierto tiempo o distancia deslizada, está asociada con surcos de desgaste oscuros y la formación de partículas las cuales son parcialmente óxidos ^[63,71].

La formación de capas de óxido dependen de las condiciones de deslizamiento , las cuales pueden variar y probablemente cambian el óxido presente a otro tipo de óxido. Estos cambios afectan las características del desgaste, por ejemplo, el cambio en la transición del desgaste a un determinado orden de magnitud, se encontró que está relacionado con el cambio de Fe_3O_4 que tiene buenas propiedades de fricción a un FeO con pobres características friccionantes ^[72]. La figura 4.23 ilustra la aparición de depósitos superficiales sobre la superficie del perno de acero 9840 desgastado a una

carga de .5 kgr. Las partículas que se generan a partir de este tipo de desgaste son aglomerados de tamaño bastante pequeños como se muestra en la figura 4.26. Las películas pueden ser coherentes y protectoras, sin embargo, se asume que las películas de óxido sólo fallan debido a la combinación de esfuerzos normales y tangenciales y por lo tanto el sustrato metálico no se daña, por supuesto óxidos nuevos se siguen formando [68].

La figura 4.20a presenta la micrografía de un acero 9840 recubierto con el electrodepósito desgastado con .5 kgr de carga, en donde se observa en su mayor parte, la presencia de cúmulos de partículas adheridas a la superficie formando una capa que es sobrepuesta en otra, se observa como el material cubre la superficie, ocasionando con esto que el desgaste sea menor. La figura 4.21a muestra la superficie desgastada de este mismo acero y en las mismas condiciones, pero con mayor carga (2kgr), en donde se observan gran cantidad de líneas marcadas sobre la superficie de la probeta, este fenómeno se debe a que las partículas desprendidas al friccionarse los materiales son arrastradas por el contacto entre las superficies al estar en movimiento, provocando así el desgarramiento de material, generando así lo que se conoce como un desgaste severo.

El concepto de delaminación adhesiva, fué propuesto por Clark y Sarkar [70], los autores añaden que la aparición de esta característica no fué observada de manera extensa como del tipo granular la cuál fué mencionada anteriormente. En relación al presente estudio, los resultados indican que la presencia de esta característica sólo está restringida a algunas áreas de la superficie, por lo que, estos dos modos de falla no son eventos mutuamente exclusivos en relación a todas las superficies deslizadas.

La figura 4.22a y b, muestra la superficie de un acero 1045 desgastado con 1kgr de carga, y un acero M2 a 1.5 kgr de carga respectivamente, y presentan características asociadas a un flujo plástico y efectos adhesivos en la región D. Los cráteres superficiales no muy profundos con una base lisa fueron encontrados a cargas mayores como se muestra en las figuras 4.21a y 4.25a región E, las cuales corresponden a un acero 9840 con 2kgr de carga; indican que la depositación de material probablemente sucede después de que la falla inicial y el deslizamiento continuo de las superficies, da como resultado cráteres que después son recubiertos con películas o capas delgadas de material.

La figura 4.21a anteriormente descrita muestra un modo de delaminación adhesiva, la cuál requiere que las fuerzas adhesivas dan como resultado a que las capas delgadas se deprendan en forma de partículas como se muestra en la figura 4.27.

Por otro lado, ciertos autores [70,71] han reportado que las capas superficiales parecen estar compuestas de paquetes de láminas, como puede evidenciarse de la observación efectuada en el SEM. Suponiendo que tales capas pueden fallar en regiones o zonas en donde las capas interaccionan y que las grietas se pueden propagar hacia los paquetes de láminas, entonces podrá ser razonable sugerir que las grietas transversales que aparecen en la superficie, podrán estar relacionadas a las grietas que se inician en la sub-superficie, o de manera inversa, esto es, en relación a aquellas que resultan de

las fuerzas superficiales como se muestra en las figuras 4.21a, 4.24c y 4.25a región F, antes descritas. La grietas que se muestran en las micrografías podrán de cierta manera unirse a las grietas que corren en forma paralela a las marcas o huellas deslizantes y así se producirán los fragmentos que posteriormente se desprenden

Otra característica que representa una falla relativamente severa en la superficie, es el agrietamiento transversal como se observa en la región G de las figuras 4.21b, 4.25a y 4.25b, ésta última corresponde a un acero M2 con 2kgr de carga. Se puede apuntar que las grietas mostradas siguen un patrón transversal, sin embargo, existe una interconexión entre las grietas que corren en sentido longitudinal en relación a la dirección de deslizamiento. Esto da como resultado una formación de surcos generados por las asperezas que están en ambas caras, originando el debilitamiento de ciertas áreas, que pueden causar la formación a grietas longitudinales en sitios cercanos a las grietas transversales que se propagan.

Estos resultados soportan el hecho de que otros autores ^[73] han reportado la interacción de una serie de grietas que inevitablemente provocan la formación de partículas y que el agrietamiento del material depositado está íntimamente asociado con eventos de una delaminación. A la presencia de esta serie de grietas se les ha llamado grietas en forma de cabello ^[70], las cuales pueden resolverse a los 100x. como se muestra en la región H de las figura 4.24b y 4.25c.

A otra característica se le ha descrito como placas inclinadas formadas por corte^[70], se observa a cargas altas y la manifestación de un flujo plástico es evidente. Estas representan a las muestras que tienen los valores de resistencia al desgaste más bajo. Se ha reportado ^[70,73] que en la aparición de esta característica existe un mecanismo continuo de corte, y también se indica que éste sólo fué observado en deformación plástica bastante alta. En las muestras observadas la presencia de esa característica se manifestó en áreas de contacto bastante grandes, (la figura 4.25c región K la cuál representa la morfología de un acero M2 desgastado con 2kgr de carga es representativa de este fenómeno en particular) y que esta característica se puede relacionar definitivamente como la principal manifestación morfológica en regímenes de desgaste severo reportado en las curvas de desgaste descritas en la sección 4.5 .

Para complementar el estudio de caracterización morfológica , se realizaron microanálisis por medio de MEB, a los polvos recolectados en el ensayo de desgaste, así como, análisis de difracción de rayos X. La figura 4.28a presenta el microanálisis de los polvos mostrados en la figura 4.26, de la sección anterior, en donde la textura de los polvos es muy fina, de tal forma que el espectro generado a partir de estos polvos, indica la presencia de un pico de oxígeno con intensidad bastante considerable, acompañado de los elementos de aleación tanto del electrodeposito, como del sustrato. Este espectro muestra que la aparición de estos elementos en los polvos, es característico del fenómeno de delaminación granular ^[67], indicando que el mecanismo de desgaste operante es no severo hasta donde el proceso de desgaste alcanza un estado estable.

Por otra parte, la figura 4.28b presenta el microanálisis realizado sobre las partículas desprendidas en el proceso de desgaste mostradas en la micrografía de la figura 4.27, en la cuál es notoria la disminución de la intensidad del pico de oxígeno, presentando además la presencia de los elementos de aleación del substrato, este espectro indica que el mecanismo de desgaste que actúa en el proceso es totalmente abrasivo, puesto que la morfología y tamaño de partículas es totalmente diferente en comparación con el tamaño de los polvos mostrado en la figura 4.26 que es de aprox. 20-50 μm , y para las partículas de la figura 4.27 que su tamaño es de aproximadamente 90-120 μm .

Para obtener mayor información generada de estos polvos de los aceros desgastados, se realizarón análisis por difracción de rayos X
La figura 4 29 presenta el espectro obtenido de los polvos recolectados en el proceso de desgaste, en el cuál se observa la presencia de diversos tipos de óxidos generados en el proceso de desgaste, entre los que predomina principalmente los óxidos de Fe, juntamente con óxidos de Co y de Ni., y aunque las intensidades principales corresponden a picos de compuestos de hierro , los compuestos con elementos tales como Ni y Co, también presentan alta intensidad.

4 5 Estudio de la influencia de la temperatura en laminillas de la aleación electrolítica de NiCoB

En esta sección se presenta un estudio efectuado a la aleación electrolítica en función de la temperatura ya que en el proceso de desgaste se pueden alcanzar temperaturas hasta de 900°C^[80]. El propósito es monitorear el efecto de la temperatura en función de la evolución microestructural, ésto es, evaluar la causa y el efecto del cambio de estructura en la aleación, y además encontrar los posibles indicadores con esta simulación aparecen durante el proceso de desgaste en la interfase de fricción.

4 5 1 Microanálisis.-

Los microanálisis de la muestra que se utilizó para obtener patrones de difracción (TEM) de la muestra tratada a 400°C, se presenta en la figura 4.30, en donde se identifican los elementos principales de la aleación, sobresaliendo el pico de Ni, seguido del pico de Co que es de menor intensidad; a ésta temperatura aparecen indicios de oxígeno, lo que presumiblemente es el inicio de una formación de óxidos de Ni y Co.

Para las muestras tratadas térmicamente el análisis en línea que se realizó con la finalidad de detectar algún cambio en la interface substrato-recubrimiento de tipo difusional se presenta en las figuras siguientes. La figura 4 31, presenta el rastréo de elementos de la muestra tratada a 400°C, en donde se puede apreciar que en los bordes

de la laminilla se produce una disminución en el contenido de Co y Ni así como el subsecuente incremento en los contenidos de oxígeno, ya que el Ni y Co son formadores de óxidos, los cuales fueron revelados posteriormente en el análisis de rayos X (figura 4.33b y 4.35), permaneciendo la zona interior de la muestra sin afectación alguna a los elementos predominantes.

En la figura 4.32a presenta el análisis de las muestras tratadas a 700°C, en donde se observa la presencia de una capa de material poroso y no uniforme sobre la laminilla, esto presenta un contenido rico en oxígeno, siendo de menor profundidad que la muestra tratada a 900°C, el espesor de esta capa es de aproximadamente 3µm.

La figura 4.32b presenta el análisis en línea de la muestra tratada a 900 °C, observándose en los extremos de la laminilla una difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra, siendo ésta de aproximadamente 5µm, en esta zona es en donde se lleva a cabo la reducción de los elementos presentes con la consecuente fragilización de la muestra. Se observa la fuerte formación por ambos lados de la laminilla de poros y canales en donde los óxidos están presentes. El mecanismo de oxidación que está apareciendo se debe a que la oxidación en muchos metales de transición, ocurre principalmente por un transporte de cationes de dicho metal hacia la interfase gas-metal, y la subsiguiente reacción para formar un óxido que da origen a la formación de una escama^[57]. Esto trae como consecuencia la generación de vacancias de un catión en la interfase escama-metal, por lo que la formación de vacancias son importantes en la determinación de la adhesión del depósito^[58]. La generación de estos compuestos de óxido son los responsables del cambio en la microdureza reportada en la figura 4.4.

4.5.2 Rayos X.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron a las laminillas tratadas térmicamente a 400,700 y 900°C, con diferente velocidad de enfriamiento, así como a una muestra sin tratamiento. El utilizar estas dos velocidades de enfriamiento fué con el objeto de simular que dentro de éste rango se encuentran las superficies (en la interfase) durante el ensayo de desgaste. La figura 4.33a y 4.33b presenta el espectro de los análisis realizados a las muestras tratadas en las tres diferentes temperaturas, enfriadas al aire y en el horno respectivamente. Principalmente se observa la formación de las fases Co₃B y Ni₂O₃, además resalta el pico del Ni. La figura 4.34 presenta el espectro del análisis de la muestra de llegada, en donde se observa la presencia de Co, conjuntamente con la presencia de boruros formados de Ni y Co. En la tabla 4.2 se presentan los resultados de los análisis de rayos X realizados para los diferentes temperaturas de tratamiento de los patrones de difracción mostrados en las figuras 4.33 a 4.34 en donde se denota la presencia de los distintos compuestos formados. Los valores de las distancias interplanares fueron consultados de los manuales JCPDS^[74] para difracción de rayos X.

	llegada	Recocidas (enf.horno)			Normalizadas (enf. aire)		
		400°C	700°C	900°C	400°C	700°C	900°C
Co ₄ B	aparece	no a	aparece	no a.	aparece	aparece	aparece
B ₂ O ₃	aparece	no a .	aparece	no a.	no a.	no a.	no a.
Ni ₂ O ₃	aparece	aparece	aparece	aparece	aparece	aparece	aparece
Co	aparece	no a.	aparece	aparece	no a.	aparece	no a.
Ni ₃ B	no a.	no a.	no a.	no a	no a.	aparece	no a.
NiO	no a.	no a.	no a.	no a.	no a.	aparece	no a.
Co ₂ B	no a.	no a.	aparece	no a.	no a.	aparece	no a.
Co ₃ B	no a.	aparece	no a.	no a.	no a.	aparece	no a.

Tabla 4.2 Resumen de los resultados del análisis de rayos X realizados a las muestras de NiCoB, a diferentes temperaturas .

Se observa que la fase predominante en todos los espectros es el Ni₂O₃, tanto en las muestras de llegada como en la muestra tratada a la más alta temperatura. La siguiente fase que aparece con mayor intensidad es la de Co₄B que se presenta también como fase estable, por estar presente en la mayoría de los espectros para los diversos tratamientos realizados. La aparición de compuestos formados con boro aparecen con mayor frecuencia en las muestras tratadas a 700°C enfiadas al aire; sin embargo, a los 900°C aparece el Ni₃B junto con el Co₄B. Por ser la temperatura de 700°C, en la cuál aparecen la mayor cantidad de compuestos, esto es de boruros y de óxidos, en la figura 4.35 se muestran los difractogramas de rayos X para las muestras tratadas a 700°C con un barrido más amplio para analizar la posible aparición de compuestos a mayor ángulo de difracción.

4.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio de TEM se llevo a cabo en las laminillas tratadas con diferentes tiempos de tratamientos que variarán desde la muestra de llegada, y siguiendo con las muestras tratadas a 400,500,600,700 y 900°C . Hasta los 500°C las muestras se prepararon haciendo uso del equipo de bombardeo de iones, para el caso de las muestras tratadas a temperaturas superiores a 600°C, se utilizó la técnica de depositación en rejillas de las muestras pulverizadas. El espesor que deja el equipo de bombardeo de iones es aproximadamente de 5 a 10µm es forma simétrica en torno a la perforación.

La tabla 4.3 presenta los datos de las distancias interplanares medidas y reportadas para las diferentes muestras tratadas a diferentes temperaturas. Los valores de las

distancias interplanares se consultarán en los manuales JCPDS [74] para difracción de rayos X. Las muestras de llegada y con tratamiento térmico a 500°C se presentan en el apéndice C, debido a que en el rastreo de las fichas de los manuales ningún compuesto se acerca a las distancias interplanares calculadas. Por lo tanto se clasificaron como fases no identificadas.

Muestra	Radio [mm]	d calc. [Å]	d report. [Å]	Dir.	Especie	No. Ficha Estructura
Llegada	ver apéndice C					
500°C	ver apéndice C					
500°C	12.3	2.63	2.62	[0,2,0]	CoB	3-959/orto
	24	1.37	1.37	[1,1,2]	CoB	"
600°C	6.7	4.42	4.69	[1,1,1]	NiCo ₂ O ₄	20-781/cubico
	15.5	2.12	2.121	[2,1,1]	Ni ₃ B	19-834/orto
	17.4	1.89	1.885	[1,3,0]	NiB	6-567/orto
	13.5	2.44	2.440	[3,1,1]	NiCo ₂ O ₄	20-781/cubico
700°C	15	2.53	2.534	[3,0,2]	Ni ₄ B ₃	12-417/orto
	17.5	2.17	2.169	[1,1,2]	Ni ₄ B ₃	"
	24.5	1.55	1.5485	[3,2,1]	Ni ₃ B ₂ O ₆	22-745/orto
900°C	6.5	3.90	3.93	[0,1,1]	Ni ₃ (BO ₃) ₂	26-1284/orto
	7.5	3.38	3.42	[1,01]	B ₂ O ₃	6-634/hexa
	12.5	2.03	2.029	[2,1,0]	Co ₂ B	39-1107/orto

Tabla 4.3.- Resumen de los datos obtenidos de las diferentes muestras tratadas a diferentes temperaturas, (con imagen en campo claro).

La figura 4.36 presenta la imagen de campo claro y el patrón de difracción de la muestra de llegada de NiCoB. La imagen de campo claro muestra la formación de zonas circulares blancas de tamaño pequeño, que podrían ser resultado de la forma de preparación de la muestra. Se reporta que de este efecto puede dar la apariencia de precipitación o segregación [75], se encuentran también dos fases presentes, que se observan como las zonas claras y oscuras, en donde las zonas oscuras corresponden a áreas de alta dispersión de electrones (elementos de números atómicos grandes), a las zonas brillantes les ocurre lo contrario, es decir, son zonas de baja dispersión de electrones, probablemente las zonas oscuras pertenezcan a algún compuesto de NiCoB y las zonas brillantes podrían ser algún tipo de óxido. El patrón de difracción presenta la forma de un cristal perfecto, correspondiendo a un

compuesto de alguna fase no identificada .

La figura 4.37 presenta la imagen de campo claro y el patrón de difracción de la muestra tratada a 500°C., este patrón de difracción muestra la presencia del desdoblamiento de los puntos en una sola dirección, este fenómeno se relaciona a la presencia maclas ^[76], también se muestran reflexiones de menor intensidad (puntos cercanos a los puntos de mayor intensidad), esto se debe a la presencia de precipitados de algún compuesto ^[77], la imagen de campo claro muestra la presencia de dos fases, probablemente las maclas provengan de las fronteras entre estas dos fases.

En la figura 4.38, se presenta otra zona de la muestra anterior (500°C), en la imagen de campo claro se muestra la presencia de patrones de "Moiré" (que es una partícula cristalina depositada en una matriz cristalina, y se producen cuando dos cristales, los cuales tienen diferencias en el parámetro de red se sobreponen ^[78]), las zonas claras y oscuras denotan la presencia de dos fases distintas., el patrón de difracción, presenta un desdoblamiento de los puntos, generado por los defectos cristalinos en la red.

La figura 4.39 presenta la imagen de campo claro de la muestra tratada a 600°C con su patrón de difracción, el cuál se presenta en forma de anillos, mostrando gran cantidad de puntos brillantes indicando ser policristalino, los pequeños cristales se orientan en forma azarosa . Los puntos intensos corresponden a cristales de orientación preferencial de aproximadamente 100 Å de tamaño.

La figura 4.40, presentan la imagen de campo claro de la muestra tratada a 700°C , en donde la primera muestra la presencia de dos fases, que se distinguen por su apariencia clara y oscura, además de estar presentes patrones de "Moiré" ., en la segunda imagen se muestra una estructura celular bastante definida, la cuál proviene de la membrana de la rejilla de soporte de la muestra., el patrón de difracción presenta cristalinidad en la zona cercana al núcleo, con tamaños de cristal muy pequeños., los anillos delatan una zona policristalina en donde los puntos brillantes son cristales muy pequeños con orientación preferencial.

La figura 4.41 muestra la imagen de campo claro y el patrón de difracción de la muestra tratada a 900°C , el patrón de difracción se presenta en forma cristalina sin orientación preferencial, presentando el fenómeno de "textura" en poca intensidad., la imagen de campo claro presenta la formación de estructuras de "Moiré" ^[78], con estructura granular y la aparición de dos fases.

Con el objeto de presentar los patrones de difracción que aparecieron en el estudio de transmisión debido a que en el proceso tanto de deposición como en los tratamientos térmicos se generan nuevas y diversas especies, las cuales no se incluyeron en el párrafo anterior, y para tener un mejor panorama de la secuencia de transformaciones en la aleación a medida que se incrementó la temperatura.

En la figura 4.42 se presenta la secuencia de tratamientos aplicados a las muestras de NiCoB, incluyendo un tratamiento adicional al grupo de muestras anteriores que fué de 400°C. Se aprecia la transformación de cristalina a policristalina, aproximadamente a los 500 y 600°C, después de esto se presenta una transformación, apareciendo un patrón similar al de un cuasicristal presentando una estructura decagonal a los 700°C y al aumentar la temperatura se genera una transformación a una estructura cristalina aproximadamente a los 900°C diferente totalmente a las muestras tratadas a baja temperatura. La tabla 4.4 muestra las especies encontradas a diferentes temperaturas, con sus distancias interplanares y sus respectivas direcciones con excepción de las muestras de llegada, 400 y 500°C, las cuales se presentan en el apéndice C, en donde se presentan sus radios medidos y su distancia interplanar calculada calibrada.

Muestra	Radio [mm]	d calc [Å]	d report. [Å]	Dir.	Especie	No.Ficha / Estructura.
Llegada		ver	Apendice	C		
400°C		ver	Apendice	C		
500°C		ver	Apendice	C		
600°C	5.6	4.53	4.53	[1,1,0]	Ni ₃ B ₂ O ₆	22-745/orto
	9.2	2.75	2.70	[2,0,0]	Ni ₃ B ₂ O ₆	"
	10.7	2.37	2.354	[0,3,1]	Ni ₃ B ₂ O ₆	"
	12.4	2.04	2.04	[1,1,1]	Co	11-5806/cubi
700°C	5.6	6.79	7.06	[0,0,1]	B ₂ O	41-624/hexa
	9.0	4.22	4.223	[0,2,0]	Co ₃ (BO ₃) ₂	25-102/orto
	14.7	2.58	2.571	[1,0,4]	B ₁₃ O ₂	31-210/hexa
900°C	7.7	3.29	3.28	[0,0,2]	Ni ₄ B ₃	12-417/orto
	12.5	2.03	2.029	[2,1,0]	CO ₄ B	39-1107/orto
	6.7	3.78	3.85	[1,1,0]	Ni ₄ B ₂	12-416/monoc.

Tabla 4.4 - Distancias interplanares medidas y reportadas para las muestras con diferente temperatura de tratamiento.

Las fases encontradas en esta tabla complementa la información obtenida en la tabla 4.3 La clara fragilización de las muestras alrededor de los 550°C, induce a la suposición de que es a esta temperatura cuando inicia la transformación o cambio de fases.

Para el caso de la temperatura de 700°C en las tablas anteriores, el hecho de no encontrar los mismos compuestos que los reportados en la sección de rayos X, no es un indicativo de que no existan tales compuestos, esto se justifica debido a que la aleación electrolítica estudiada está compuesta de diferentes fases formadas durante el proceso, por lo tanto, el encontrar una fase determinada es totalmente azaroso ^[79], por lo que es incierto el lugar en donde el haz de electrones incidirá.

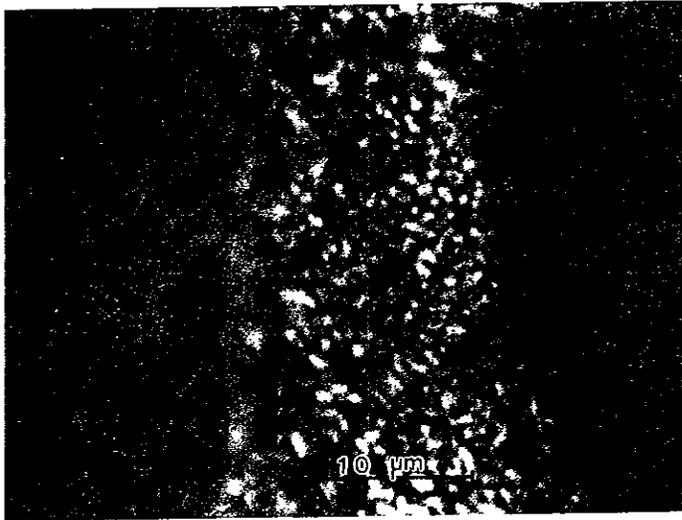


Figura 4.1 - Microestructura del electrodepósito NiCoB 100X.

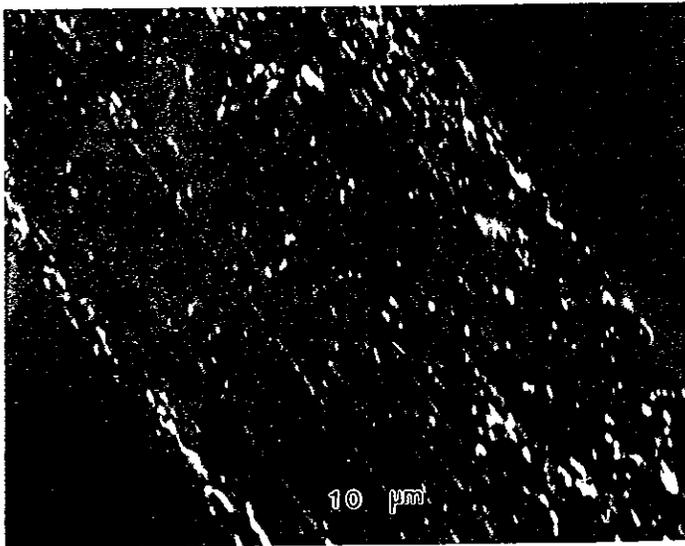


Figura 4.2a.- Forma de superposición de las capas formadas en el proceso de depositación 150X

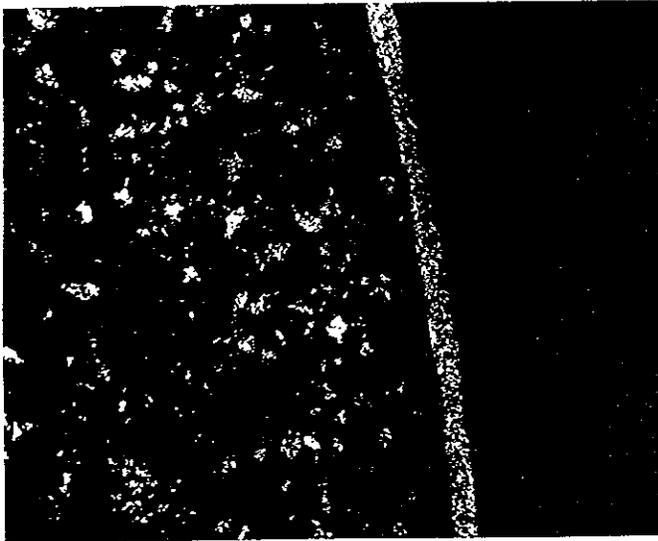


Figura 4.2b - Electrodeposición sobre un sustrato de acero 1045 TyR.

Microdureza HV(0.2)

Aceros usados como sustratos.

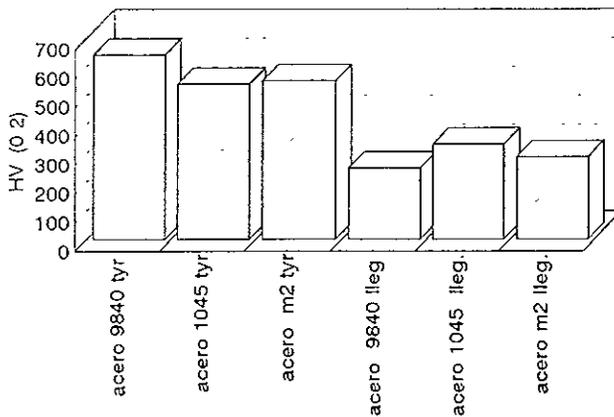
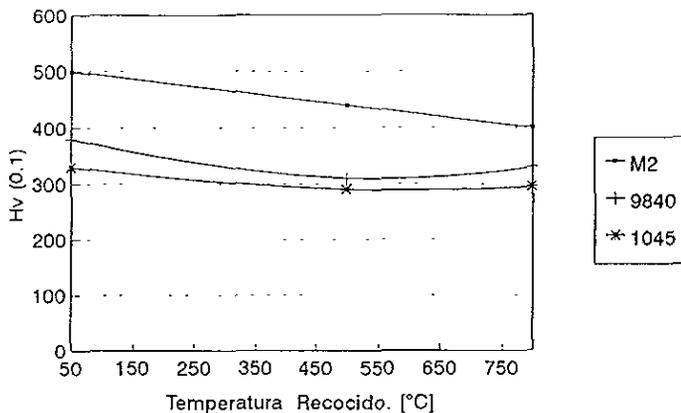


Figura 4.3a.- Microdureza de los pernos sin recubrimiento, tratados térmicamente (TyR) y de llegada.

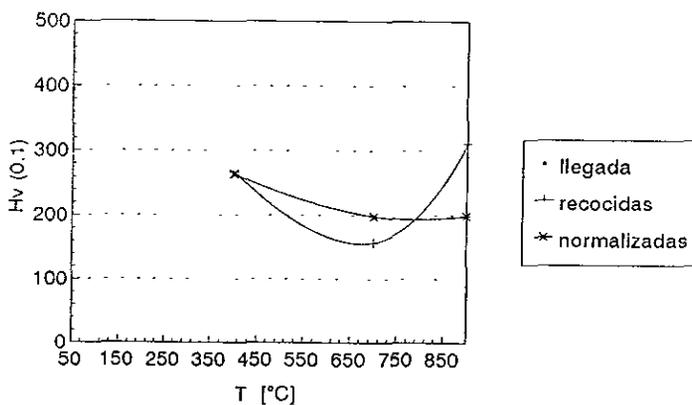
Pernos de acero recubiertos NiCoB

Microdureza



15 seg penetración.

Figura 4.3b - Efecto de la temperatura de recocido en pernos de llegada y recubiertos, sobre la microdureza



15 seg. penetración

Figura 4.4 Microdureza HV(0.1) de las laminillas de NiCoB Tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

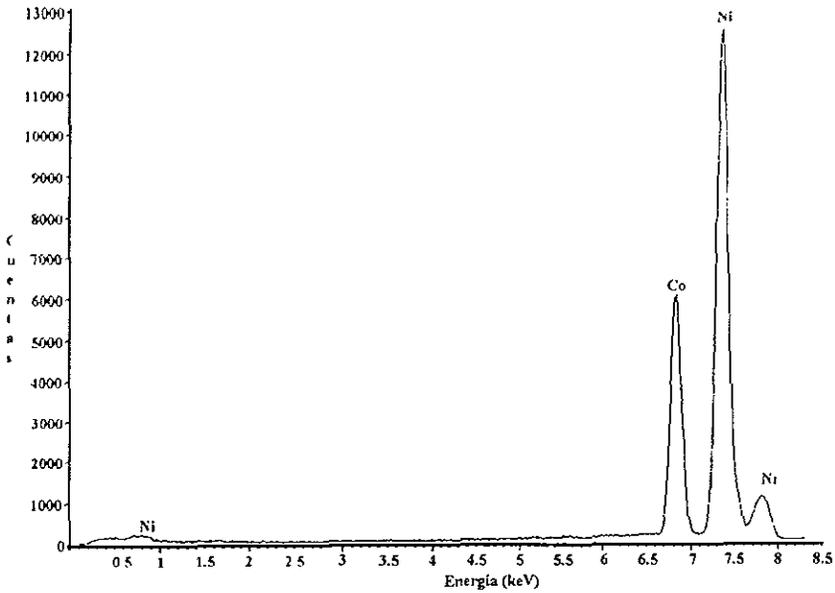


Figura 4.5.- Microanálisis de una laminilla de NiCoB sin tratamiento térmico.

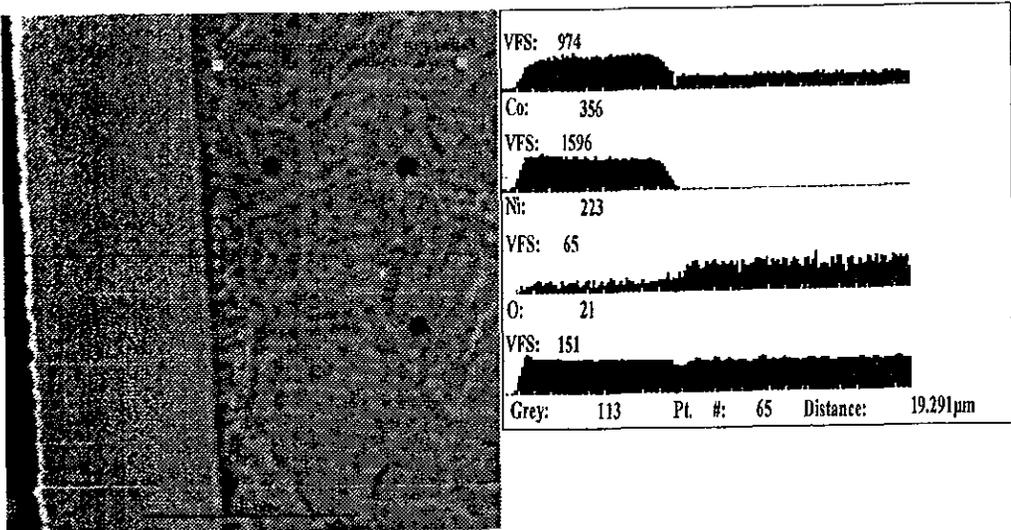


Figura 4.6.- Análisis en línea del acero 9840 recubierto, recocido a 500°C

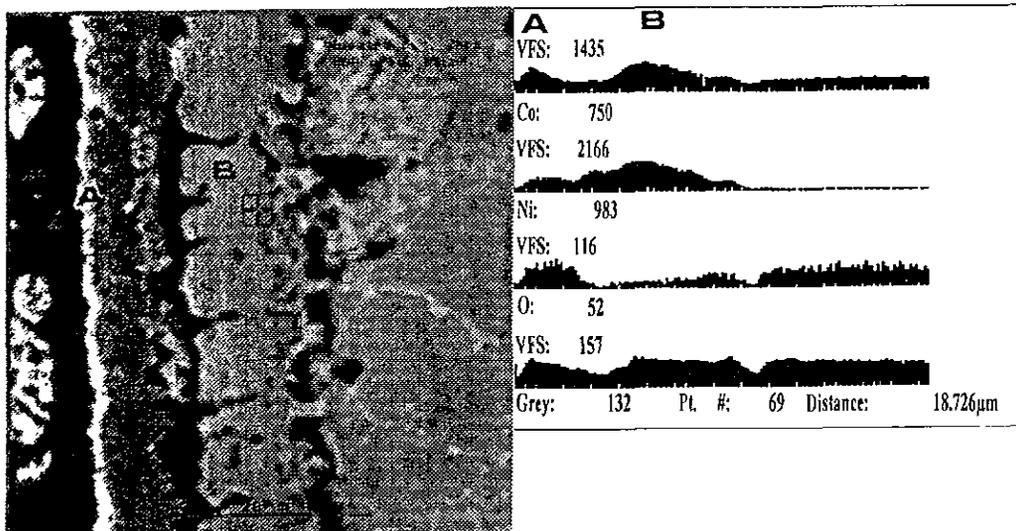


Figura 4.7.- Análisis lineal del acero 9840 recubierto, tratado a 800°C

ACERO M2 SIN RECUBRIMIENTO TEMLADA Y REVENIDA

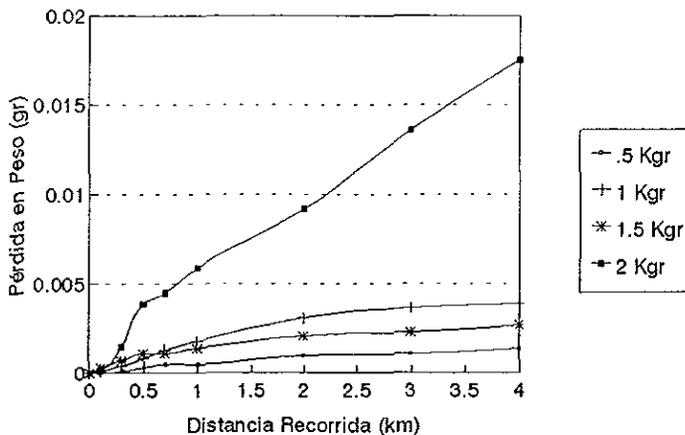


Figura 4.8a.- Perfil de desgaste del acero M2 con tratamiento térmico sin recubrimiento, desgastado con las diferentes cargas.

ACERO M2 SIN RECUBRIMIENTO

LLEGADA

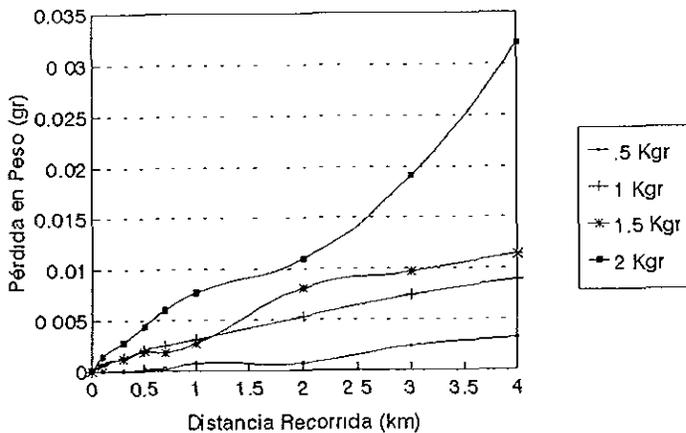


Figura 4.8b.- Perfil de desgaste del acero M2 sin tratamiento térmico y sin recubrimiento, evaluado con las diferentes cargas.

ACERO 9840 SIN RECUBRIMIENTO

TEMPLADA Y REVENIDA

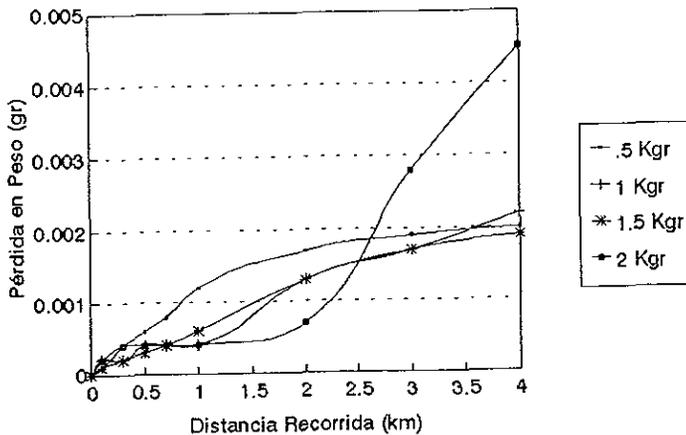


Figura 4.9a.- Perfil de desgaste del acero 9840 con tratamiento térmico sin recubrimiento, desgastado con las diferentes cargas.

ACERO 9840 SIN RECUBRIMIENTO

LLEGADA

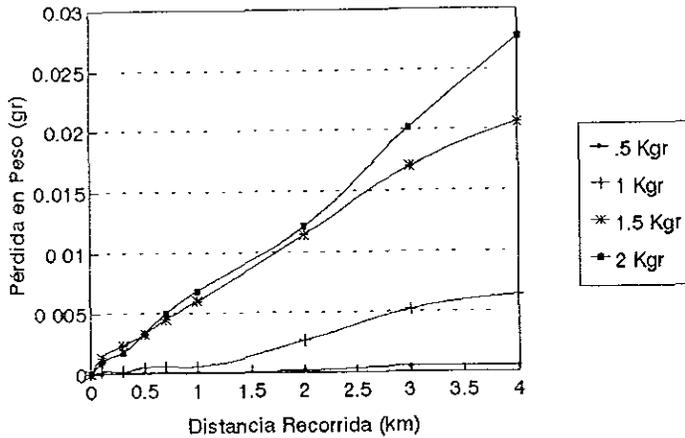


Figura 4.9b.- Perfil de desgaste del acero 9840 sin tratamiento térmico sin recubrimiento, evaluado con las diferentes cargas aplicadas.

ACERO 1045 SIN RECUBRIMIENTO

LLEGADA

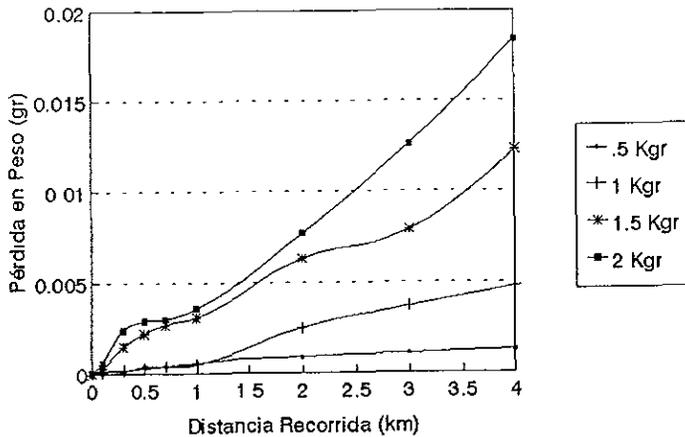


Figura 4.10a.- Perfil de desgaste del acero 1045 sin tratamiento térmico sin recubrimiento, desgastado con las diferentes cargas.

ACERO 1045 SIN RECUBRIMIENTO

TEMPLADA Y REVENIDA

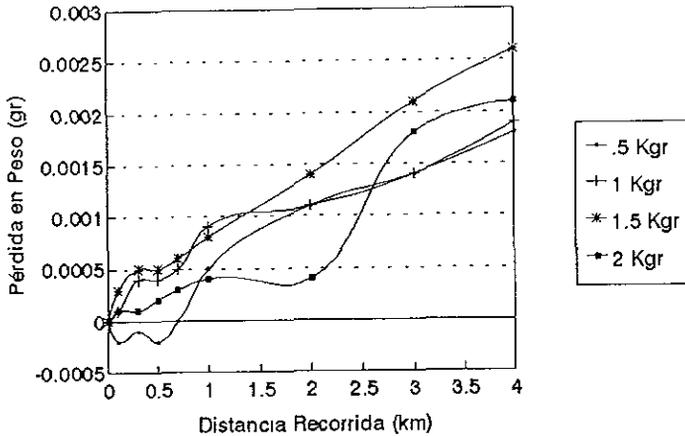
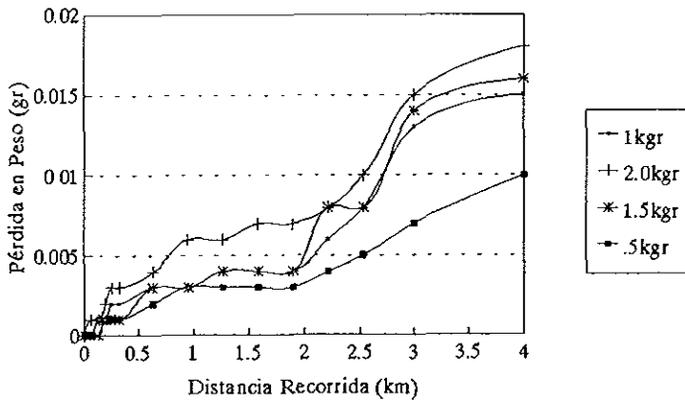


Figura 4.10b.- Perfil de desgaste del acero 1045 con tratamiento térmico sin recubrimiento, evaluado con las diferentes cargas aplicadas.

Acero 1045 tyr

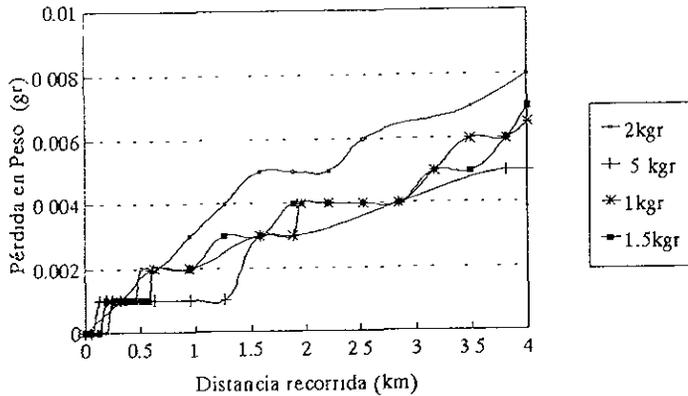
NiCoB



22µm

Figura 4.11.- Perfil de desgaste del acero 1045 templado y revenido, con el electrodeposición a diferentes cargas.

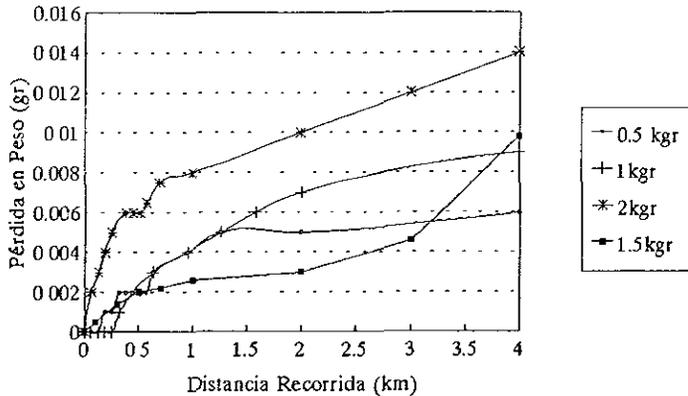
Acero 9840 tyr NiCoB



22 μ m

Figura 4.12.- Perfil de desgaste del acero 9840 templado y revenido, con depósito evaluado con las cuatro diferentes cargas

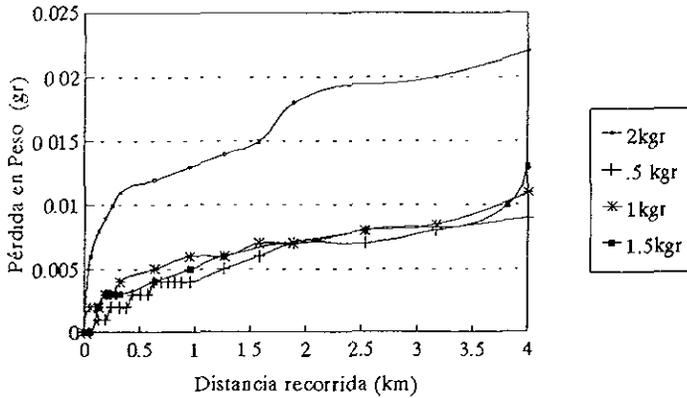
Acero M2 tyr NiCoB



22 μ m

Figura 4.13.- Perfil de desgaste del acero M2 templado y revenido, y recubierto con las diferentes cargas aplicadas.

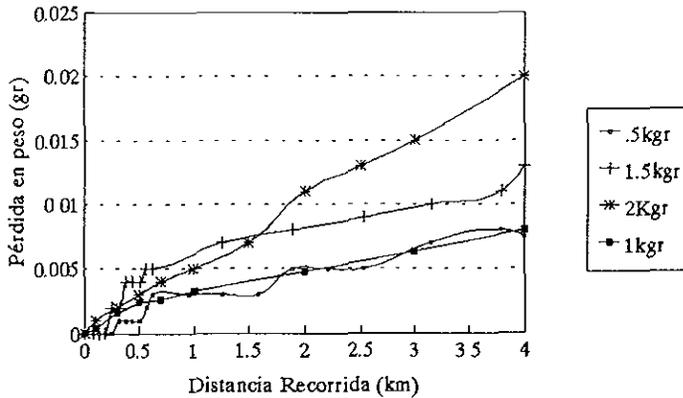
Acero 9840 llegada NiCoB



22 μ m

Figura 4.14.- Perfil de desgaste del acero 9840 sin tratamiento térmico, recubierto, con las diferentes cargas aplicadas

Acero 1045 llegada NiCoB

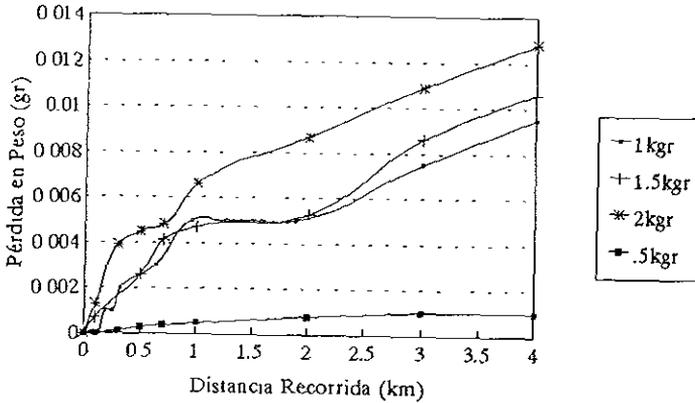


22 μ m

Figura 4.15.- Perfil de desgaste del acero 1045 sin tratamiento térmico recubierto, desgastado con las diferentes cargas.

Acero M2 llegada

NiCoB

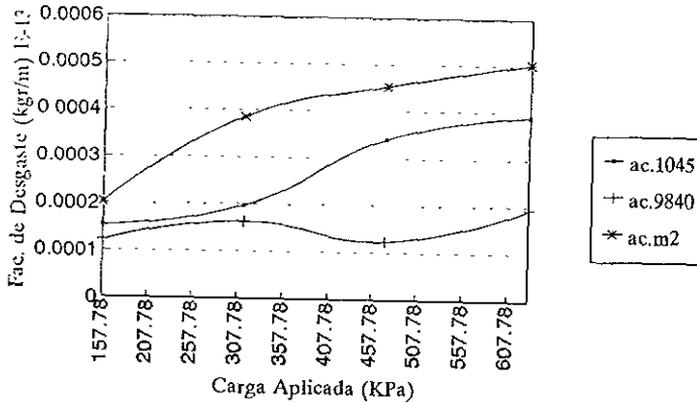


22 μ m

Figura 4.16.- Perfil de desgaste del acero M2 sin tratamiento térmico recubierto, evaluado con las diferentes cargas aplicadas.

Factor de desgaste

aceros recubiertos temple/revenido

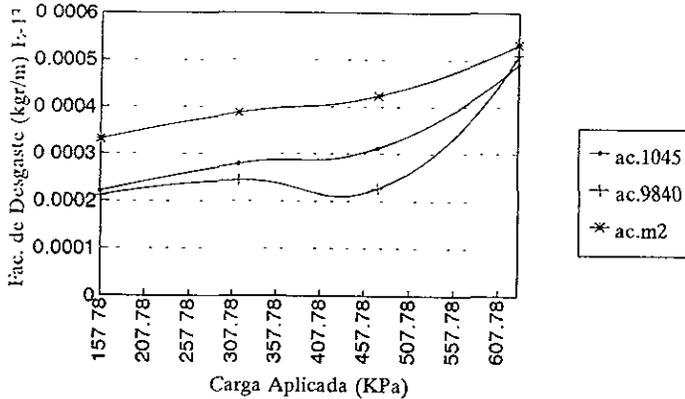


NiCoB

Figura 4.17.- Gráfica del factor de desgaste vs. carga de los aceros recubiertos con el electrodeósito, templados y revenidos.

Factor de desgaste

aceros recubiertos sin t.t.



NiCoB

Figura 4.18.- Gráfica del factor de desgaste vs. carga de los aceros sin tratamiento térmico, recubiertos con el electrodeposición.

Factor de desgaste

aceros llegada

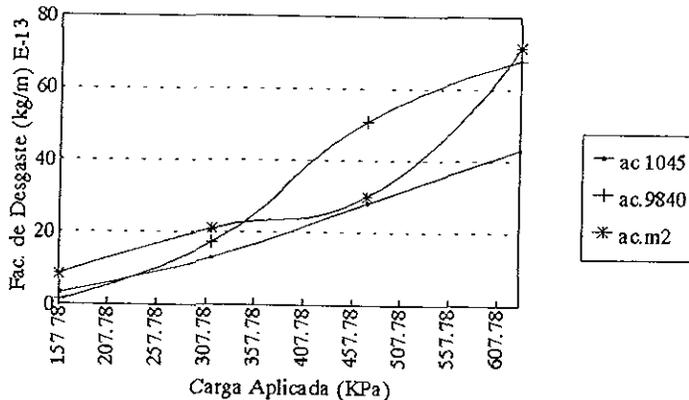
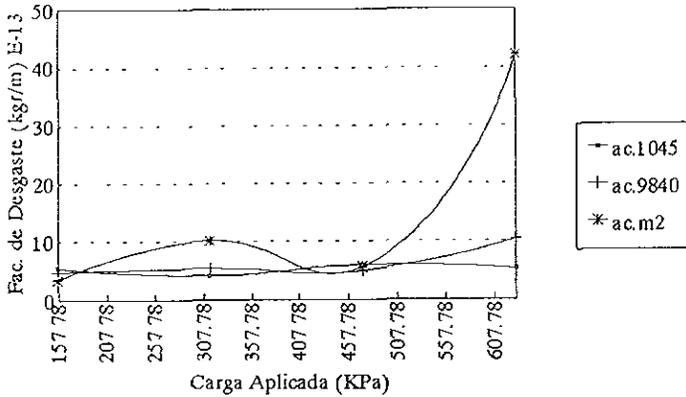


Figura 4.19a.- Curvas del factor de desgaste vs. carga de los aceros sin recubrimiento, y sin tratamiento térmico

Factor de desgaste

aceros llegada



temple y revenido

Figura 4.19b.- Gráficas del factor de desgaste vs. carga de los aceros con tratamiento térmico, sin electrodeposición.



Figura 4.20a.- Micrografía de la superficie del acero 9840 recubierto, desgastado sobre una barra de acero 4140 t y r. con 0.5kgf.



Figura 4.20b.- Micrografía de un acero M2 recubierto, desgastado con una carga de 1kgr.



Figura 4.21a.- Micrografía de un acero 9840 recubierto, desgastado con una carga de 2kgr.



Figura 4 21b - Micrografia de un acero 1045 tyr recubierto, desgastado con una carga de 2kgr.

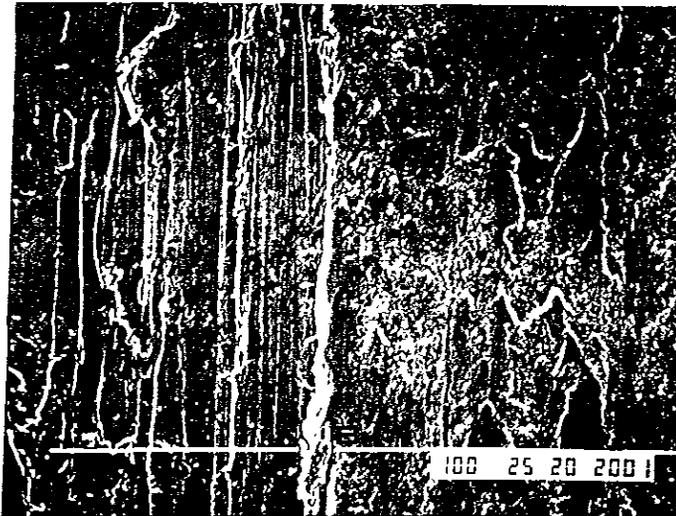


Figura 4 22a.- Micrografia de la superficie del acero 1045 recubierto, desgastado sobre una barra de acero 4140 t y r., con una carga de 1kgr.



Figura 4.22b - Micrografia de un acero M2 tyr recubierto, desgastado con una carga de 1.5 kgr.

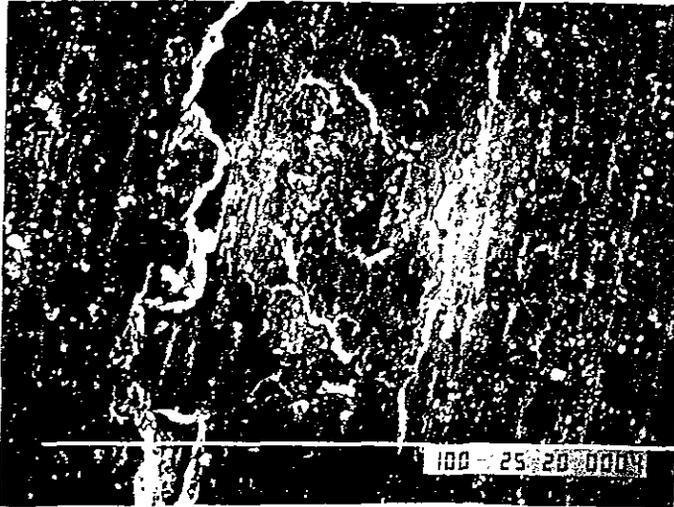


Figura 4 23a.- Micrografia de un acero M2 recubierto, desgastado con una carga de 2 kgr



Figura 4 23b - Micrografia de un acero 9840 recubierto, desgastado con una carga de 0.5 kgr.

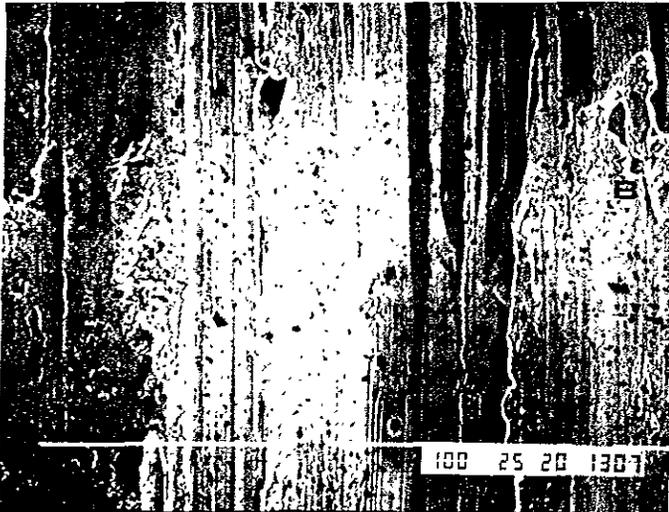


Figura 4 24a.- Micrografia de la superficie acero 1045 recubierto, desgastado sobre una barra de acero 4140 t y r., con una carga de 0.5kgr.



Figura 4.24b.- Micrografia de un acero 9840 recubierto, desgastado con una carga de 1 0 kgr.

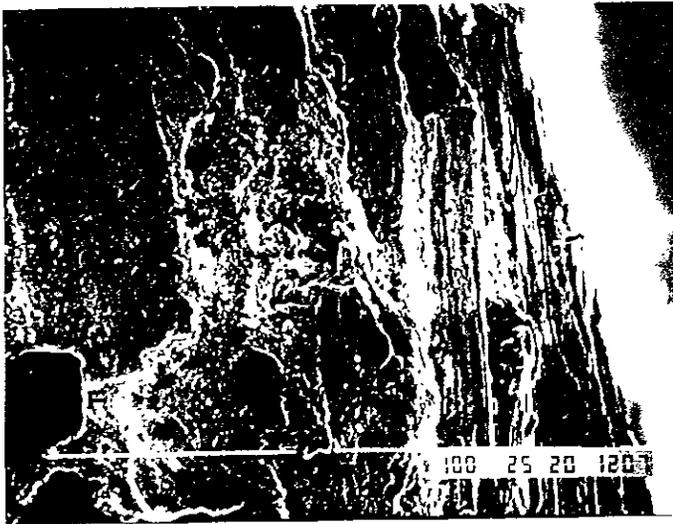


Figura 4.24c.- Micrografia de un acero M2 recubierto, desgastado con una carga de 1.0 kgr

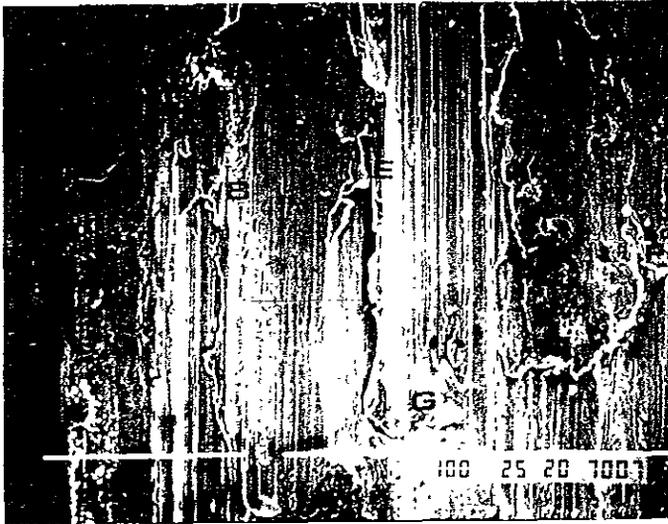


Figura 4.25a.- Micrografía de un acero 9840 tratado térmicamente recubierto, desgastado con 1.5 kgr.

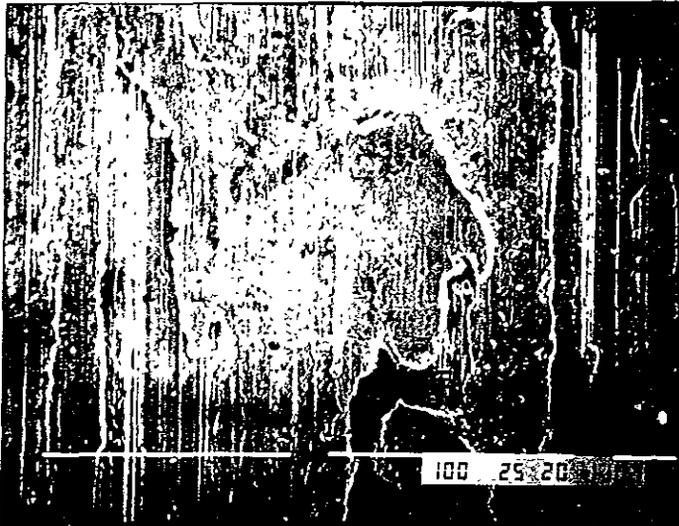


Figura 4.25b.- Micrografía de un acero M2 recubierto, desgastado con una carga de 2kgr.

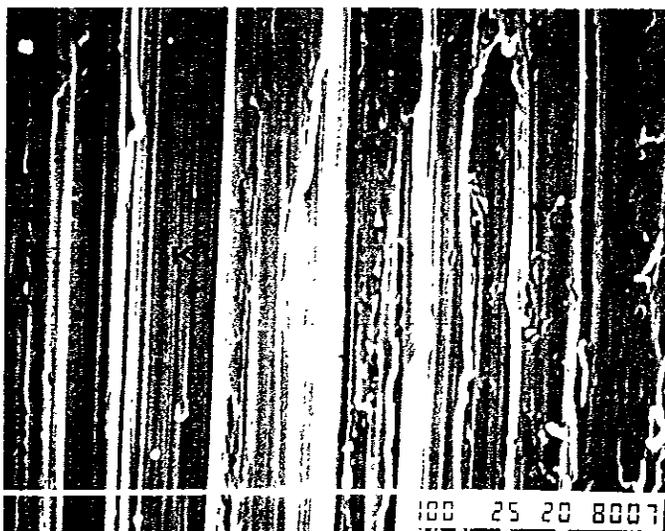


Figura 4.25c.- Micrografía de un acero 1045 recubierto, desgastado con una carga de 1.0 kgr.



Figura 4.26.- Morfología de los polvos obtenidos en el proceso de desgaste a 100X.



Figura 4 27.- Morfología de las partículas desprendidas de un acero M2 templado y revenido a 460X.

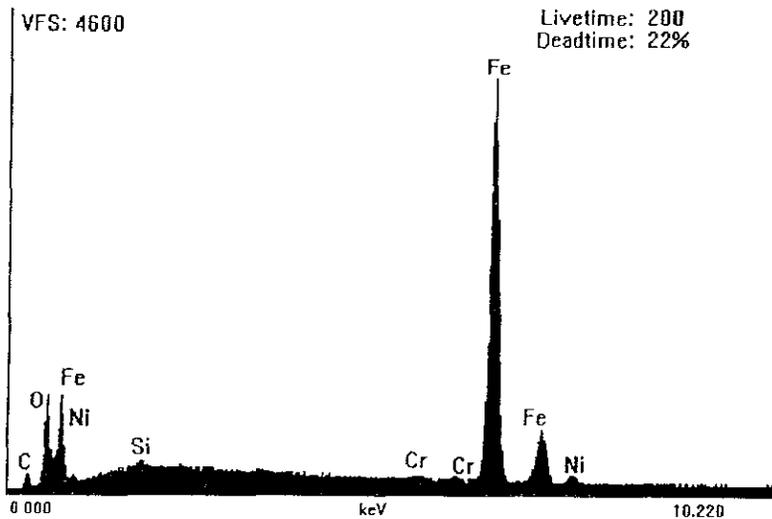


Figura 4 28a.- Microanálisis de los polvos recolectados en el ensayo de desgaste en el MEB, presentando principalmente la presencia de oxígeno.

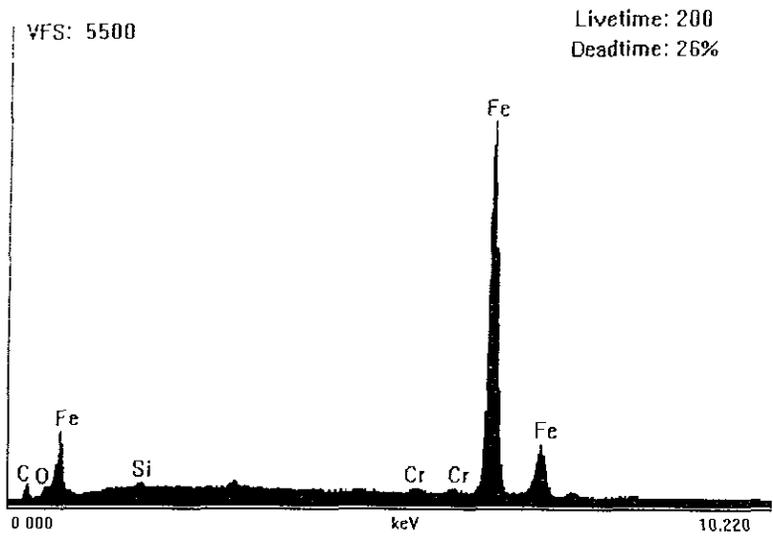


Figura 4 28b.- Microanálisis de los polvos recolectados en el ensayo de desgaste en el MEB, mostrando la ausencia casi total de oxígeno.

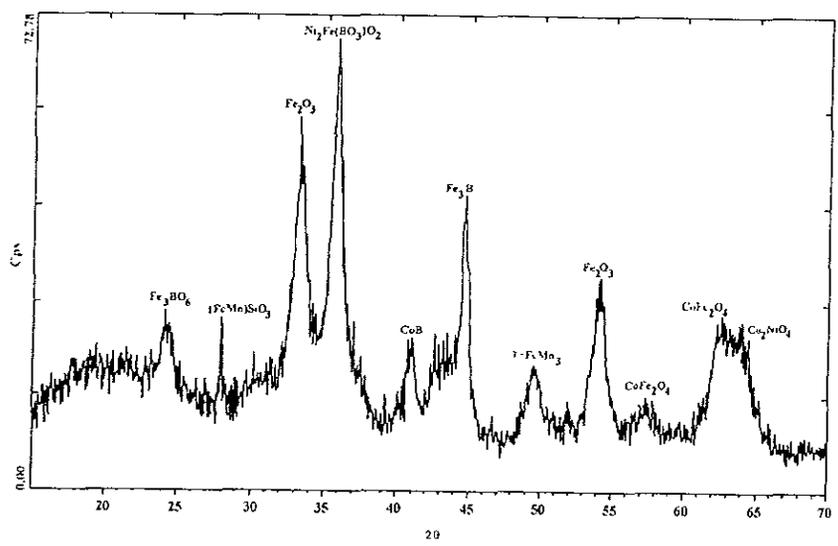


Figura 4.29.- Patrón de difracción de rayos X obtenido de los polvos recolectados en el proceso de desgaste.

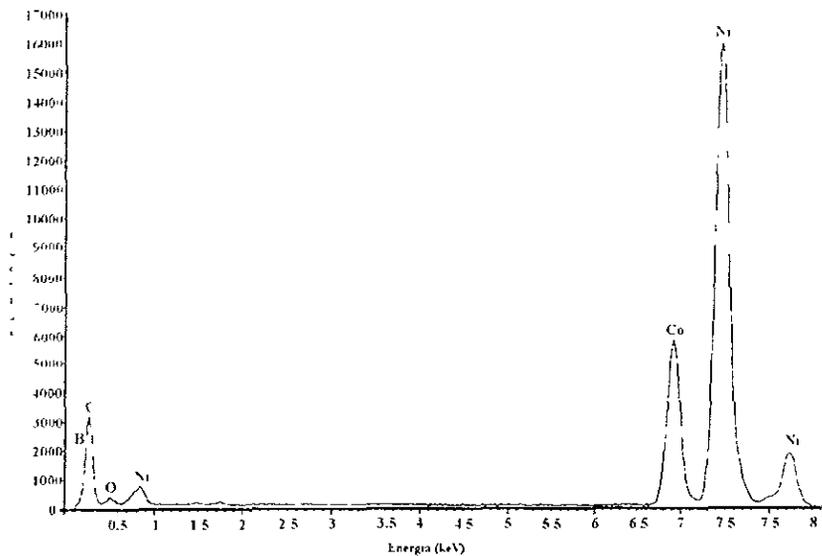


Figura 4 30 - Microanálisis de la muestra recocida a 400°C realizado en TEM.

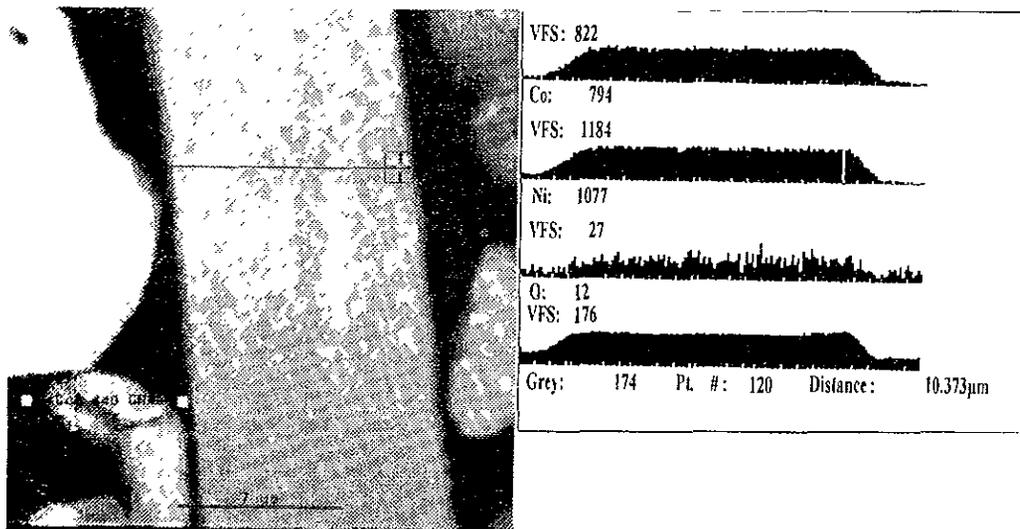


Figura 4.31.- Análisis en línea de la interfase de la muestra recocida a 400°C

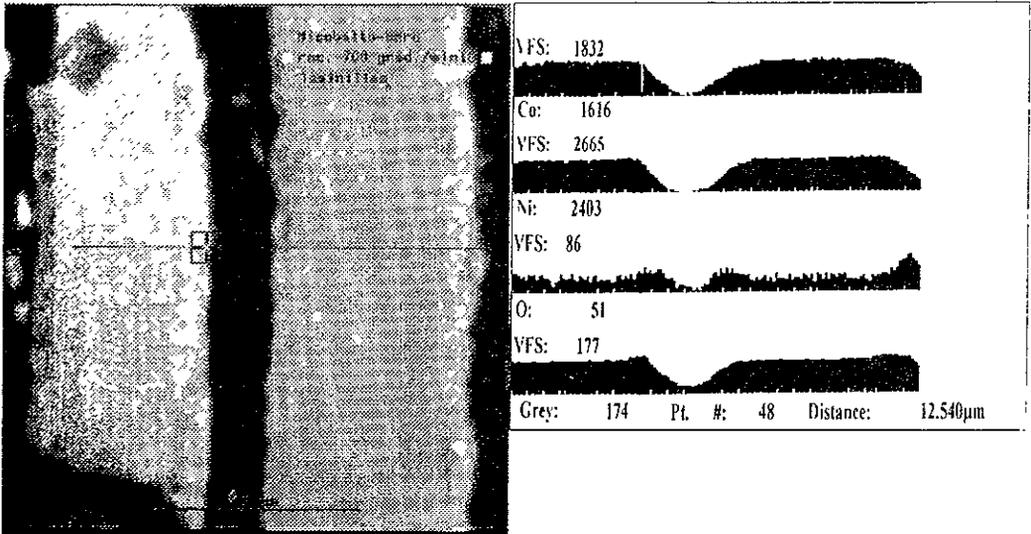


Figura 4.32a.- Análisis en línea de la muestra recocida a 700°C.

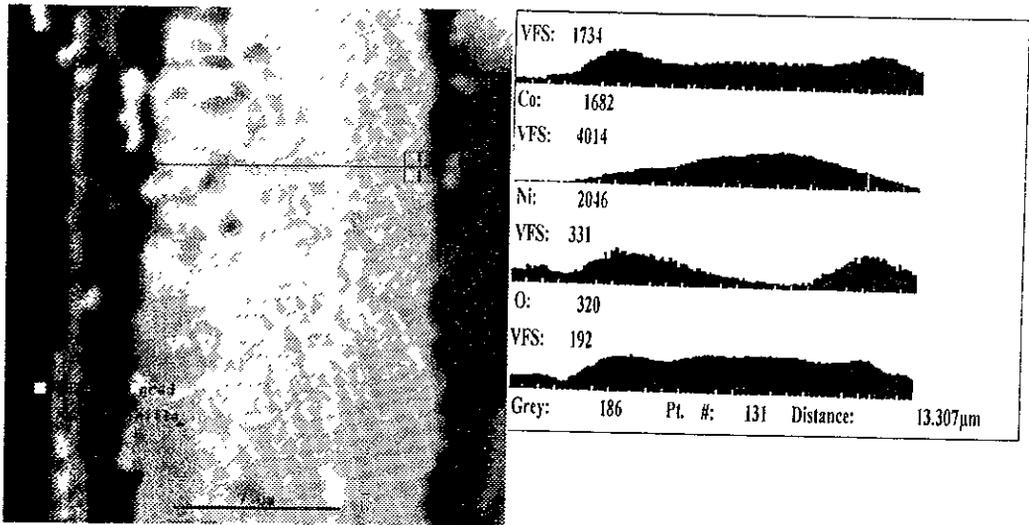


Figura 4.32b.- Análisis en línea de la muestra tratada a 900°C

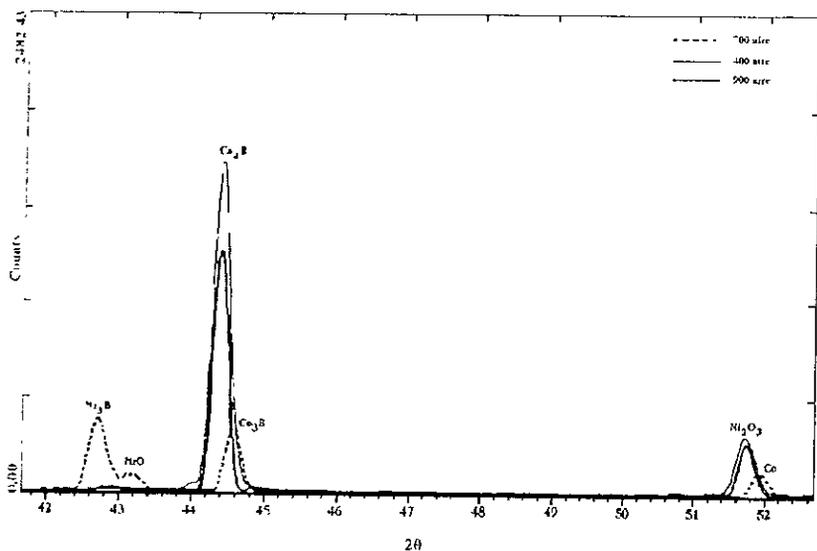


Figura 4.33a.- Espectro de difracción de rayos X, de las laminillas de NiCoB normalizadas a 400,700 y 900°C

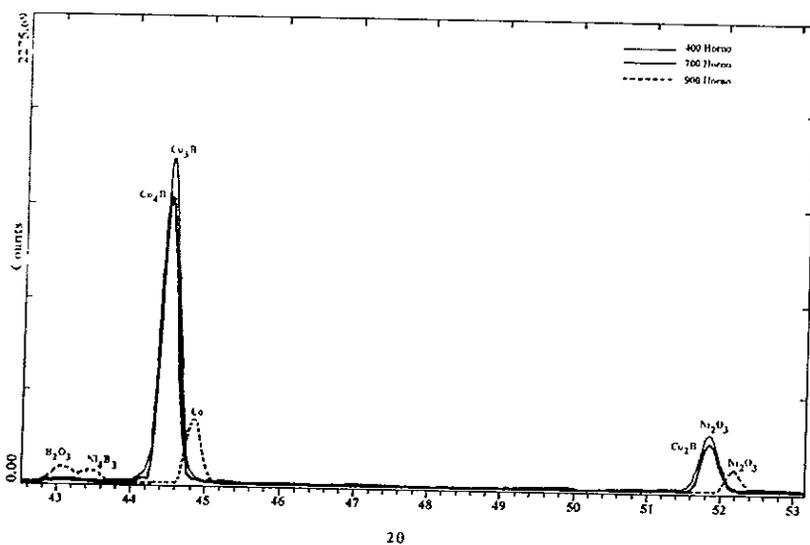


Figura 4.33b.- Patrón de difracción de rayos X obtenido de las laminillas de NiCoB recocidas a 400,700 y 900°C.

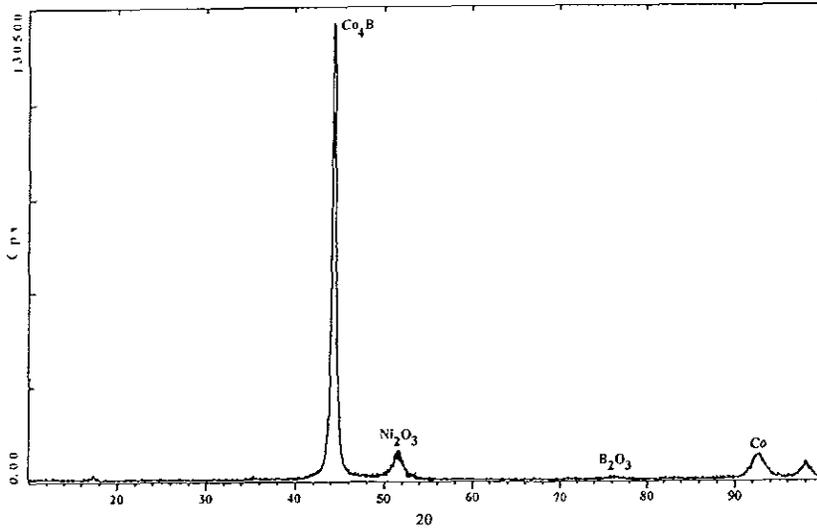


Figura 4.34.- Patrón de difracción de rayos X obtenido de la laminilla de NiCoB sin tratamiento térmico.

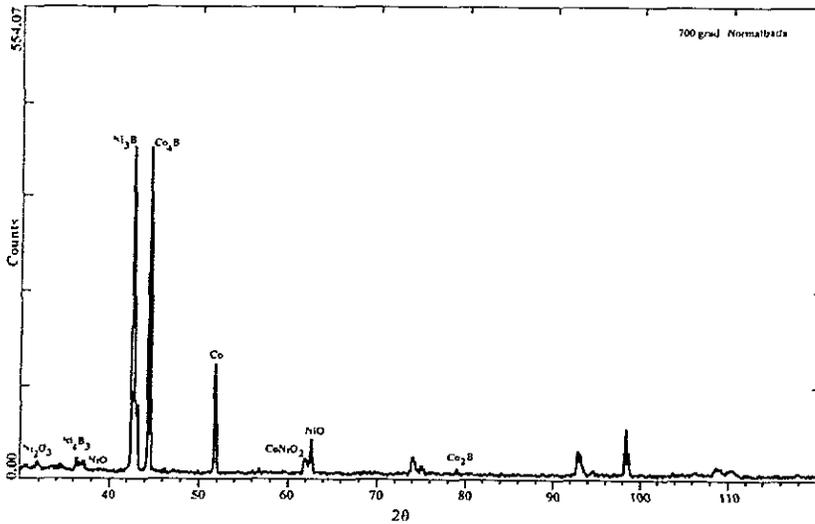


Figura 4.35.- Patrón de difracción de rayos X obtenido de las laminillas tratadas a 700°C, con diferente barrido.

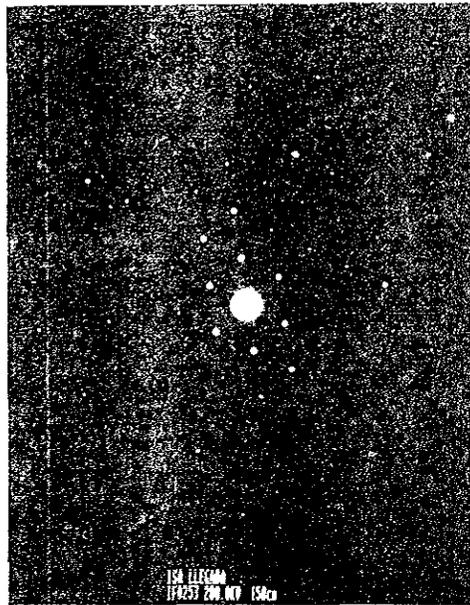
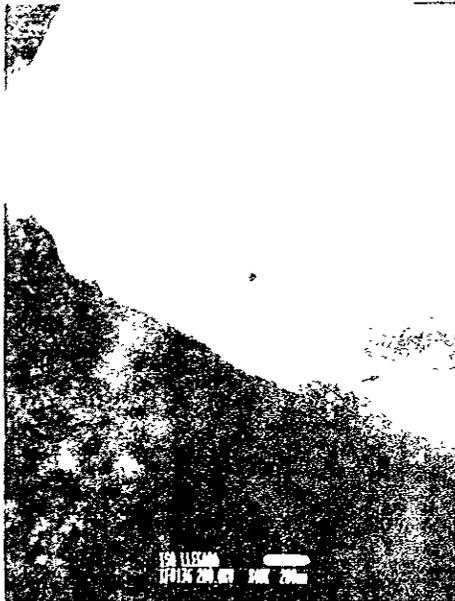


Figura 4.36 - Imagen en campo claro y patrón de difracción de la muestra sin tratamiento térmico



Figura 4.37 - Imagen en campo claro y patrón de difracción de la muestra tratada a 500°C

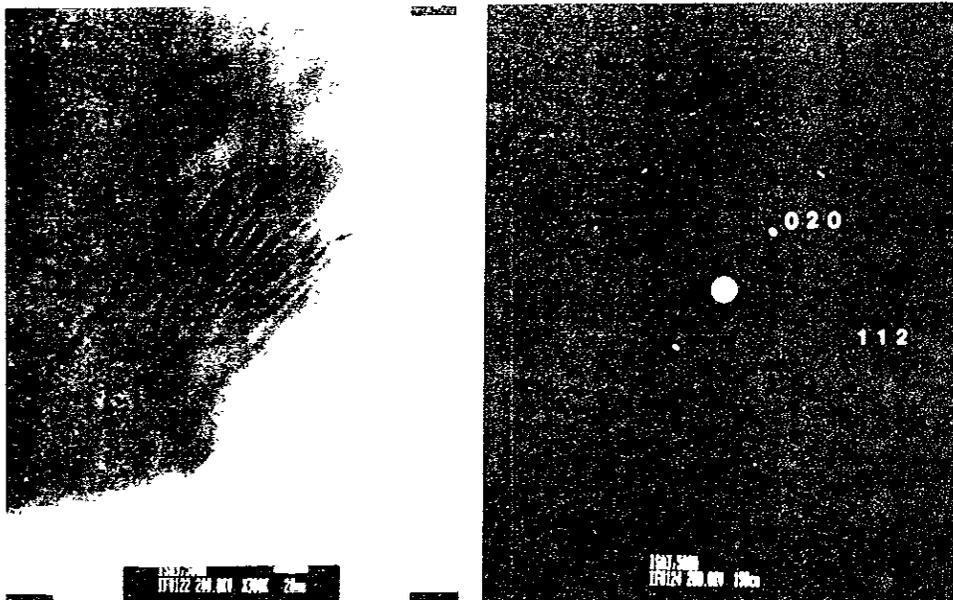


Figura 4-38 - Imagen en campo claro y patrón de difracción de la muestra tratada a 500°C mostrando estructura de "Moiré".

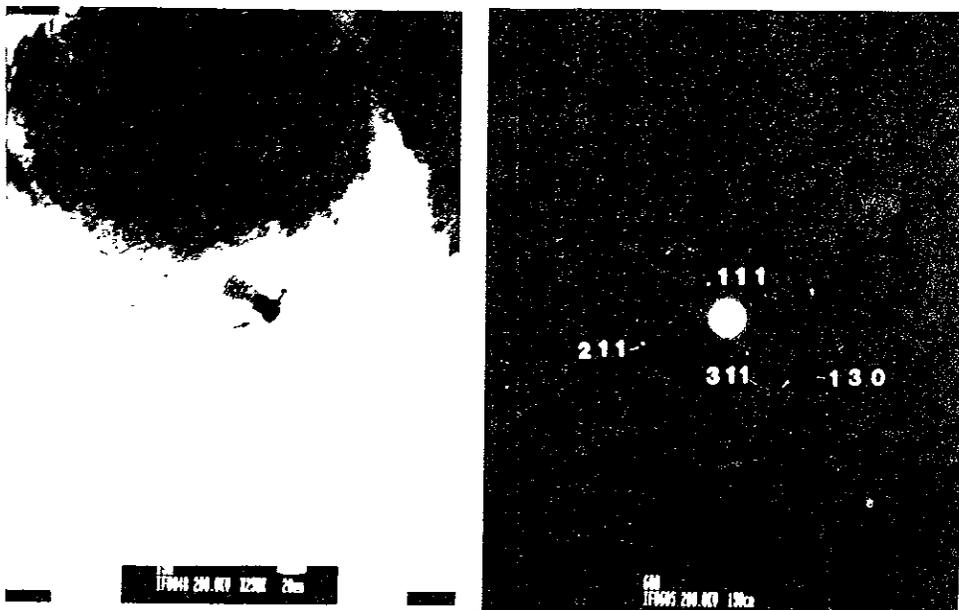


Figura 4-39 - Imagen en campo claro y patrón de difracción de la muestra tratada a 600°C

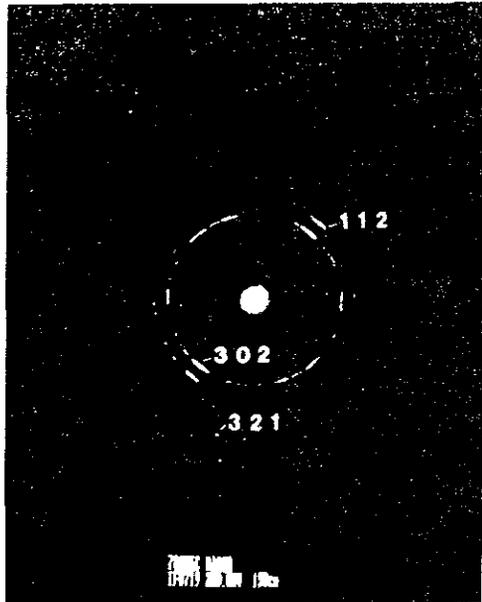
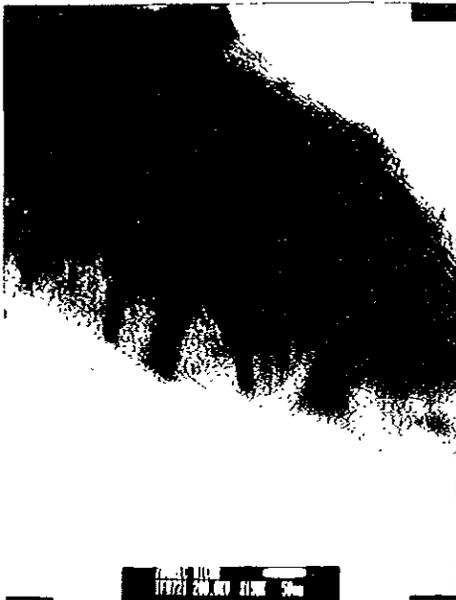


Figura 4.40.- Imágenes en campo claro mostrando estructura celular y patrón de difracción de la muestra tratada a 700°C.

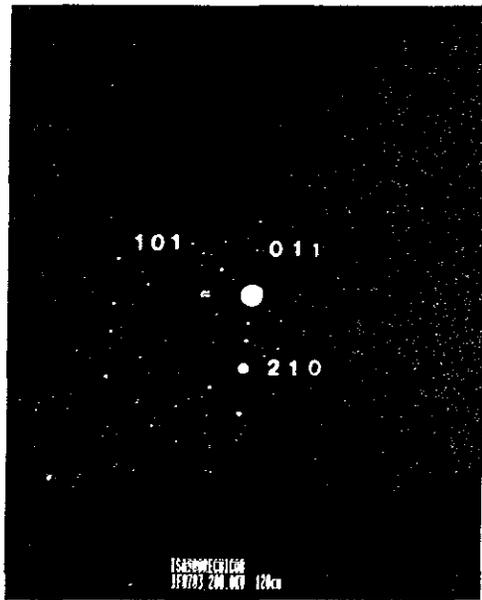
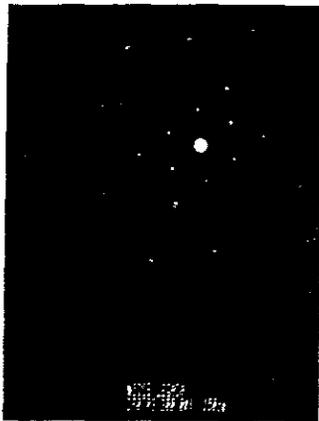
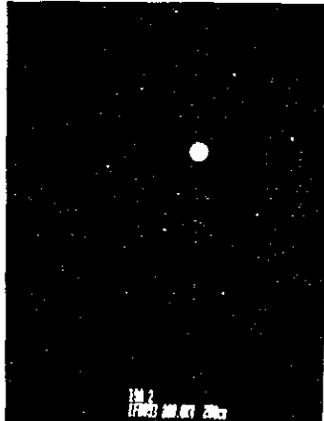


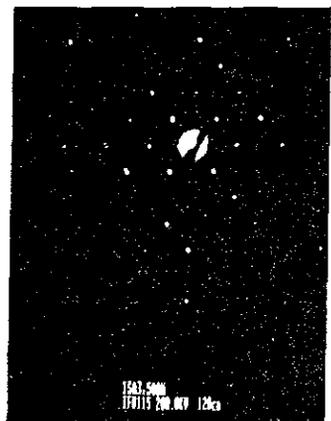
Figura 4.41.- Imagen en campo claro y patrón de difracción de la muestra tratada a 900°C.



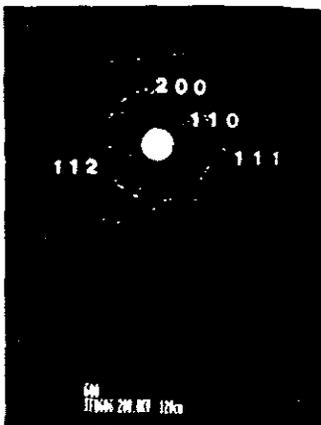
Llegada



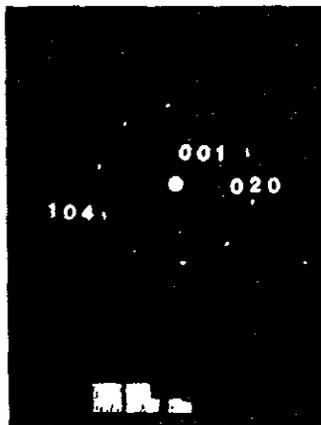
400°C



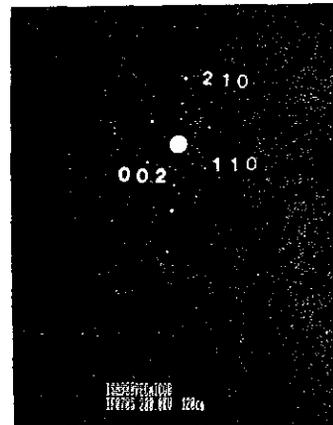
500°C



600°C



700°C



900°C

Figura 4.42.- Secuencia de transformación de estructura de patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente de NiCoB.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1.- La aleación electrolítica NiCoB, en general depositada sobre todos los sustratos, presentó una buena resistencia al desgaste. Esta característica en particular se observó principalmente durante la etapa de desgaste inicial.

2 - Del análisis de SEM y de las curvas de el proceso de desgaste se obtiene que a cargas bajas, el mecanismo operante es totalmente de tipo oxidativo-adhesivo. Para cargas superiores a 1kgf, el mecanismo que aparece es de carácter abrasivo.

3.- Como se desprende de estudio de SEM, diversas morfologías fueron encontradas en las superficies desgastadas, así como de partículas desprendidas. Cuando el desgaste es de tipo oxidativo, la principal morfología relacionada fué una delaminación del tipo granular. Cuando el desgaste es de tipo abrasivo la morfología observada es una superficie surcada con la aparición de canales y partículas con gran deformación plástica, éstas principalmente provenientes de los sustratos durante el mecanismo de transferencia de material en la interfase.

4 - A temperaturas por arriba de los 700°C la microdureza en el electrodeposición de ésta aleación se eleva como resultado de la precipitación de una segunda fase de Co_3B . La aparición del compuesto de Ni_2O_3 detectado por rayos X en la mayoría de las muestras indica que este óxido presente es el causante de la reducción de la resistencia al desgaste del electrodeposición, el cuál se forma en la interfase de contacto durante el proceso.

5 - Se comprobó a partir de los análisis de microsonda (SEM), que no existe una difusión de los elementos de la aleación hacia el sustrato, en el estado de llegada. Sin embargo cuando el electrodeposición es sometido a altas temperaturas (>700°C), surge la formación de poros en las zonas expuestas, debido a la reacción de los elementos de aleación y la atmósfera presente.

6.- Los análisis por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), indican que el cambio en la estructura cristalina en el depósito, es resultado del efecto de la temperatura, al pasar de microcristalina, a policristalina alrededor de los 550°C, para posteriormente a los 700°C volver a microcristalina, lo cuál es resultado principalmente de la presencia del B en el electrodeposición.

7.- A partir de los resultados obtenidos se concluye que la aleación electrolítica de NiCoB, es recomendable su aplicación en partes que esten sujetas a una carga inferior a 300kPa y expuestas a temperaturas inferiores a 500°C.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Hansen, Tribology: Economic Importance and BMFT sponsorship, metallurgical aspects of Wear, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberusel, 1981y 1990.
- 2.- E. Rabinowicz, Tribology IV, 1990, MIT, Cambridge, MA, USA
- 3.- P.H. Morton "Surface Engineering and Heat Treatment", pp.21-22, 1991.
- 4.- J.E. Restall "Coatings for Protection High-T, Components.", R.A.E. Tech. P1137, pp.27, 1988.
- 5.- F.J. Honey. et. al. J. Vac. Sci. and Tech. A, Vol. 4, pp.2593, 1986.
- 6.- M.F. Ashby and D.R.H. Jones, Engineering Materials 1 and 2, Pergamon, Press Oxford 1980, 1986
- 7.- E.A. Almond, Vacuum 34, 835, 1954.
- 8.- H. Holleck, J. Vac. Sci. Tech. A4, 2661, 1986.
- 9.- J.E. Sundaren and H.T.G. Hertzell, J. Vac. Sci. Tech. A4, 2259, 1986.
- 10.- M. Ruhle, J. Vac. Sci. Tech. A3, 749, 1985.
- 11.- B.M. Kramer and P.K. Yudd, J. Vac. Sci. Tech. A3, 2439, 1985.
- 12.- D. Holleck and H. Schultz, Thin Solid Films 153, 11, 1987.
- 13.- C.A. Brookes, Science of Hard Materials, Plenum Press, New York, 1983.
- 14.- CH. Wick, "Coatings Improve tool life increase Productivity", pp.26-31, 1986.
- 15.- J.L. Dossett, Metals Handbook, vol 4, pp.222.
- 16.- S. Mrowec and .Werber, "Gas Corrosion of Metals", WTISTT 76-54038, pp.136
- 17.- R.C. Tucker, Metals Handbook, Vol 11, pp.241, 9th Ed. ASM. 1986.
- 18.- S. Steara, Thin Solid Films, 119, 195, 1984.
- 19.- G. Jonner and K.K. Schwetzer, Thin Solid Films, 119, 301, 1984.
- 20.- Kalmus, H.T. Harper C.H. y Savel I, W.L. Trans. Am. Electrochem. Soc; Vol. 27 pp. 1-5.
- 21.- Soderberg, G. Pinner, W. L. y Baker, E.M. Trans. Electrochem. Soc. Vol. 80, pp.579.
- 22.- Fink, L. G. y Lah, K.H., Trans. Am. Electrochem. Soc. Vol. 58, pp. 373.
- 23.- O. Vingsbo, Wear and Wears Mechanism., The Ame. Soc. of Mechanics Eng. Wear of Materials, 1979.
- 24.- Eadara. R. y Hoge J. Materials Wear Resistance Cuantification, AFS. Transaction 1986.
- 25.- F. P. Bowden and D. Tabor, Friction and Introduction to Tribology., Robert Krieger Publishing, 1982.
- 26.- E. Rabinawicz; Mc Graw Hill Concise, Encyclopedia of Science and Technology, 1984.
- 27.- N.P. Suh., Tribophysics., Prentice Hall. 1986.
- 28.- I.V. Kragelski and N. Mikhin. Handbook of Friction Units of Machines, A.S.M.E. 1988.
- 29.- R.D. Arnell, P.B. Davies, S. Halling and T.L. Whomes., Tribology Principles and Aplications. Springer, Verlag, 1991, pp.1-66.

- 30 - F P. Bowden and. D.Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford University Press. part.I 1954.
- 31.- B. Avitzur *Metallforming Inc. Metals Handbook Friction and Wear*, pp. 59-63.
- 32.- A.D. Sarkar, *Wear of Metals*. Pergamon Press Oxford, 1976.
- 33.- J.S. Afr.Inst. Min.Metall, Vol,86 No.1, Jan. 1986 pp.1-13.
- 34.- J.F. Archard, *Contact and Rubbing Flat Surfaces*, J.Appl.Phys 1953 Vol. 24 pp. 981.
- 35.- Bellman Jr,R., Levy A. *Wear of Materials*, Conference, 1981, Sn. Fco. Calif.
- 36.- Bharat, Bhusan, B.K. Gupta, *Handbook of Tribology* Mcgraw Hill, 1991.
- 37.- Karl-Heinz, Zum Ghar, *Friction and Wear of Materials*,1987.
- 38.- Budinski. K. G., "Wear Characteristic of Industrial Platings" *Selection and Use of Wear Test for Coatings*, ASTM769 R.G. Bayer 1982. pp. 118-133.
- 39.- *Catalog of Friction and Wear Test Devices*. American Society of Lubrication Engineers, New York, 1975.
- 40.- Roshan D.D. *Wear*, Vol. 30,1974, pp. 93-103.
- 41.- Spencer , C. F. *Metal Finishing*, Jan. 1975 pp.38-49.
- 42.- Weightman, R.F. and Pearlstein,F., *Metal Finishing*, Sep. 1974, pp. 53-55.
- 43.- Nike, W.G., Powell, R.F., and Rudston, S.G., "Wear Phenomena of Chromium Plate Rings as Reveled by Radioactive Tracer.", *Technical Report 690773*. SAE, New York, 1969.
- 44.- "Technical Bulletin D.C. 727 " *Electrocoatings Corporation Moranga California*.
- 45.- R.F. Bunshah. "Selection and use of *Wear Test for Coatings*". Paper, pp.3-7.
- 46.- D.T. Gawne and U. Ma., *Friction and Wear of Chromium and Nickel Coatings*. Vol 129. 1989 pp.123.
- 47.- N. Feldstein, *Composite Electroless Plating., Fundamentals and Applications.*, G.O. Mallory and J.B. Haydu. *American Electroplaters and Surfaces Finishers Society* 1990 pp. 269-288.
- 48.- M. Takaya. M. Matsunga "Hardness of Deposits from Trivalent Chromium Sulfate/Potassium".*Plat. Surf. Finish*. Vol. 74 No.6, pp.90.
- 49.- J. Zahavi and H. Kerber. *Properties of Electrodeposited Composite Coatings*. *Plat Surf. Finish*. Vol. 69 No. 1 pp.76, 1987.
- 50.- R. Weil and K. Parker. Chapter 4. "Properties of Electroless Nickel Platings". pp.111-138, 1990.
- 51.- K.Parker.*Hardness and Wear Resistance Test of Electroless Nickel Electrodeposits*. *Plat Surf. Finish*. Vol. 6 No. 9, pp.54, 1974.
- 52.- R. and D.M. Prestner *Manchester Materials Science Centre*. Paper. "The Importance of the Substrate in Surface Engineering" pp.134-143.
- 53.- L.X. Caballero, "Nickel-Cobalt-Boron-Alloy deposited on a substrate", U.S Patent. May 25, 1993.
- 54.- K.Parker, *Electroless Plating:Fundamentals and Aplications*,*American Electroplaters and Surface Finishers Soc.*,1990,p.120.
- 55.- G.O.Mallory and J. B. Haydu,Ed.,*American Electroplaters and Surface Finishers Soc*. 1990, p.269-288.
- 56.- James H. Swisher. *Structure and Properties of Electrodeposits Cr-C and Cr-P-C Alloys*, p.1-16

- 57.- A. Atkinson, Rev Mod Phys. 57 1985, p.437].
- 58 - R. Hales and A.C Hill,Corros.Sci. 12 1972, pp.843.
- 59 - A. Atkinson and D.W. Smart, J. Electrochem. Soc. 11, 1988, p.2886
- 60.- N.Zhang,R.J.Bishop. Microscopy of Oxidation. paper 38, 1991.p.318
- 61.- S. Leistikow,I. Wolf and H.J.Grabke, Werkst. and Korros.38, 1987, p. 556
- 62.- P. Heilman, J.Don, T.C.Sun, D. A. Rigney and W.A.Glarsen,Sliding Wear and Transfer, Proc. Int. Conf. on Wear of Mats., Restan, VA, 1983, ASME,N.York. pp.414-425.
- 63.- T.F.J. Quinn, Oxidational Wear, Metals Handbook vol.18 pp.282.
- 64.- Kawamoto M. Wear,58,59 1980.
- 65.- P.O.Castillo,"Eval. Desg.Aleac. ZINALCO".,Tesis.
- 66.- A.R. Lando Down and Price,Materials to Resist Wear,pp.26,1976.
- 67.- N.P Shu, Wear 25, pp.111,1973.
- 68.- A.G. Guy,"Elements of Physical Metallurgy",Adison-Wesley,1967.
- 69.- C.S. Rameshi, S.K. Seshadri,Indian Journal of Technology, vol 29,"A survey Aspects of Wear of Metals",pp.179-183,1991
- 70.- J.Clarke and A.D.Sarkar, Wear 69, pp.1-23, 1981.
- 71.- J.H.Dumbleton and J.A.Dunthett.,Wear 42, pp.305-332,1979.
- 72.- S.W.G.Earles and M.G.Hayles.,Wear 20,pp.51-57,1972.
- 73.- E.D.Doyle and D.M.Jurley; Wear 51, pp.269-278, 1978.
- 74.- Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, 1,2, JCPDS,1978.
- 75.- N.C. Welsch, J.Ins.Met. 85., 129,1956.
- 76 - D.W Pashley and M.J.Stowell, Phil. Mag. 8,1605,1963.
- 77.- A. Kelly and R.B.Nicholson, Org.Mat.Sc., 10,49,1963.
- 78.- R. Gevers, Pil.Mag. 7, 1681., 1962.
- 79.- M.A.Hirsch, A. Howie, R.B.Nicholson, "Electron Microscopy of Thin Crystals" pp.276-291, New York, 1991.
- 80.- P.Crook, Haynes International, Metals Handbook. vol 18. pp.758.

Apendice A - Velocidad de corrosión, (mpy) obtenidas en diferentes aceros inox. y distintos recubrimientos electrolíticos, comparados con la aleación NiCoB.

Metal	H ₂ SO ₄ pH 1 y 3	HCl pH 1 y 3	KOH 28%	Jugo Naranja
Inox 304	>50 mpy	>50 mpy	<20 mpy	4.33 mpy
Inox 316	< 2 mpy	>50 mpy	<20 mpy	4.33 mpy
NiCrFe	<20 mpy	>50 mpy	<20 mpy	-----
Ni	<20 mpy	>50 mpy	<2 mpy	-----
Pt	-----	-----	<2 mpy	-----
NiCoB (grav)	0.00378 0.0018	0.0255 0.0073	0.000468 -----	0.00356 -----
NiCoB (elect)	3.07 mpy 2.47 mpy	1.010 mpy 0.894 mpy	0.83 mpy -----	0.232mpy -----

Nota:

grav.= ensayos de gravimetría, elect.= ensayos electroquímicos.

ref. - Estudio del Comportamiento frente a la corrosión de la aleación NiCoB, Dpto. Metalurgia Fac. Química UNAM, 1992., y Corrosión Data Survey (NACE), 1992.

Velocidades de corrosión determinadas por pérdida en peso y mediciones electrolíticas en diferentes soluciones en la aleación electrolítica de NiCoB.

solución	Pérdida en Peso Corr.Rate. (mpy)	Electro.Meth.Corr.Rate (mpy)
HCl. 0.1M, pH=1	0.0255	4.28
H ₂ SO ₄ , 0.1M, pH=1	0.00378	3.97
KOH, 28%	0.000468	0.375

ref. Estudio del Comportamiento frente a la corrosión de la aleación NiCoB, Dpto. Metalurgia Fac. Química UNAM, 1992.

Apendice B - Pruebas Mecánicas NiCoB.

Las Pruebas se realizaron aplicando las Normas ASTM A-370 y ASTM E-8-89 sobre un acero cold-rolled recubierto con depósito de NiCoB y sin depósito obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla siguiente:.

Resultado Final	Nominal
Resistencia a la Tracción min. psi (Mpa)	142,883(985)
Resistencia a la Cedencia(0.2%Offset) psi(Mpa)	115,631(797)
Tensión en el punto de Ruptura psi. (Mpa)	115,401(796)
% de Elongación en 2 in. min.	15.67
Deformación (in/in) E+4.	1567
Dureza (HRC)	34.08
% Reducción de Area min.	N/A

ref.- Estudio de las propiedades mecánicas de un acero cold-rolled recubierto con una aleación de NiCoB., Dpto. Metalurgia Fac. Química, UNAM. 1996.

Apendice C.- Patrones de difracción de muestras cuyas fases no fueron identificadas. Las fichas consultadas son: 11-617,31-207,11-618,25-576,6-567,19-834,24-788,25-241,39-1107,3-959,26-1284,22-1183,1-1145,25-102,31-206,12-377,6-297,31-210,41-624,6-634,15-806,5-727,1-1145,36-1008,12-443,2-1074,40-1191,10-188,2-770,9-402,20-781,22-745,12-416,12-417,12-481,4-835,2-1074.

Lista de tablas de valores de distancias interplanares calculadas haciendo uso del factor de corrección obtenido de la calibración del aparato utilizando rejilla de Al.

IFO113 500°C con imagen Lcamara=120cm.	
r medido [cm]	d inter.calc.calibrada [Å]
0.6	4.564
0.645	4.24
0.79	3.466
0.975	2.80
1.25	2.19
1.27	2.156
1.31	2.09
1.45	1.88
1.49	1.83
1.545	1.772
1.56	1.755
1.925	1.422

IFO708 llegada sin imagen Lcamara=150cm.	
r medido [cm]	d inter.calc.calibrada [Å]
0.66	4.79
0.675	4.68
0.685	4.6213
1.15	2.75
1.18	2.682
1.315	2.40
1.34	2.36
1.39	2.277
1.55	2.04
1.81	1.748
2.375	1.332

IFO253 llegada con imagen Lcamara=150cm	
r medido [cm]	d inter.calc.calibrada [Å]
0.70	4.52
0.71	4.45
0.77	4.11
1.175	2.69
1.3	2.43
1.395	2.269
1.425	2.221
1.56	2.02
1.80	1.75
2.36	1.34

IFO053 400°C sin imagen Lcamara=200cm.	
r medido [cm]	d inter.calc.calibrada [Å]
0.875	4.45
0.99	3.93
1.00	3.89
1.575	2.47
1.6	2.435
1.75	2.226
2.64	1.47

IFO115 500°C sin imagen Lcamara=120cm.	
r medido [cm]	d inter.calc.calibrada [Å]
0.625	4.382
0.65	4.21
0.825	3.31
0.97	2.82
1.25	2.19
1.31	2.09
1.35	2.02
1.55	1.76
1.65	1.659
1.91	1.43