



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**RECUBRIMIENTO DUAL POR PROYECCIÓN  
TÉRMICA POR FLAMA DE POLVOS Y ALAMBRE  
SIMULTANEAMENTE**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECÁNICO**

**P R E S E N T A:**

**JORGE ALEJANDRO ROMERO LÓPEZ.**



**DIRECTOR DE TESIS:**

**ING. RAÚL GILBERTO VALDEZ NAVARRO**

**MÉXICO, DISTRITO FEDERAL, 2013**

## ***Agradecimientos***

Gracias infinitas a Dios por haberme dado la dicha de la vida, por estar presente en todos los momentos que he vivido y por la seguridad de saber que siempre seré escuchado por El con todo su amor.

A mis padres Carlos y San Juana que durante mis estudios, y más aún, durante toda mi vida me han demostrado en todo sentido su apoyo incondicional, su confianza y su amor que me hacen sentir muy orgulloso y agradecido de que sean mis padres y quienes me enseñaron que la mejor herencia es una buena educación.

A mis hermanos, Juan, Edgar y Daniel, gracias por su apoyo y compañía todos estos años, por las aventuras vividas y las que nos faltan. Sigán adelante recuerden que siempre hay una luz al final del camino.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por abrirme sus puertas.

A mi director de tesis Ing. Raúl Gilberto Valdez Navarro por su amistad, por ser guía y por la oportunidad de trabajar en la realización de esta tesis.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón, por orientarme y aconsejarme oportunamente. Por su apoyo, confianza y humor que siempre transmite confianza.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos, por su invaluable apoyo en el Instituto de Ingeniería. Por permitirme usar el equipo de laboratorio y su orientación en la materia.

A mis amigos, compañeros y profesores que contribuyeron para la culminación de este trabajo.

Agradecimiento al proyecto DGAPA UNAM IT02612 “Desarrollo de Tecnologías de modificación superficial para la optimización del rendimiento de materiales”, por el apoyo brindado.

Índice.

<b>Objetivo.....</b>	<b>I</b>
<b>Definición del problema.....</b>	<b>I</b>
<b>Hipótesis.....</b>	<b>I</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. Proyección Térmica.....</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades del proceso .....	4
1.1.1. Historia y antecedentes.....	4
1.1.2. Comparación de proyección térmica respecto a otros procesos, de obtención de recubrimientos.....	6
1.1.3. Clasificación de los procesos de proyección térmica.....	10
1.2 Procesos de proyección térmica por flama con sistema de alimentación de polvo.....	13
1.2.1 Características del proceso.....	13
1.2.2. Equipo.....	16
1.2.3. Características de los recubrimientos.....	17

1.3 Procesos de proyección térmica por flama por alambre.....	18
1.3.1. Características del proceso.....	18
1.3.2. Equipo.....	18
1.3.3. Características de los proceso.....	20
<b>CAPÍTULO 2. Control de parámetros de proceso.....</b>	<b>21</b>
2.1 Preparación de la superficie.....	22
2.1.1. Limpieza.....	22
2.1.2. Rugosidad.....	24
2.1.3. Máscaras y capas de adhesión.....	25
2.2 Pre calentamiento de las probetas.....	26
2.3 Control de las variables de proceso.....	26
2.3.1. Distancia Boquilla-Sustrato.....	26
2.3.2. Patrón de rociado.....	27
2.3.3. Consumo de material de alimentación.....	28
2.3.4. Movimiento de avance relativo.....	32

<b>CAPÍTULO 3. Caracterización de superficies.....</b>	<b>34</b>
3.1 Resistencia al desgaste.....	35
3.2 Adherencia.....	36
3.3 Dureza.....	37
3.4 Resistencia a la corrosión.....	40
3.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	42
3.5.1. Gráfico de Nyquist y Bode.....	43
3.5.2. Circuito Equivalente.....	44
3.6 SEM.....	47
<b>CAPÍTULO 4. Experimentación.....</b>	<b>50</b>
4 Experimentación.....	51
4.1 Preparación de las probetas.....	52
4.2 Rugosidad del sustrato.....	53
4.3 Limpieza del sustrato.....	56
4.4 Definición de variables.....	57

4.5 Proyección térmica.....	57
4.5.1. Material de recubrimiento.....	57
4.5.2. Pre calentamiento del sustrato.....	58
4.6 Mecánica superficial.....	61
4.6.1. Microdureza.....	61
4.6.2. Rugosidad.....	63
4.7 Tribología.....	63
4.8 Preparación del agente corrosivo (Electrolito).....	68
4.9 Electrodo.....	68
4.10 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	69
<b>CAPÍTULO 5. Resultados y análisis de resultados.....</b>	<b>71</b>
5.1 Rugosidad.....	72
5.2 Microdureza.....	73
5.2.1. Recubrimiento ZnAl sin carburos.....	74

5.2.2. Recubrimiento ZnAl-SiC 20seg/18 boquilla.....	74
5.2.3. Recubrimiento ZnAl-SiC 20seg/20 boquilla.....	75
5.2.4. Recubrimiento ZnAl-SiC 30seg/18 boquilla.....	76
5.2.5. Recubrimiento ZnAl-SiC 30seg/28 boquilla.....	77
5.3 SEM.....	78
5.4 Ensayo de desgaste.....	87
5.4.1. Resultados.....	87
5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	92
<b>CAPÍTULO 6. Conclusiones.....</b>	<b>100</b>
<b>CAPÍTULO 7. Bibliografía.....</b>	<b>104</b>



## **Objetivo.**

Evaluar experimentalmente la resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión de un recubrimiento de ZnAl-SiC aplicado por proyección térmica por flama con sistema de alimentación de polvos y sistema de alimentación de alambre de manera simultánea.

## **Definición del problema.**

En todas las técnicas de recubrimiento es necesario un cuidado muy especial en la preparación superficial, la buena combinación de flujos de gases permite realizar una buena adherencia en el sustrato, la presencia de grasas, óxidos, partículas adheridas dificultan el proceso y en muchos casos lo impiden, es importante mejorar las propiedades mecánicas y químicas como de un material para poder utilizarlos de manera correcta.

Lo anterior ofrecerá la oportunidad de sustituir los materiales caros por una alternativa prometedora como son los recubrimientos de monocapas que mejoren las prestaciones y servicios actuales aumentando la vida útil de los utensilios, herramientas, equipos y piezas de alto costo.

## **Hipótesis.**

Al aplicar la técnica de proyección térmica sobre el acero AISI 1018, se mejorarán las propiedades mecánicas en la superficie del material; tales como la resistencia al desgaste, así como también se mejorarán las propiedades electroquímicas, especialmente la resistencia a la corrosión. Lo anterior se presentará debido a la combinación de partículas de SiC embebidas en ZnAl.

# **INTRODUCCIÓN.**

La demanda de materiales más resistentes y de mejores propiedades para las aplicaciones en procesos industriales en condiciones de desgaste y ambientes corrosivos; cada vez está creciendo y gracias a los avances en el campo de la ingeniería de superficies se han desarrollado una amplia gama de procesos que permiten satisfacer este tipo de necesidades, aun en las condiciones más agresivas.

Hace varios años se viene estudiando las causas del deterioro acelerado de los materiales dentro de los cuales se plantea el uso de recubrimientos superficiales de los materiales afectados, específicamente, mediante la aplicación de recubrimientos.

Como alternativa tecnológica en esta tesis se estudiarán los recubrimientos de Zn-Aluminio-Carburo de silicio depositados mediante proyección térmica, los cuales serán caracterizados en laboratorio para determinar la influencia de sus propiedades físico-químicas y mecánicas en su comportamiento tribológico y electroquímico con el fin de seleccionar adecuadamente los parámetros para realizar el recubrimiento. Existe, además, la necesidad de mejorar los sistemas de protección de metales contra diferentes condiciones. Por lo que este trabajo, sentará las bases para la aplicación de diversos recubrimientos híbridos combinando simultáneamente el proceso de proyección térmica por flama con alimentación de polvo y alambre.

# **CAPÍTULO 1.**

## **Proyección térmica.**

## **1.1 Generalidades del proceso.**

### **1.1.1 Historia y antecedentes.**

Los primeros usos de los revestimientos fueron de carácter decorativo, utilizando oro en función de su brillo, color y resistencia; este podía ser procesado en hojas muy finas a través de la forja y estas hojas podían ser aplicadas a las superficies través de un adhesivo. La mayoría de las piezas del Templo de Salomón, fue revestida con oro.

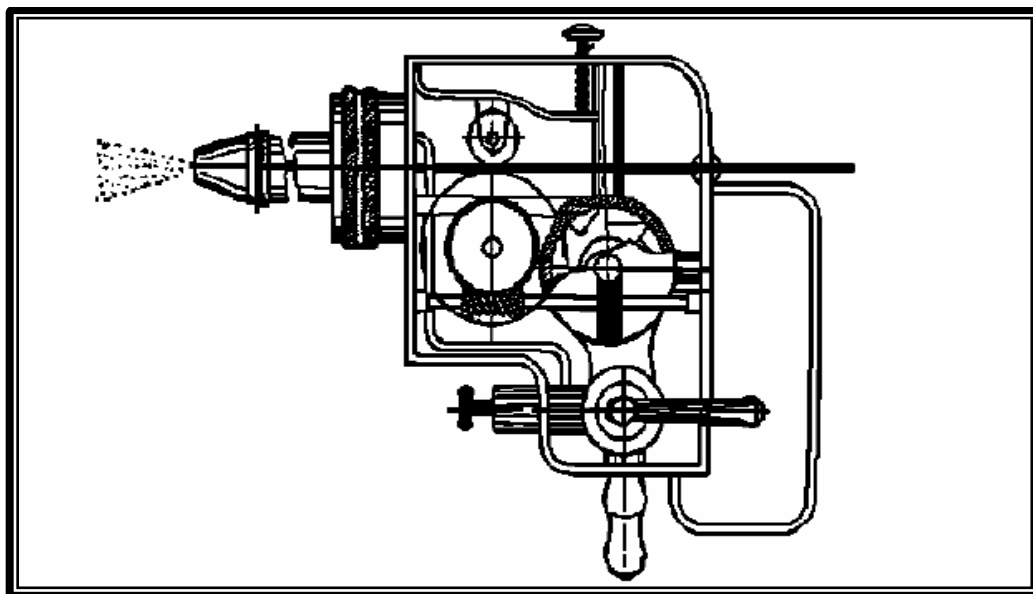
Con la evolución del uso de los metales, diferentes métodos de revestir los propios metales con otro metal fueron descubiertos como, por ejemplo, el revestimiento por inmersión en metal fundido [1].

Las técnicas de proyección térmica se han empleado desde hace un poco más de un siglo, cuando el ingeniero suizo Max Ulrich Schoop, de Zúrich, hacía los primeros experimentos para recubrir superficies metálicas sin el uso de adhesivo o inmersión. Basándose inicialmente en un proceso usado en la Edad Media, por el cuál se proyectaban partículas de metal fundido con chorro de vapor o aire comprimido. El investigador construyó un aparato que consistía de un compresor que suministraba aire, el cual era calentado al pasar a través de un serpentín tubular. El aire caliente era entonces usado para propulsar el metal fundido que provenía del recipiente y era proyectado como un fino rocío, que debería adherirse a la superficie preparada superficialmente para recibirlo.

Como ciertos tipos de metales podían ser obtenidos en la forma de polvo, Schoop y sus colaboradores decidieron que sería posible rociar polvos para obtener revestimientos con mayor adherencia. Los experimentos mostraron que eso solo era posible si las partículas en el polvo eran calentadas lo suficiente por el gas, el cual las proyectaría posteriormente a la superficie a ser tratada [2].

El proceso de proyección térmica, por su aplicabilidad, ha tenido un notable desarrollo desde 1910. En 1912, el grupo de Schoop produjo el primer aparato para la aspersion de metal sólido en forma de alambre. El aparato fundía un alambre metálico con llama oxiacetilénica y con un chorro de aire comprimido el alambre era dirigido a la zona de fusión del material metálico, se atomizaba el metal fundido y terminaba proyectado sobre la superficie previamente preparada para recibir al revestimiento. Después de una serie de perfeccionamientos, este primer aparato del grupo del Dr. Schoop evolucionó al punto de permitir mayor uniformidad de la llama oxiacetilénica, alimentación continua del alambre metálico y mayor seguridad en la operación [2].

El primer uso práctico experimental del proceso fue hecho en Francia y Alemania durante la Primera Guerra Mundial, pero el desarrollo comercial a una escala considerable ocurrió solamente en Inglaterra en los años 20. La alimentación continua del alambre fue conseguida con la adaptación de una pequeña turbina de aire comprimido acoplada a un sistema reductor. Un esquema de esta primer pistola puede ser visto en la Figura 1 [2].



**Figura 1.** Sección transversal de la primera pistola de aspersion por alambre [3].

La fase de mayor desarrollo del proceso se dio durante la Segunda Guerra Mundial, cuando la producción de materias primas fue reducida y el reaprovechamiento de piezas y componentes era imperioso. El proceso permitía la recuperación de piezas, con deposición de materiales sobre los componentes sin calentarlos, características fundamentales de la proyección térmica.

Los procesos de proyección térmica por su aplicabilidad y versatilidad han tenido un notable desarrollo que va desde el método Eutalloy en los años 60 hasta el atomizado por arco según tecnología Tafa en los años 90 con el cual, la adherencia de la capa rociada térmicamente es varios órdenes superior respecto a los métodos anteriores, además disminuye apreciablemente los costos de operación y no hay un considerable calentamiento de las piezas entre sus principales ventajas.

Además de la variación de los parámetros tecnológicos de la proyección térmica, se afectan las propiedades del recubrimiento por: el tamaño y distribución de la porosidad, contenidos de óxidos, tensiones residuales, agrietamiento a escalas tanto macro como microscópicas, las cuales tienen una incidencia directa en la durabilidad y calidad de los recubrimientos.

### **1.1.2 Comparativo de proyección térmica respecto a otros procesos de obtención de recubrimientos.**

Un recubrimiento es un acabado delgado, generalmente de un espesor menor a 1mm [4]. Existen una infinidad de técnicas diferentes para fabricar un recubrimiento, éstas pueden clasificarse a grandes rasgos, como recubrimientos químicos, electroquímicos, deposición química de vapor, física de vapor y soldadura, todos los cuales pueden ser aplicados de manera líquida, gaseosa o sólida. En este apartado se describirán solo algunas de las técnicas más relevantes para la obtención de recubrimientos.

- **QUÍMICOS.**

La deposición química es en la que no existe una fuente de corriente externa, los electrones requeridos para llevar a cabo la descarga de iones son producidos mediante una reacción química en la solución.

De acuerdo con Gawrilov [4] todos los procesos de deposición química se pueden clasificar de acuerdo a los siguientes puntos:

- Deposición por intercambio de iones o intercambio de cargas.
- Deposición por contacto de metal a ser recubierto, inmersión en una solución metálica a ser depositada como un metal secundario u otra pieza del mismo metal.
- Deposición del metal proveniente de soluciones que contengan agentes reductores.
- **ELECTROQUÍMICO.**

La deposición electrolítica está basada en la descarga catódica de iones metálicos. Durante la electrolisis de la solución de sales metálicas, iones metálicos son reducidos hacia el metal base en el cátodo, el cual actúa como fuente de electrones. El ánodo actúa como sumidero de electrones. Los electrones requeridos son producidos desde una fuente de energía externa, por ejemplo, niquelado, galvanizado y cromado.

- **SPUTTERING**

La técnica de Sputtering es un proceso de vaporización, no térmica, en la que los átomos de una superficie son desprendidos físicamente debido a una transferencia de momento, causada por el bombardeo de una especie energética de tamaño atómico/molecular. Con esto se puede decir que la técnica de Sputtering es un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies, aunque también se emplea para la deposición de película.



La técnica de Sputtering tiene dos aplicaciones principales: (a) Sputteretching, que se utiliza para simplemente desprender material de la superficie de alguna pieza y logra alguna forma específica y (b) Sputter Deposition, en la cual el objetivo es remover los átomos de la superficie para después depositarlos en la superficie de otro material o sustrato [4].

### **Ventajas de la proyección térmica.**

En la industria todos los días utiliza diversas técnicas para contrarrestar los efectos corrosivos de la naturaleza, sin embargo no existe un material que detenga indefinidamente la corrosión. Todos los procesos simplemente pueden prolongar más o menos la vida útil de los bienes. Por ello las investigaciones se concentran en buscar mejoras a las actuales técnicas y encontrar aleaciones livianas, de alto desempeño mecánico y buena resistencia frente a la oxidación.

Esto combinado a las necesidades específicas de cada sector industrial y a factores económicos determina la elección de una u otra técnica.

En el caso de la proyección térmica podemos trabajar sobre metales, cerámicos y polímeros. Pudiendo combinar:

- Matriz metálica + cerámico.
- Matriz cerámica + metal.
- Matriz polimérica + cerámico.
- Matriz cerámica + polímero.
- Matriz metálica + polímero.
- Matriz polimérica + metal.

Existen 2 grandes factores importantes que diferencian a la proyección térmica en relación a las otras técnicas de recubrimientos.

### ❖ **Temperatura de proceso.**

Gracias a las altas temperaturas que se obtienen es posible fundir elementos metálicos, cerámicos y polímeros de alta pureza, logrando que el recubrimiento pase de un estado sólido a uno semi-líquido, convirtiéndose en micropartículas que se anclan a las imperfecciones del sustrato fuertemente.

En suma, dichos recubrimientos tienen baja porosidad y prácticamente no se fracturan, lo cual garantiza uno de los sistemas de protección más eficiente.

### ❖ **Velocidad de deposición**

La velocidad con la que migra a la superficie el revestimiento para combinarse con el sustrato no puede ser lograda por ninguna otra técnica. Entonces el grado adherencia de la capa obtenido por Proyección Térmica es superior.

Si bien es cierto, otros procesos como el cromado y las pinturas de alto desempeño, entregan también protecciones resistentes y de alta calidad, las capas de éstas se adhieren con menor fuerza al sustrato ya que el revestimiento se aplica en estado líquido, disminuyendo el anclaje mecánico y presentando deterioro con el paso del tiempo. A su vez, la energía cinética generada por dichos procesos es casi nula, ocasionando mayor riesgo de fractura en el acabado.

La aplicación de recubrimientos por proyección térmica aumenta la vida útil de los metales entre 10 y 15 años más que cualquier otra protección convencional.

### **1.1.3 Clasificación de los procesos de proyección térmica.**

La proyección térmica ha ido ganando terreno en los últimos años, tanto en lo que se refiere a la producción de piezas nuevas como en las reparaciones. La proyección térmica, como tecnología de recubrimiento de superficie reúne numerosas características positivas, los motivos para ello se basan en las particularidades de esta tecnología:

- Existen un sinnúmero de posibilidades de combinación de materiales base y materiales de recubrimiento.
- La escasez de materias primas y su consiguiente encarecimiento obligan a la industria a aprovechar al máximo los materiales valiosos y a usarlos para obtener superficies de mayor calidad, que tengan las características específicas, y que no posee el material base.
- Gracias a la flexibilidad de la proyección térmica existen muchas posibilidades de reparación de piezas de alto valor, que por el uso están desgastadas.
- Bajo el término “proyección térmica” se resumen los métodos de recubrimientos muy diversos, se especifican según DIN 32 530 por el tipo de materiales de recubrimiento, la producción o la fuente de energía.

En la actualidad las técnicas más utilizadas para la aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica son:

- Proyección térmica mediante llama (Flame Spray).
- Antorcha de detonación.
- Proyección térmica a partir de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF).
- Proyección térmica por arco eléctrico.
- Proyección térmica mediante plasma (Plasma Spray).
- Proyección térmica en frío (Cold Spray).

Cada una de estas técnicas se diferencia en el tipo y magnitud de energía térmica utilizada para el calentamiento del material a aplicar y de la energía cinética que se utiliza para su propulsión de las partículas fundida hacia el sustrato, por lo que se pueden clasificar de acuerdo como la energía térmica es suministrada, como puede observarse en la Figura 2.



**Figura 2.** Clasificación de las técnicas de proyección térmica, de acuerdo a la fuente de calentamiento del material a depositar.

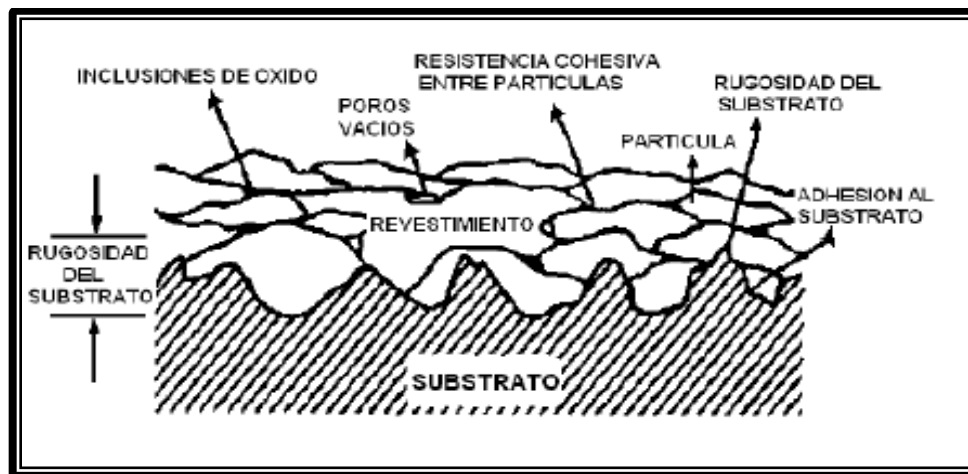
La selección de una técnica apropiada de proyección térmica es típicamente determinada por los requerimientos de desempeño del recubrimiento, del material deseable en el recubrimiento, de factores económicos y del tamaño y transporte de los dispositivos.

En la Tabla 1 se muestra una comparación de las propiedades que pueden obtenerse en los recubrimientos en función de los procesos de protección térmica y del material empleado.

**TABLA 1.** Propiedades de recubrimientos obtenidos por proyección térmica en función de sus procesos de aplicación [5].

Tipo de recubrimiento.	Por combustión Alambre.	Por combustión Polvo.	HVOF.	Por Arco Eléctrico.	Plasma.
<b>Temperatura de la fuente de calor, 10<sup>3</sup> °C</b>					
Toda clase de recubrimientos	3	3	2-3	N/A	12-16
<b>Adherencia MPa</b>					
Metales Ferrosos	14-28	14-21	48-62	28-41	22-34
Metales No-Ferrosos	7-34	7-34	48-62	14-28	14-28
Cerámicos	-----	14-32	-----	-----	21-41
Carburos	-----	34-48	+83	-----	55-69
<b>Densidad, % equivalencia al material sólido</b>					
Metal Ferrosos	85-90	85-90	95-98	85-95	90-95
Metales No-Ferrosos	85-90	85-90	95-98	85-95	90-95
Cerámicos	-----	80-95	-----	-----	90-95
Carburos	-----	85-90	95-98	-----	90-95
<b>Dureza</b>					
Metales Ferrosos	84R <sub>b</sub> -35R <sub>c</sub>	80R <sub>b</sub> -35R <sub>c</sub>	90R <sub>b</sub> -45R <sub>c</sub>	80R <sub>b</sub> -40R <sub>c</sub>	80R <sub>b</sub> -40R <sub>c</sub>
Metales No-Ferrosos	84R <sub>b</sub> -40R <sub>c</sub>	30R <sub>b</sub> -20R <sub>c</sub>	100R <sub>b</sub> -55R <sub>c</sub>	40R <sub>b</sub> -35R <sub>c</sub>	45R <sub>b</sub> -55R <sub>c</sub>
Cerámicos	-----	40-65R <sub>c</sub>	-----	-----	45-65R <sub>c</sub>
Carburos	-----	45-55R <sub>c</sub>	55-42R <sub>c</sub>	-----	50-65R <sub>c</sub>

Algunas características importantes de los recubrimientos de proyección térmica, se combinan para determinar las propiedades de los recubrimientos, éstas incluyen la estructura laminar o en capas formadas por splat, partículas no fundidas o resolidificadas o atrapadas, poros, inclusiones de óxidos, granos, fases, rajaduras, e interfaces de enlace. En la Figura 3 ilustra esquemáticamente las características típicas de estos recubrimientos y una microestructura repetitivas del deposito/recubrimiento.



**Figura 3.** Sección y transversal típica de un recubrimiento proyección, mostrando la estructura laminar de óxidos e inclusiones.

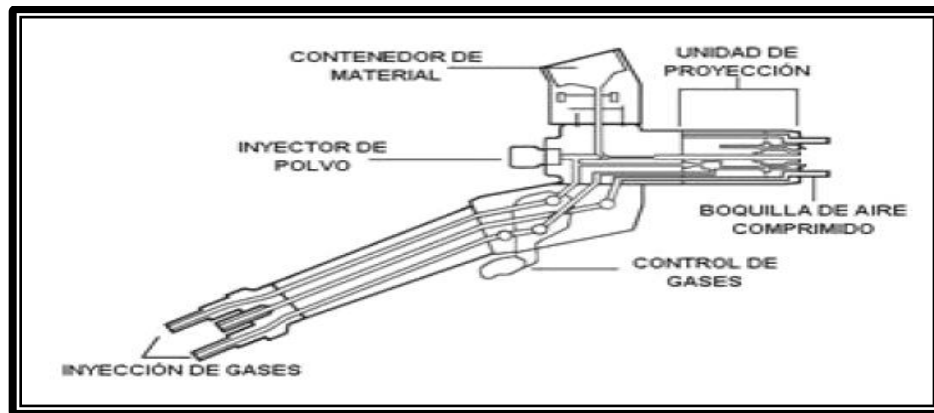
## **1.2 Proceso de Proyección térmica por flama con sistema de alimentación por polvo.**

### **1.2.1 Características del proceso.**

Este proceso proyecta material fundido debido a la combustión de un gas, produciendo revestimientos porosos y con limitaciones de adherencia, a cambio de ello, es el equipo más barato del mercado. Las antorchas de aspersion por flama, en su mayoría, pueden ser adaptadas para usar diversas combinaciones de gases, con el fin de obtener una optimización de los costos y la calidad del revestimiento [2].

Los gases comúnmente usados son acetileno, propano, gas metil-acetileno-propadieno e hidrogeno, combinados conjuntamente con oxígeno. El acetileno es ciertamente, el gas más utilizado con el propósito de obtener temperaturas de flama más altas.

El principio de funcionamiento puede ser observado en la Figura 4, que ilustra el uso de polvo como material de alimentación. La entrada de gas es axial y el polvo puede ser introducido axialmente o radialmente en la flama. Las partículas de material son fundidas en la flama y aceleradas en dirección al sustrato. La relación de la mezcla oxígeno-combustible puede variar en el rango de 1:1 a 1.1:1, resultando en una atmósfera carburante u oxidante, respectivamente.



**Figura 4.** Esquema de Proyección Térmica por flama con polvo [2].

La aleación en polvo se inyecta a temperatura ambiente, en donde la aleación micro pulverizada y la flama acetilénica tiene la misma trayectoria, lo que da origen a una transferencia de calor de flama a la partícula, por lo tanto, la partícula es calentada, elevando sucesivamente su temperatura hasta plastificarla, en algunos casos, la partícula permanecerá el tiempo suficiente en la flama, como para ser fundida. Además de elevar el nivel de energía térmica de la partícula, dicha partícula es fuertemente acelerada por la expansión de los gases de combustión, por lo que también experimenta un fuerte incremento e términos de energía cinética.

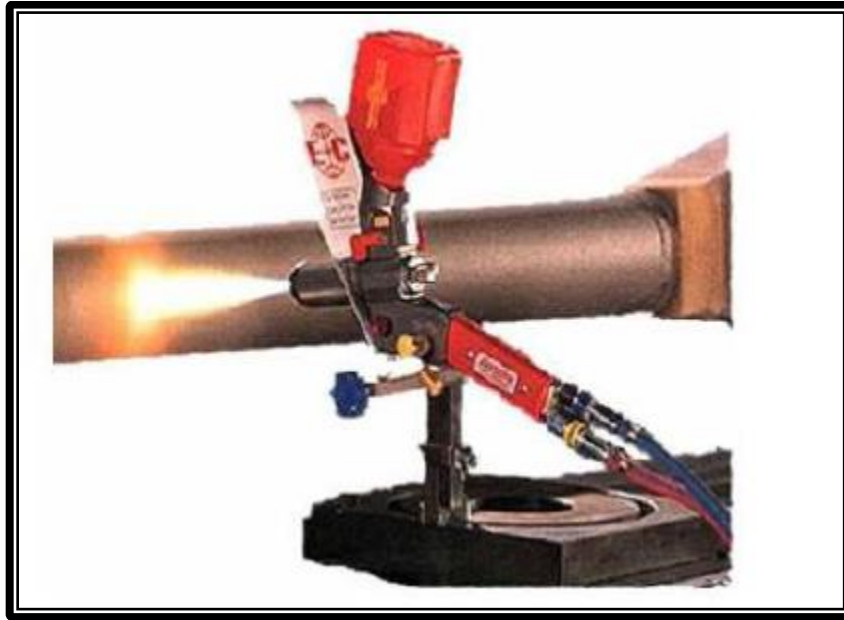
Este haz de partículas plastificadas y fundidas que tienen altas velocidades, impactan sobre la superficie de la pieza ante lo cual, las partículas se deforman, adaptándose a la rugosidad de la pieza que ha sido preparada y por lo tanto se anclan mecánicamente.

La eficiencia en la transferencia del calor de la flama a la partícula dependerá del tamaño y la forma de esta. Un tiempo demasiado largo implicará excesiva transferencia de calor, oxidando las partículas, las cuales serán depositadas en forma de óxidos, tanto el tamaño como la forma de la partícula son variables que pueden ser controladas mediante un proceso de fabricación adecuado y constituyen los parámetros más importantes que determinan la calidad de una aleación micro pulverizada.

La partícula debe tener un diámetro nominal preestablecido para el tipo de sistema que se va a usar. Para un sistema de alto poder calorífico una partícula de diámetro nominal inferior al requerido, implicará una excesiva transferencia de calor por unidad de área superficial, produciéndose oxidación por alta temperatura. A la inversa, partículas de diámetro nominal mayor al requerido no absorberán suficiente calor y no lograrán plastificarse, menos aún fundirse.

El proceso de proyección térmica de combustión por medio de polvo metálico como materia prima, utiliza la mezcla de los polvos metálicos con una corriente de gas, que pueden ser aire o un gas combustible. Esta corriente se alimenta en un inyector central, rodeándose por un orificio anular. El orificio anular se alimenta con una mezcla combustible gas y oxígeno, que daría normalmente una llama en el soplete y el paso del polvo a través de la flama da lugar a la fusión de la mayor parte de las partículas. El aire comprimido u otro gas son alimentados a través de orificios anulares que rodean los puertos del gas, con el objetivo de proyectar hacia el substrato las partículas fundidas del polvo [2].





**Figura 5.** Muestra una antorcha de aspersión por flama de polvo [6].

### **1.2.2 Equipo.**

En este tipo de equipos el material utilizado para depositar el recubrimiento es suministrado en forma de polvo y es alimentado a la antorcha desde un depósito colocando en la parte superior de esta y aspirando por la solución creada por parte el oxígeno al pasar por un venturi, o desde un alimentador externo, el cual mejora el flujo del polvo y lo alimenta a la antorcha a través de una manguera. El polvo es transportado hasta la llama donde se funde y es proyectado hacia el sustrato por los gases de combustión y en algunos casos con la ayuda de aceleradores o jets de aire que aumenta la velocidad de las partículas.

A pesar de la alta porosidad obtenida en los recubrimientos depositados en este equipo de antorcha (hasta del 10% en volumen o mayores), a causa de la baja velocidad con que son proyectadas las partículas y que no están diseñados para fusión posterior del recubrimiento, son utilizados para depositar material cerámico, con el fin de recuperar material dimensionalmente y mejorar la resistencia al desgaste de la superficie, gracias a su versatilidad operacional y a la alta velocidad de aplicación del recubrimiento [7].

### 1.2.3 Características de los recubrimientos.

Las características del recubrimiento se integran a la superficie del sustrato aportándole principalmente mejoras en la protección de tipo mecánicas, tribológicas, térmicas, eléctricas, anticorrosivas, etc. Para que el recubrimiento tenga un buen desempeño y máxima duración se requiere óptima adherencia al sustrato.

Adicionalmente en la Tabla 2 se presentan valores de porosidad y adherencia que se pueden obtener por la técnica de polvos a la llama según la familia de recubrimientos; donde se puede observar que la mayor adherencia, menor porosidad y mayores espesores se presentan en las aleaciones no ferrosas y por el contrario los valores más elevados de dureza en los cerámicos.

**TABLA 2.** Valores representativos de los diferentes tipos de recubrimientos.

PROPIEDAD	RECUBRIMIENTO	MÍNIMO	MÁXIMO	PROMEDIO
<b>ADHERENCIA (MPa)</b>	Aleaciones ferrosas	14	21	17.5
	Aleaciones no ferrosas	7	34	20.5
	Cerámicos	14	34	24
	Carburos	34	48	41
<b>POROSIDAD (%)</b>	Aleaciones ferrosas	3	10	6.5
	Aleaciones no ferrosas	3	10	6.5
	Cerámicos	5	15	10
	Carburos	5	15	10
<b>DUREZA (Rc)</b>	Aleaciones ferrosas	35	35	35
	Aleaciones no ferrosas	20	20	20
	Cerámicos	40	65	52.5
	Carburos	45	55	50
<b>ESPESOR (mm)</b>	Aleaciones ferrosas	0.05	2	1.025
	Aleaciones no ferrosas	0.05	5	2.525
	Cerámicos	0.25	2	1.125
	Carburos	0.15	0.8	0.475

## **1.3 Proceso de Proyección térmica por flama por alambre.**

### **1.3.1 Características del proceso.**

De entre los principales procesos de proyección térmica inventados, la proyección de alambre por flama se mantiene como el proceso más popular para muchas aplicaciones de recubrimientos. Ya sea basto o suave, delgado o grueso en estructuras grandes o componentes pequeños, la proyección de alambre por flama proporciona siempre recubrimientos excelentes.

Como todos los procesos de proyección térmica, el proceso de proyección de alambre por flama requiere una fuente de energía de calor para fundir el producto de alimentación del recubrimiento; no obstante, tiene una característica única puesto que emplea gases de proceso para generar la fuente de calor.

El proceso de proyección térmica de alambre por flama puede utilizar de uno a dos alambres metálicos. Cuando el alambre se junta en el punto de contacto, la fuente de calor funde continuamente la punta del alambre, el aire comprimido se utiliza para atomizar el material ya fundido y acelerado sobre una superficie de pieza de trabajo adecuadamente preparada y formar el recubrimiento. Dependiendo de la resistencia columnar de la alambre, se puede utilizar mecanismos de empuje, tracción o empuje/tracción para alimentar el alambre a una velocidad constante.

### **1.3.2 Equipo.**

Los elementos principales incluyen el material de recubrimiento que se ha de aplicar, un sistema de arrastre del alambre, la pistola de proyección de alambre por flama que funde el material de recubrimiento y lo impulsa hacia la pieza de trabajo, gases de combustión, presión de aire y velocidad de alambre.



**Figura 6.** Material en forma de alambre para el recubrimiento.

Se requiere aire comprimido limpio y libre de humedad para impulsar el material de recubrimiento fundido desde la pistola de proyección hacia la pieza de trabajo, así como para dar forma a la pluma de proyección con el fin de lograr la máxima eficacia.

Existen propiedades operacionales únicas del proceso de proyección de alambre por flama que se le otorgan características sobresalientes:

- Se aplican en un amplio rango de aleaciones metálicas y metales puros para restauración, recubrimientos anticorrosivos y muchos otros propósitos.
- Los materiales de recubrimiento son alambres sólidos o alambres con núcleo (relleno), maximizándose así su potencial de aplicación.
- Produce recubrimientos que se mecanizan fácilmente.
- Las superficies adyacentes que no han de revestirse pueden cubrirse fácilmente.
- Capacidad de recubrimiento de distintas geometrías internas.
- Muy sencillo de operar y dar mantenimiento.

### **1.3.3 Características de los recubrimientos.**

Los recubrimientos presentan una limpieza característica y, a menudo, son más mecanizables que los producidos utilizados otros procesos de proyección térmica. Con un número más bajo de parámetros de entrada que cualquier otro proceso de proyección térmica, los sistemas de proyección de alambre son fáciles de manejar y mantener, además de proporcionar recubrimientos más densos, de mayor espesor y con mayor adherencia.

En la proyección de alambre por flama, el peso del recubrimiento que puede depositarse por unidad de tiempo está directamente relacionado la densidad y punto de fusión del alambre.

# **CAPÍTULO 2.**

## **Control de parámetros de proceso.**

## 2.1 Preparación de la superficie.

### 2.1.1 Limpieza.

Antes de proceder a la realización de un recubrimiento y después del proceso de conformado es necesario eliminar los contaminantes que debido a los procesos de fabricación se han adherido a los materiales.

La eliminación de los contaminantes existentes en los materiales no es, por lo general, un proceso sencillo, ya que suelen presentarse los materiales con dos o más tipos de contaminantes que normalmente no pueden eliminarse con los mismos tipos de productos debido a su diferente naturaleza.

Es importante que el grado de limpieza de la superficie sea mantenido hasta la proyección térmica o la generación de la rugosidad. Por lo tanto, la superficie debe ser protegida contra la manipulación inadecuada y las contaminaciones de la superficie. Una superficie se muestra de manera esquemática, en la Figura 7.

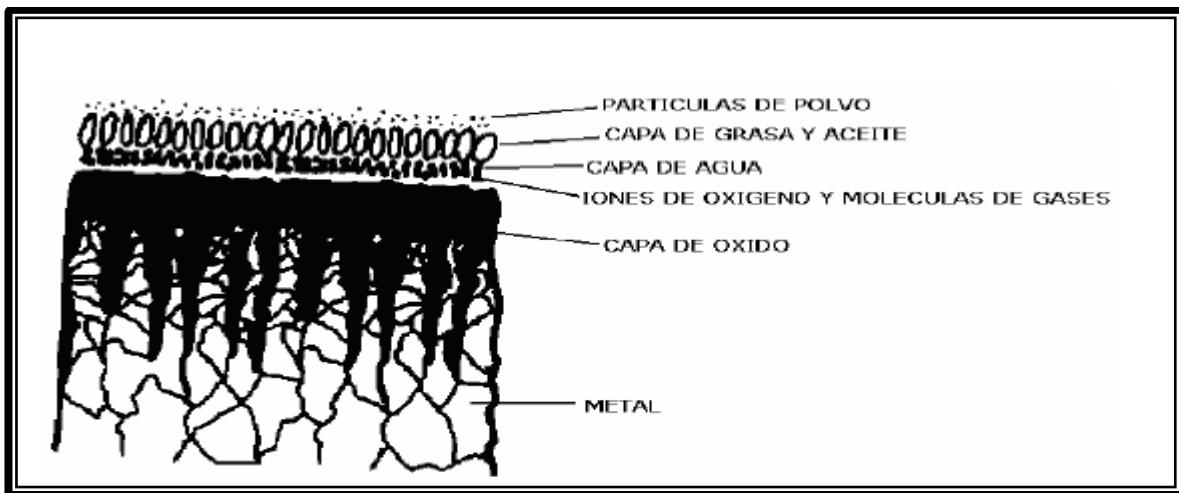


Figura 7. Superficie metálica real con capas de contaminación [8].

Los procesos utilizados para limpieza de la superficie pueden ser divididos en tres categorías, pudiendo ser empleados aisladamente o en conjunto:

- Limpieza manual.

**Cepillado.** Este método sólo se usa cuando es necesaria la limpieza localizada, pequeños cepillos de alambre son empleados para limpiar por una acción de arrastre.

- Limpieza química.

**Baño químico.** El baño químico puro o diluido es el procedimiento de limpieza más drástico. Este proceso debe realizarse cuando la pieza se encuentra en la fase final del maquinado, para minimizar el peligro de un ataque inter granular. Este proceso requiere una total inmersión de la pieza en la solución ácida. El tiempo del proceso depende de la condición tenaz de la superficie, de la remoción de cuerpos extraños o ambos. Después del baño químico, se enjuaga la pieza con agua caliente y se coloca dentro de una solución alcalina y se vuelve a enjuagar con una ráfaga de vapor caliente.

El ácido puede contaminar la superficie, lo cual puede ser neutralizado lavando la pieza con bicarbonato de sodio o un baño caliente de solución alcalina. Al final la superficie deberá lavarse con agua fría y secarla con aire.

**Vaporizado desengrasante.** El vaporizado desengrasante caliente es un método muy común, económico y eficiente, para remover contaminantes orgánicos. El proceso regularmente debe durar entre 15 a 30 min. para remover todo el aceite de los intersticios y superficies porosas. Si las superficies a trabajar son muy grandes para la limpieza con vapor, es recomendable sumergir la pieza en una solución jabonosa caliente, o en su defecto limpiar a mano con un solvente de aceite.



- Limpieza con abrasivos.

**Abrasivos.** El método de desgaste abrasivo es muy eficaz debido a que elimina depósito de óxido, escamas, etc. Este método se compone de un compresor de aire que acoplado a una tobera envía partículas abrasivas contra el sustrato. Este proceso debe realizarse en un equipo diferente al de rociado, para evitar la contaminación del material abrasivo. Debe ponerse mucha atención en el tipo y tamaño del abrasivo a utilizar. Generalmente las piezas que son planas, son más difíciles de trabajar que las piezas maquinadas. Existen numerosos métodos de limpieza localizada, sin embargo los métodos de vapor o de baño químico son los más utilizados para limpieza general de la pieza.

### 2.1.2 Rugosidad.

La rugosidad de la superficie de un recubrimiento por proyección térmica puede reflejar el grado de fusión y la fuerza con que las partículas llegan al sustrato, es decir, refleja el grado de compactación y aplanamiento de las partículas durante la formación de la capa.

Por lo tanto, una rugosidad suave es el reflejo de un buen aplanamiento de las partículas, lo que permite un mejor contacto y anclaje entre las partículas (a nivel microscópico) incrementando la cohesión entre capas del recubrimiento y disminuyendo su porosidad [8].

El mejoramiento de la cohesión de las partículas y disminución de la porosidad, incrementará la microdureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos [8]. Es así como la rugosidad superficial puede ser un reflejo de la estructura transversal del recubrimiento, de sus propiedades mecánicas y del desempeño especialmente en condiciones tribológicas.

### 2.1.3 Máscaras y capas de adhesión.

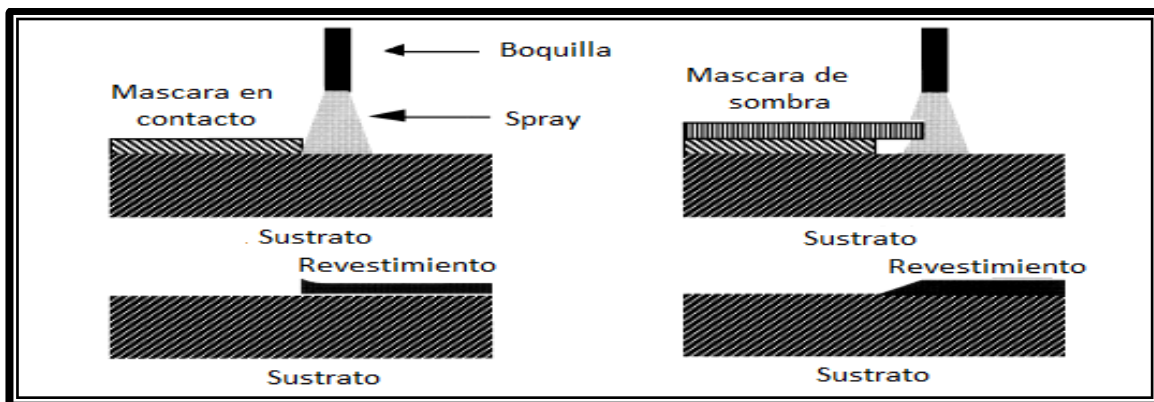
Diversas técnicas de enmascaramiento se han desarrollado para proteger áreas continuas junto a la zona de destino de los impactos por el exceso de rociado y partículas.

Los métodos más comunes que se utilizan son los siguientes:

- **Máscaras de metal sombra.**

La máscara se coloca aproximadamente de dos a tres veces mayor que el espesor total del recubrimiento, se coloca alejada de la parte que no se va a recubrir y en frente a la antorcha de proyección, protegiendo así las zona seleccionada, el área de proyección puede ser estacionaria o giratoria.

La aplicación del recubrimiento es en el área deseada y en la máscara para garantizar un recubrimiento uniforme. Figura 8, el material de proyección no deseado se acumula en la máscara y se impide alcanzar el sustrato. El recubrimiento final tendrá una forma que va a terminar en un estrecho de pluma banda en vez de una línea bien definida.



(a)

(b)

**Figura 8.** Recubrimientos resultantes de las máscaras de contacto (a) en comparación con máscaras de sombra (b) [8].

- **Mascaras de cinta.**

Cada pieza debe tener aplicada la cinta, diversas tipos de cintas están disponibles comercialmente, algunas de resistencia a granallado y otras por proyección térmica. Las mejores cintas, tienen suficiente tenacidad para resistir tanto granallado así como resistencia al calor para soportar el gas caliente y el impacto de partículas durante la pulverización [8]. Cuando la cinta de enmascaramiento se retira después de la aplicación de recubrimientos delgados deja un borde limpio y ordenado.

## **2.2 Pre calentamiento de las probetas.**

Ante de la realización del proceso de proyección térmica conviene someter a un pre calentamiento de la superficie del sustrato, con el fin de reducir las tensiones residuales, eliminar la humedad y, de esta manera, conseguir mejorar la adherencia o fijación.

## **2.3 Control de las variables de proceso.**

### **2.3.1 Distancia Boquilla-Sustrato.**

La distancia boquilla-sustrato, es la distancia entre la extremidad de la antorcha y el sustrato, esta varía normalmente entre 120 a 250 mm. Con un ángulo de trabajo usualmente de 90 ° (llama perpendicular al sustrato), lo cual puede ser variable en función de la forma del sustrato [9].

### 2.3.2 Patrón de rociado.

Las operaciones, los parámetros y variables de los procesos para la obtención de recubrimientos por proyección térmica incluyen:

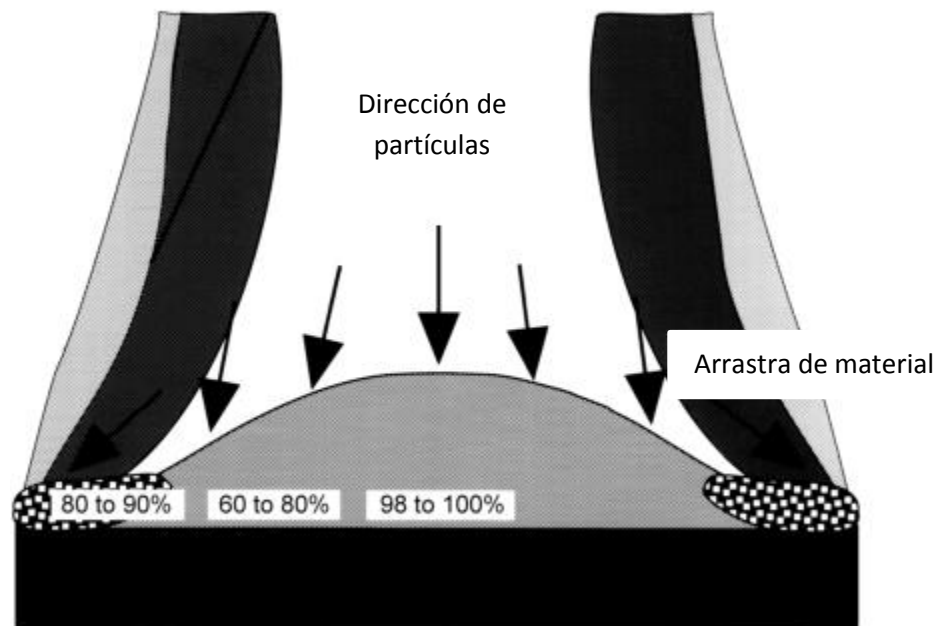
- Patrón de rociado.
- Control en el aumento del espesor del recubrimiento.
- Variaciones en el proceso derivadas de la geometría de la pieza a recubrir
- Control de la temperatura en la intercara recubrimiento-sustrato.
- Movimiento relativo entre la antorcha y el sustrato.
- Eficiencia de deposición.

Las partículas ubicadas en cualquier posición en el chorro, impactarán virtualmente al mismo tiempo, formando de este modo el llamado patrón de rociado del recubrimiento en el sustrato.

La Figura 9 muestra un corte transversal del patrón de rociado. En una vista paralela a la superficie del sustrato el patrón de rociado tiene una forma oval o circular. Los depósitos más rápidos y densos se forman debido a la acción de la parte central del chorro, lugar en el que se tiene una mayor fracción de la distribución de partículas y un mayor grado de derretimiento de éstas. Mirando de manera radial a partir del centro del patrón, encontramos un aumento en la porosidad debido a la presencia de las partículas más gruesas (quizá semifundidas) y a la acción de ángulos de impacto menores a 90°.

En la periferia del patrón, las partículas más finas se oxidan debido a su contacto con el aire formando una corona de desperdicios. La oxidación de las partículas más finas es muy rápida, y en ocasiones completa, formando de este modo la principal causa de la presencia de inclusiones de óxido en los recubrimientos por proyección térmica.

El fenómeno del patrón de rociado descrito en la Figura 9 se aplica a todos los procesos de recubrimientos por proyección térmica descritos. Las variables de entrada al sistema comunes para todos los procesos (como el tipo de gas, la densidad y velocidad, la energía calorífica empleada, la distribución en el tamaño de las partículas, la gravedad específica de éstas y los flujos de gas de arrastre) pueden, sin embargo, combinarse para cambiar la distribución de la porosidad, las partículas sin fundir y los óxidos. El tamaño y la geometría general del patrón de rociado también varían de proceso a proceso.



**Figura 9.** Patrón de rociado, se ilustra la deposición de las partículas.

### 2.3.3 Consumo de material de alimentación.

El consumo del material de alimentación establece la tasa de deposición del recubrimiento mientras el patrón de rociado pasa sobre el sustrato. Si la tasa de rociado cambia durante el proceso, el espesor del recubrimiento será bastante irregular repercutiendo en las propiedades deseables en éste. La tasa de rociado, y por ende el consumo del material de alimentación, debe ser balanceada con la energía de entrada para que el recubrimiento alcance sus propiedades óptimas.

Un cambio en la tasa de rociado mientras la energía de entrada permanece constante, puede afectar el grado de derretimiento de las partículas y la generación de splats, el contenido de óxido, la porosidad, la resistencia de adhesión y la eficiencia de deposición.

Como una regla general, debe aplicarse material para conseguir 25 $\mu$ m de espesor de recubrimiento por pasada. Por lo tanto, para obtener un recubrimiento de 250 $\mu$ m se requieren 10 pasadas. La regla de los 25 $\mu$ m no es estricta, pero es una buena aproximación para los principiantes en estos procesos. El espesor de la capa rociada por pasada elegida puede variar y ocurre frecuentemente cuando se trata de adecuar al tipo de material de alimentación, dimensiones de la pieza de trabajo, y el proceso de proyección térmica empleado. De este modo, menos de 12.5 $\mu$ m por pasada se usa en recubrimientos resistentes al desgaste y más de 125 $\mu$ m por pasada se usa en recubrimientos porosos desgastables por rozamiento.

- Alimentadores de alambre y varilla.

Son simplemente dispositivos mecánicos que consisten de motores eléctricos o de aire impulsado; los alambres y varillas necesitan ser alimentados de forma continua y uniforme en la llama o arco. El punto de inyección del alambre/varilla y velocidad de alimentación son extremadamente importantes en el control de calidad del revestimiento, la uniformidad de la alimentación dependen de las unidades de motor que tienen suficiente par para vencer la fricción en el sistema [8].

El diseño de rodillos es otro importante aspecto de alimentación uniforme ya que el rodillo impulsor debe sujetar el alambre/varilla o suficiente para evitar el deslizamiento para no deformar o aplastar el alambre, los rodillos impulsores varían de acuerdo con las propiedades del alambre, los rodillos son construidos de metal o resina fenólica reforzado con fibras.

Los rodillos fabricados con resinas fenólicas se utilizan para barras de cerámicos, mientras que los rodillos fabricados de metal se utilizan para alambre, los cuales pueden estar moleteados para alambres duros.

- Alimentación de polvo.

Es un subproceso común e importante porque se utiliza en muchas aplicaciones de la gama de proyección térmica.

La característica más común en todos los alimentadores de polvo es la salida, es decir, una corriente de gas portador en el que la materia prima en polvo es arrastrada y entregada en el puerto de inyección de polvo en el chorro de la pistola.

Alimentadores de polvo se pueden agrupar en tres categorías básicas:

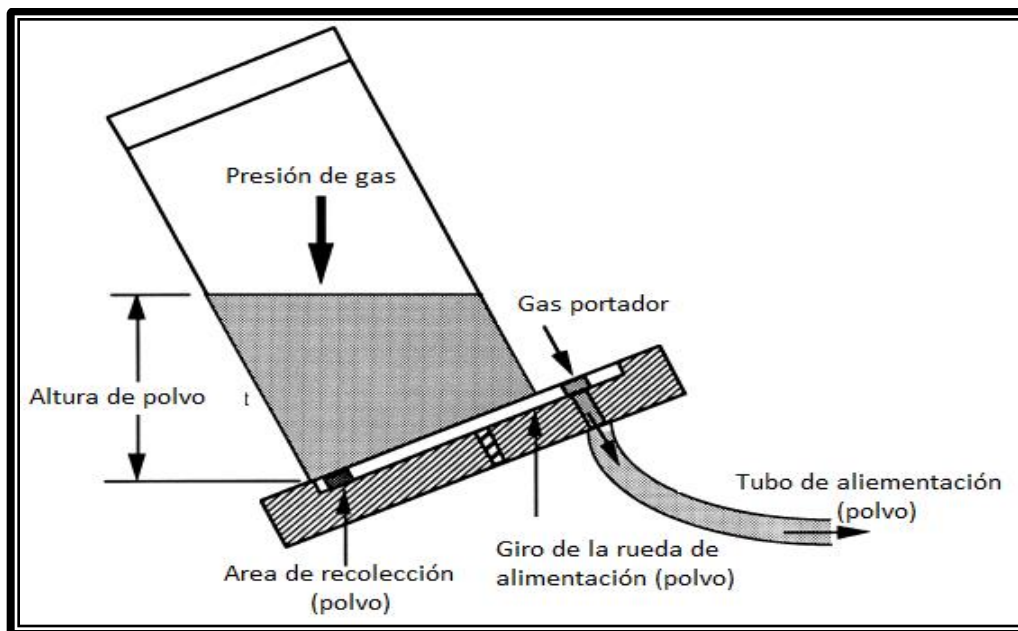
- Alimentador por gravedad de tolvas.

Estos dispositivos son simples contenedores, generalmente con forma de embudo fondo, que permiten que el polvo fluya libremente, asistida por la gravedad, desde el fondo del embudo. La Velocidad de alimentación en estos dispositivos se controla por una válvula de aguja situada en el puerto de salida del embudo.

- Alimentadores volumétricos de polvo

Utiliza un mecanismo de desplazamiento positivo para entregar paquetes de polvo en un carburador, donde es recogido por la corriente de gas portador. El Mecanismo volumétrico incluye tornillos ranurados o ruedas. El tornillo o rueda gira dentro de una lecho de polvo, el polvo se desplazada por el tornillo o son recogidos por la rueda y llevado al carburador, en el que se suspende en el gas portador [8].

La velocidad de alimentación es controlada por la rueda o tornillo, la mayoría de los fabricantes ofrecen diferentes tornillos ranurados o ruedas con diferentes tamaños de franjas o agujeros para los polvos de alimentación. La velocidad de alimentación se ve afectada en menor medida por la gravedad, el volumen de polvo en el alimentador, características de polvo, y el flujo de gas portador. La Figura 10 muestra esquemáticamente un diseño común de un alimentador volumétrico [8].



**Figura 10.** Diseño de un alimentador volumétrico [8].

➤ Alimentador de lecho fluidizado.

La intención del diseño es el de suspender un volumen controlado de polvo en un lecho con un volumen controlado de gas de tal manera que una muestra de polvo se puede extraer a una velocidad uniforme. Para lograr esto, la cama debe de estar en continuo movimiento, es decir, fluidizado y los volúmenes de gas y polvo que se está eliminado debe ser continuamente remplazado.



La tasa de alimentación de polvo en lecho fluidizado se ve afectada por las características del polvo y la distribución del tamaño de partícula, una buena distribución de tamaño de partículas se puede alcanzar por el flujo de gas [8].

#### **2.3.4 Movimiento de avance relativo.**

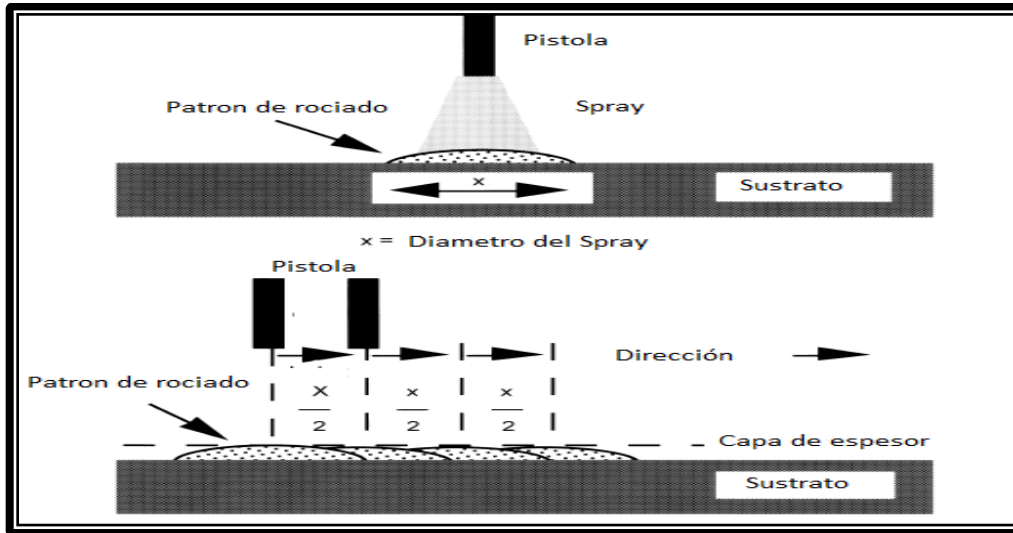
El movimiento de avance relativo es la velocidad de desplazamiento entre la pistola y superficie del sustrato. Una velocidad demasiado elevada proporciona un espesor insuficiente y con muchos defectos. Por contrario una velocidad muy baja provoca un excesivo calentamiento del sustrato.

Una capa uniforme resulta cuando el patrón de rociado se deposita uniformemente a través de la superficie objetivo. Ajustando el movimiento relativo entre la antorcha y el sustrato de tal manera que el patrón de rociado se indexe a aproximadamente un medio del diámetro del patrón de rociado para cada pasada sobre el área objetivo, se traslapan los patrones de rociado, en consecuencia, se producirá una capa uniforme.

Un ciclo a través de la superficie del sustrato produce una capa completa, capas múltiples producen el espesor deseado. Sobre una superficie plana, lo anterior puede conseguirse mediante el movimiento de la antorcha sobre los ejes X-Y de un plano paralelo a la superficie del sustrato, estando éste en forma estacionaria.

Después de que la antorcha se traslada en dirección X a través de la superficie, se indexa ésta en la dirección Y para la siguiente pasada adyacente, y de este modo se repite la secuencia para recubrir la totalidad de la superficie del sustrato.

Para objetivos en rotación, (en concreto, cuando un cilindro es rociado) la antorcha debe moverse continuamente en un solo eje paralelo al eje de rotación de la pieza.



**Figura 10.** Movimiento de avance relativo [8].

# **CAPÍTULO 3**

## **Caracterización de superficies.**

### **3.1 Resistencia al desgaste.**

El desgaste es definido como el proceso de eliminación de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso de desgaste, el material puede ser eliminado de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una superficie a otra, la pérdida de masa o volumen neto de la interface sería cero, aunque una de las superficies será desgastada. Además, hay varios tipos de desgaste: adhesivo, abrasivo, químico, corrosivo, etc. El modo dominante de desgaste puede cambiar de uno a otro por razones que incluyen cambios en las características superficiales del material y las respuestas superficiales dinámicas causadas por el calentamiento por fricción y el desgaste.

El desgaste se ha convertido en una necesidad fuerte de la tecnología avanzada y confiable del futuro. La tasa de desgaste cambia drásticamente en la gama de  $10^{-15}$  a  $10^{-1}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$ , dependiendo de las condiciones de funcionamiento y de selección de materiales [9].

El desgaste ocurre debido a la aparición de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante eliminación gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaños desde niveles atómicos hasta micras.

En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tiene en común la eliminación de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son el adhesivo y el abrasivo.

### **3.2 Adherencia.**

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), que indica normas y métodos para el control de materiales, define la adherencia como la condición en la cual dos superficies son unidas por fuerzas de valencia o por anclaje mecánico o ambas.

La buena adherencia es un requisito fundamental de cualquier sistema de proyección térmica, y está determinada por una gran cantidad de factores, muchos de los cuales son difíciles de controlar si el proceso no se controla cuidadosamente. En ingeniería, la adherencia es la fuerza física de una interfaz entre las regiones de un sistema, las cuales se encuentran en los límites de grano de los sólidos en contacto de los sistemas.

La falta de adherencia causa la separación de los materiales o cerca de la intercara sobre un área, generalmente bajo tensión [9]. La buena adherencia se logra cuando la región de la interfaz no falla bajo condiciones de servicio de la pieza, ni en los niveles bajos de esfuerzos bajo tensión en la fabricación de la misma [9].

La adherencia es determinada por la naturaleza de las tensiones que aparecen en la interfaz y la energía necesaria para propagar la fractura. La buena adherencia es promovida por la alta resistencia a la fractura de los materiales, baja concentración de defectos, y bajo gradientes de tensión.

La baja adherencia puede atribuirse al bajo grado de vinculación química, pobre contacto interfacial, defectos, y tensiones. La pérdida de adherencia puede también ocurrir debido a otros factores por ejemplo: corrosión o solución en contacto con la interfaz del material, generación de defectos, difusión o precipitación de especies en la interfaz [9].

Hay una gran cantidad de pruebas relacionadas con la medición de la adherencia. Las pruebas de adherencia se pueden clasificar por el método en que la tensión es aplicada a la capa del recubrimiento. Los siguientes son algunos tipos de pruebas de adherencia:

- Prueba tensiles.
- Pruebas de deformación.
- Pruebas de deformación del sustrato.
- Pruebas de abrasión.
- Fatiga térmica.

### **3.3 Dureza.**

La dureza en un material se puede definir como la resistencia del material a la deformación plástica producida por un indentador de un material más duro. La dureza se mide mediante el cociente entre la carga aplicada y el área total de la huella o impronta. La dureza de un material es una de las propiedades mecánicas más importantes dado que influye en su comportamiento tribológico y su resistencia a la fatiga. La dureza de un material está determinada por la magnitud de las fuerzas intratómicas y la microestructura.

Desde el punto de vista atómico, se presenta alta dureza cuando hay una combinación de alta energía de cohesión, longitudes de enlace cortas y un alto porcentaje de enlaces covalentes [9].

Los altos contenidos de enlace covalente restringen la propagación de grietas. El diamante, es el material de más alta dureza y se caracteriza por estar compuesto completamente por uniones covalentes. En general, la dureza disminuye proporcionalmente al disminuir el porcentaje de iones covalentes.

Muchos trabajos han intentado relacionar la dureza con la estructura atómica en función de un único parámetro, tales como la energía de superficie, la entropía vibratoria, la longitud y fuerza de unión a corto alcance, etc. Un parámetro de importancia que relaciona las fuerzas intratómicas es el cociente entre el calor de sublimación (o el calor de formación) y el volumen molar. Experimentalmente se ha observado que cuando este parámetro aumenta, la dureza también aumenta.

La dureza de un material también es afectada por efectos de la microestructura, aquellas estructuras donde la resistencia a la generación y propagación de grietas sea mayor y que el número de sistemas de deslizamiento sea bajo, presentan la mayor dureza. En este caso el valor de la dureza de recubrimiento dependerá del tamaño de grano, los esfuerzos residuales, la textura y su densidad. Los valores de dureza regularmente son medidos por métodos de indentación, de tal manera que conocer el proceso de deformación plástica, es esencial para el entendimiento de los resultados obtenidos. Esto también implica que la dureza obtenida es fuertemente dependiente del método de indentación empleado. El proceso que ocurre durante la indentación envuelve una distribución compleja de esfuerzos, lo cual hace que los resultados sean difíciles de interpretar en términos de modelos físicos.

El tamaño de grano puede controlar dureza de un material a través del modelo Hall-Petch.

$$H = H_0 + K \frac{1}{d^{1/2}}$$

Donde H representa la dureza del material,  $H_0$  es la dureza intrínseca, K es una constante que depende el material y d es el tamaño de grano. El efecto Hall-Petch se basa en el apilamiento de dislocaciones en los límites de grano, es decir, al reducir el tamaño de grano se incrementa el efecto de bloqueo de dislocaciones; así, la dureza y la resistencia a la cedencia aumentan [10]. La ecuación Hall-Petch pierde validez cuando el tamaño de grano alcanza valores muy pequeños. Este valor crítico dependerá de cada material, la textura que presentan los recubrimientos también pueden afectar el valor de la dureza.

La dureza de los recubrimientos también está influenciada por la cantidad de esfuerzos residuales. El estado de esfuerzos residuales en los recubrimientos está afectado por la densidad de defectos tales como dislocaciones, defectos puntuales, gases atrapados, límite de grano, etc. En un material con una alta concentración de defectos se generan altos esfuerzos de compresión que restringen el flujo de material y así se forman materiales con alta dureza. Un valor adecuado de esfuerzos de compresión retarda al agrietamiento en el material [11].

La deformación en la red y los esfuerzos residuales en el plano se relacionan mediante la siguiente ecuación [11].

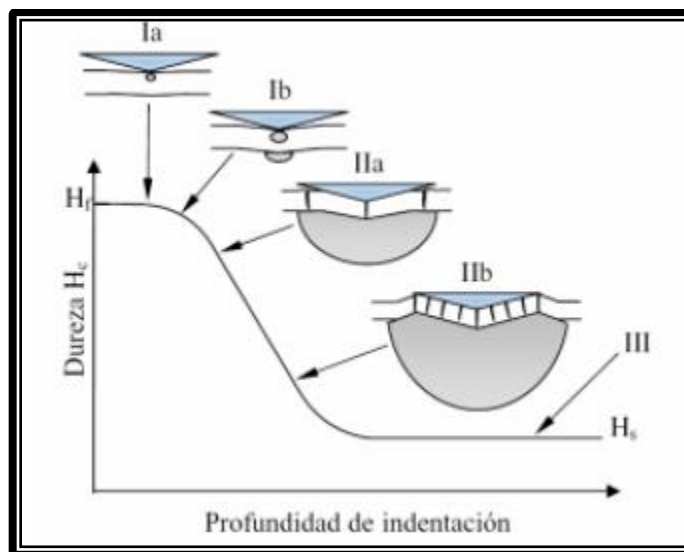
$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = -\frac{\nu_c}{E_c} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

Donde  $d$  y  $d_0$  son los espaciamientos del plano (hkl) para el recubrimiento con y sin esfuerzos residuales respectivamente,  $s_{11}$  y  $s_{22}$  son los esfuerzos biaxiales en el plano del recubrimiento,  $E_c$  y  $\nu_c$  se refieren al módulo elástico y la razón de Poisson del recubrimiento. En la Figura 11 se presenta la secuencia de los eventos más posibles cuando se varía la profundidad de penetración relativa  $\beta$  (dado por la profundidad de penetración de indentador dividida por el espesor del recubrimiento) y la dureza compuesta  $H_c$ , el cual está compuesta por la indentación total del sistema recubrimiento sustrato.  $H_r$  es la dureza del recubrimiento,  $H_s$  es la dureza del sustrato,  $H_c$  es la dureza compuesta,  $\beta$  es la profundidad de indentación relativa [11]. Estas etapas se resumen a continuación:

1. Región 0: La respuesta del recubrimiento y el sustrato es totalmente elástica. Esta región no tiene influencia en el valor de la dureza plástica.
2. Región Ia y Ib: Es caracterizada por una deformación plástica del recubrimiento y alrededor del perímetro del indentador. El valor de la dureza es mixto, pero depende ampliamente de la deformación plástica del sustrato.



3. Región IIa: Se generan las primeras grietas a través del espesor del recubrimiento y alrededor del perímetro del indentador. El valor de la dureza es mixto, pero depende ampliamente de la deformación plástica del sustrato.
4. Región IIb: Con el aumento de la carga se aumenta considerablemente la deformación plástica del sustrato, lo cual produce que el recubrimiento se agriete. Se reduce la dureza del conjunto recubrimiento/sustrato hasta muy cerca el valor de la dureza del sustrato.
5. Región III: La dureza es respuesta de la deformación plástica del sustrato.



**Figura 11.** Esquema representativo de los principales mecanismos de deformación [11].

### 3.4 Resistencia a la corrosión.

Los metales, los cerámicos y los plásticos son todos propensos a sufrir una forma de corrosión. La palabra corrosión misma, por lo general, se refiere al deterioro de metales y cerámicos, en tanto que un fenómeno similar en los plásticos se conoce comúnmente como degradación.

La resistencia a la corrosión es un aspecto importante en la selección de los materiales para aplicaciones en la industria química, de alimentos, petrolera, manufactura, etc. La corrosión no sólo ocasiona el deterioro de la superficie de los componentes y de las estructuras, también reduce su resistencia e integridad estructural. La resistencia a la corrosión depende del entorno particular y de la composición del material, los medios corrosivos pueden ser químicos (ácidos, álcalis y sales), el entorno (oxígeno, contaminación y lluvia ácida) y el agua (dulce o salada). Los metales no ferrosos, los aceros inoxidable, y los materiales no metálicos, por lo general tienen una elevada resistencia a la corrosión. La corrosión puede ocurrir en toda una superficie, o estar localizada; esto se conoce como picado. Puede ocurrir a lo largo de las fronteras de grano de los metales como una corrosión intergranular, y en la interfaz de las uniones atornilladas y remachadas, como corrosión por cavidades.

Dos metales no similares pueden formar una celda galvánica (según L. Galvani, 1737-1798), esto es, dos electrodos en un electrolito en un entorno corrosivo incluyendo la humedad y causar corrosión galvánica. Las aleaciones de dos fases son más susceptibles a la corrosión galvánica, por la separación física de los dos metales diferentes involucrados, que las aleaciones de una sola fase o de los metales puros; como resultado, el tratamiento térmico puede influir en la resistencia a la corrosión.

La corrosión puede actuar de forma indirecta. El agrietamiento por esfuerzo-corrosión es un ejemplo del efecto de un entorno corrosivo en la integridad de un producto que, tal y como fue manufacturado, quedó con esfuerzos residuales. De la misma manera, los metales trabajados en frío tienen mayores probabilidades de tener esfuerzos residuales, por lo que son más sensibles a la corrosión que los metales trabajados en caliente o recocidos.

### 3.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que utiliza señales periódicas para perturbar una superficie y con esto medir una respuesta electroquímica que se pueda utilizar como información en el análisis sobre el mecanismo y cinética de la corrosión.

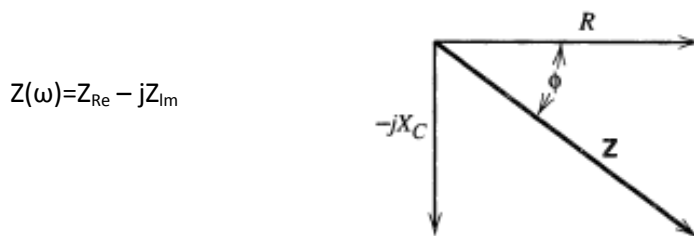
En el procedimiento experimental comúnmente utilizado se aplica una señal sinusoidal de voltaje y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, aunque es posible aplicar una pequeña cantidad de corriente y medir la respuesta del potencial. El voltaje, la corriente y la frecuencia son relacionadas por la impedancia en una forma análoga a la ley de ohm [12].

$$V(\omega) = Z(\omega) I(\omega)$$

$$\omega = 2\pi f$$

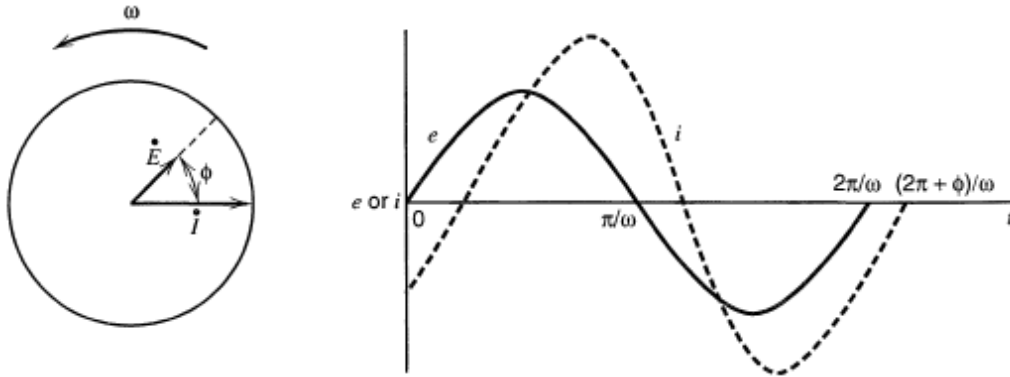
El término  $Z(\omega)$  se conoce como la impedancia compleja y explica la relación entre las amplitudes del voltaje, la corriente, así como el rango de frecuencias utilizado, donde la impedancia depende de la frecuencia.

Entonces una impedancia puede ser completamente definida especificando las magnitudes de su componente real e imaginaria Figura 12.



**Figura 12.** Vector de impedancia derivado de un diagrama de fasores.

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Antes de modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda sinodal es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fase y las amplitudes del voltaje y corriente Figura 13 [12].



**Figura 13.** Diagrama de fasores. Muestra la relación entre el voltaje y la corriente con respecto a la frecuencia  $i = I \sin(\omega t + \phi)$

### 3.5.1 Gráfico de Nyquist y Bode.

Los gráficos de Bode y Nyquist muestran una visualización de los resultados obtenidos mediante EIS, teniendo que los puntos en los gráficos representan la impedancia de ese punto a la frecuencia correspondiente.

En el gráfico de Nyquist se muestra la frecuencia que se encuentra localizada de acuerdo a los valores real e imaginario de sus componentes, teniendo que la magnitud de la impedancia está dada desde un punto de la frecuencia al punto de origen del diagrama, definiendo el ángulo de fase como el ángulo que existe entre el eje real y el vector de impedancia Figura 14.

El diagrama de Bode es una gráfica cartesiana donde el eje de las abscisas representa el logaritmo en base diez de la frecuencia y el eje de las ordenadas representa la magnitud de la impedancia Figura 15a. Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase Figura 15b.

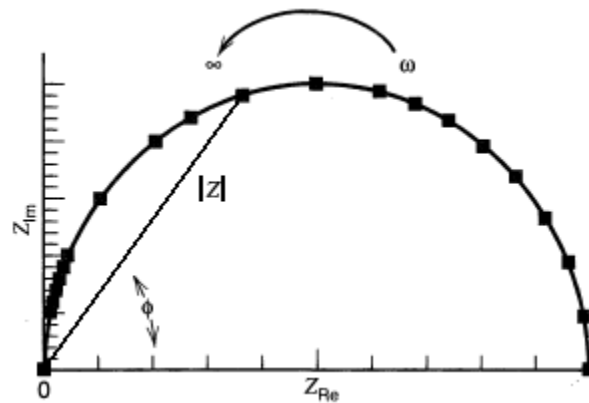


Figura 14. Gráfico de Nyquist.

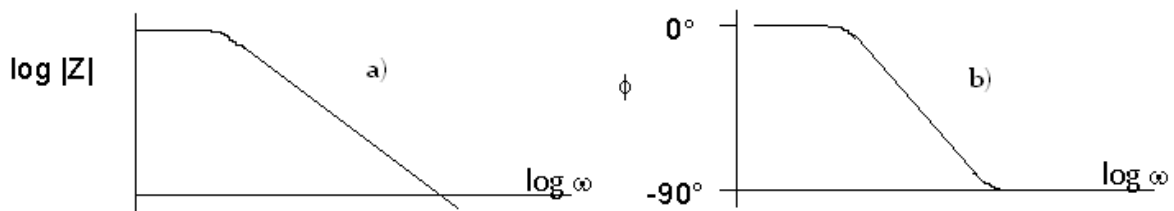


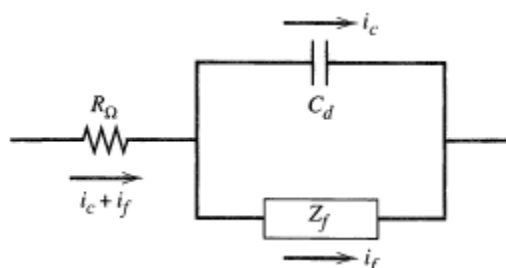
Figura 15. Diagrama de Bode; a) Diagrama de Bode con la magnitud de la impedancia, b) Diagrama de Bode con el ángulo de fase.

### 3.5.2 Circuito Equivalente.

En un sentido general, una celda electroquímica se puede considerar simplemente una impedancia debida a una pequeña excitación sinusoidal; por lo tanto se podrá representar su funcionamiento por un circuito equivalente de los resistores y de los condensadores que pasan la corriente con el mismo ángulo de amplitud y fase que la celda verdadera bajo la misma excitación.

Un circuito frecuentemente utilizado es el circuito equivalente de Randles Figura 16. Se introducen los elementos paralelos porque la corriente total a través del interfaz de trabajo es la suma de distintas contribuciones de un proceso farádico  $i_f$  y de la carga de doble-capa  $i_c$ . La capacitancia de la doble capa es casi una capacitancia pura; por lo tanto es representada en el circuito equivalente por el elemento  $C_d$ . Los procesos farádicos no pueden ser representados por los elementos de circuito lineales simples como resistencias  $R$  o capacitores  $C$ , cuyos valores son independientes de la frecuencia. Debe ser considerado como impedancia general,  $Z$ .

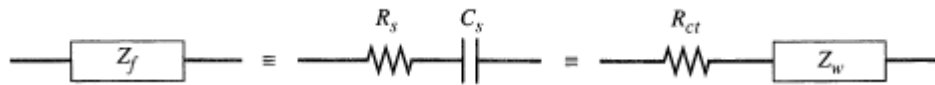
Por supuesto, toda la corriente debe pasar la resistencia de la solución; por lo tanto  $R_f$  se inserta como elemento de la serie para representar este efecto en el circuito equivalente [12].



**Figura 16.** Circuito de Randles.

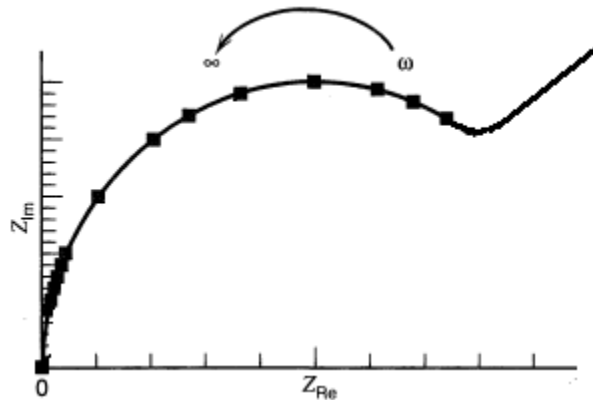
Una representación más simple de la impedancia farádica es tomar como combinación de una serie que abarca las resistencias en serie,  $R$ , y una pseudo capacitancia,  $C_s$ . Una alternativa más es separar una resistencia pura  $R_s$ , resistencia a la transferencia de carga, de otra impedancia,  $Z$ , impedancia de Warburg, que representa una clase de resistencia a la transferencia de masa Figura 17. En contraste  $R_Ω$  y  $C_d$  son elementos casi ideales, siendo que los componentes de la impedancia farádica no son lineales ya que varían con la frecuencia.

El circuito equivalente representa el funcionamiento de la celda a una frecuencia dada pero no en otras frecuencias [13].



**Figura 17.** Subdivisión de la impedancia farádica.

El circuito equivalente mostrado en la Figura 16, se vería reflejado en un gráfico Nyquist para un proceso electroquímico simple como el mostrado en la Figura 18, observando un semicírculo que representa la zona de transferencia de carga y pendiente la cual representa difusión.



**Figura 18.** Representación en el gráfico de Nyquist del circuito de Randles.

### 3.6 SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es de suma utilidad para el estudio de la microestructura de las muestras. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.

Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo.

El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5-50kV), es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se defleca por medio de bobinas de modo de barrer la superficie seleccionada de la muestra[13].

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retro dispersados, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modular la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada.

Si se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada.



La gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x y las máximas resoluciones son de 50Å.

Requisitos de la muestra para SEM:

- Remover completamente el agua, solventes, u otros materiales que puedan evaporarse al vacío de la columna.
- Montar firmemente todas las muestras.
- No se pueden analizar muestras no metálicas como:
  - Plantas
  - Insectos
  - Uñas
  - Cerámicas

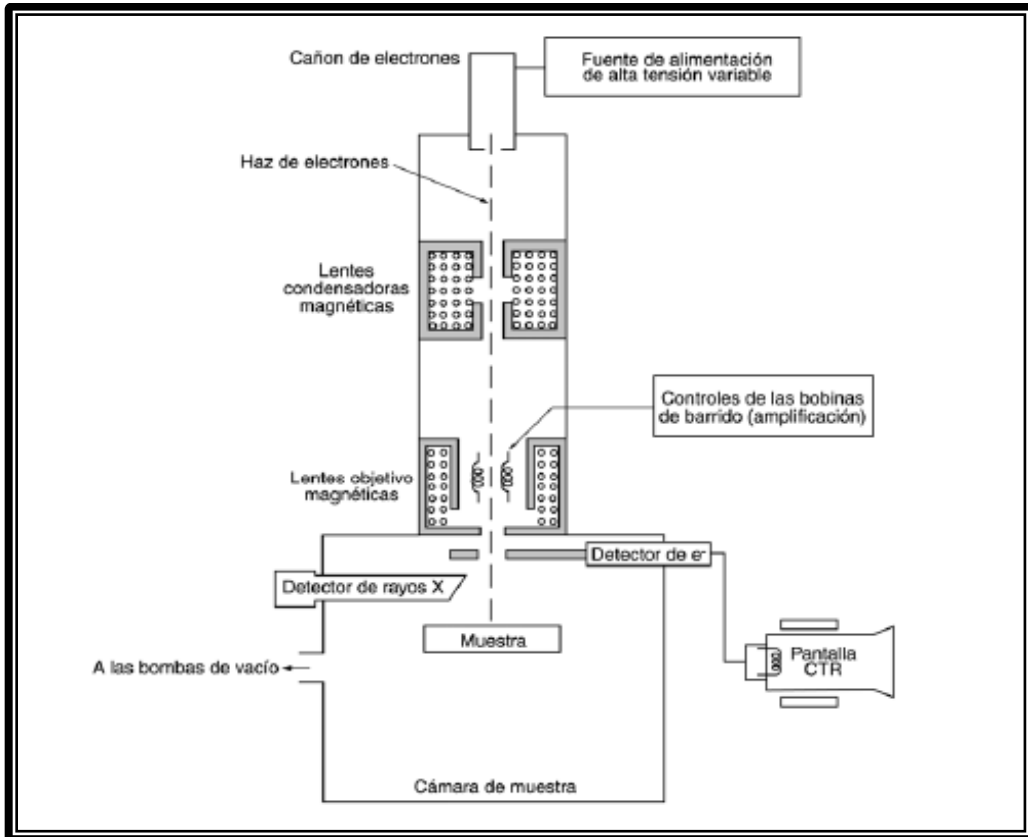
A menos que se recubran con una capa metálica.

Ventajas de la técnica SEM:

- Técnica no destructiva.
- Observación de la muestra.

Desventajas de la técnica SEM:

- La columna siempre debe estar al vacío, de otra forma corre peligro de flamabilidad
- Utiliza nitrógeno líquido constantemente
- No es una técnica cuantitativa, es semicuantitativa
- Analiza elementos con número atómico alto, trabaja por partículas
- Tiempo de análisis muy largo.



**Figura 19.** Esquema de un SEM.

# **CAPÍTULO 4**

## **Experimentación.**

#### **4. Experimentación.**

El desarrollo de nuevos materiales metálicos como cerámicos para su aplicación en recubrimientos protectores frente a al corrosión y desgaste, es un tema de gran interés desde el punto de vista industrial, estos recubrimientos son sistemas complejos formados por una monocapa.

Para la deposición de los recubrimientos se emplearán dos procesos diferentes de proyección térmica por flama con alimentación de polvos y alambre, el segundo de ellos permite alcanzar temperaturas y velocidades de partículas mucho más elevadas que el primero.

Se realizarán estudios comparativos del desempeño de los recubrimientos proyectados, haciendo especial énfasis en su efecto sobre su resistencia al desgaste y a la corrosión.

En concreto, se realizarán las siguientes actividades:

Preparación de probetas.

- Rugosidad.
- Limpieza.

Generación de los recubrimientos por proyección térmica por flama por polvo y alambre.

- Microestructura.

Medición de microdureza y rugosidad de los recubrimientos obtenidos.

Estudio de corrosión y desgaste mediante ensayos acelerados.

#### 4.1 Preparación de las probetas.

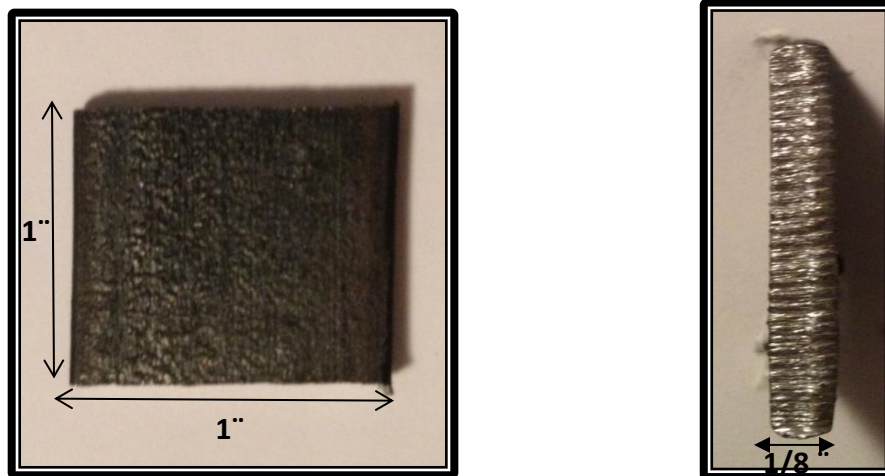
##### Material base.

El material del sustrato utilizado para la realización de este trabajo fue un acero AISI 1018 (solera estirada en frío Cold Rolled), cuya composición química aproximada se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Composición en % en peso del acero AISI 1018.

Material	Contenido	% C	% Mn	% P	% S	% Si
Acero 1018	Min	0.15	0.60	0.040	0.050	0.15
	Max	0.20	0.90			0.35

Las probetas se cortaron hasta conseguir las siguientes dimensiones de (1"x1"x 1/8")  
Figura 20.



**Figura 20.** Geometría de las probetas utilizadas en la experimentación.

## 4.2 Rugosidad del sustrato.

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

Las condiciones del granallado para el sustrato fueron:

- ❖ Presión de compresor (7 Bar)
- ❖ Tiempo de proyección (intervalos 0.5 min de 0 a 5 min)
- ❖ Distancia de proyección entre el sustrato y la boquilla:  $\approx 10$  cm.
- ❖ Ángulo de impacto del haz de partículas:  $\approx 90^\circ$
- ❖ Granalla angular de arena de alúmina negro G22. Es el abrasivo más usado para máquinas de presión en cabinas, tiene una dureza de 60 a 62 HRC, y puede ser usada en sustratos de materiales duros. La granalla de hierro templado se mantiene afilada más tiempo y se fractura durante su uso para producir nuevos y afilados lados cortantes. En muchas aplicaciones una mezcla de tamaños de grano es más eficiente que un solo tamaño.

En el granallado de los sustratos, ver Figura 21, la variable a manejar fu el tiempo, tomar intervalos de 0.5 [min], de 0 a 5 [min], y posteriormente ampliar el intervalo hasta 5 [min].



**Figura 21.** Proceso de granallado.

Para la evaluación de la rugosidad superficial se llevó a cabo un ensayo cuantitativo del sustrato estudiado.

Para la determinación cuantitativa de la rugosidad superficial del sustrato se empleó un rugosímetro bidimensional de contacto con punta palpadora de diamante de forma cónica (90°) con 5  $\mu\text{m}$  de diámetro en la punta, de resolución mínima de 0,1  $\mu\text{m}$  (Surftest - 420, Mitutoyo, Japón) ver Figura 22.



**Figura 22.** Rugosímetro digital

Recogiendo los parámetros de las lecturas obtenidas en el rugosímetro  $R_a$  (valor promedio aritmético de todas las distancias absolutas del perfil de rugosidad desde la línea central),  $R_z$  (valor promedio aritmético de la altura máxima entre pico y valle, en cada uno de los tramos de medida) y  $R_{max}$  (altura máxima entre pico y valle medida en la longitud total evaluada), en la Tabla 6 se muestra los datos obtenidos en las pruebas de variación de tiempo de granallado contra rugosidad  $R_a$ .

**TABLA 6.** Valores obtenidos en la prueba de rugosidad.

Probetas	Tiempo (min)	Rugosidad ( $\mu\text{m}$ )
1	.5	8.5
2	1.00	10.7
3	1.5	11.2
4	2.00	11.5
5	2.5	12.0
6	3.00	12.0
7	3.5	12.5
8	4.00	12.7
9	4.5	13.7
10	5.00	12.3

Por medio de la geometría de la superficie a trabajar y del tiempo invertido en el proceso, la velocidad de la pistola de granallado respecto a la superficie del sustrato es 50.8 [cm/min]. Para el rango de valores utilizado, se puede notar que la rugosidad mínima obtenida es de 8.5 [ $\mu\text{m}$ ], la máxima de 13.7.2 [ $\mu\text{m}$ ] y el promedio de 11.71 [ $\mu\text{m}$ ]. Para estas condiciones los sustratos de acero presentaron una adecuada rugosidad para un tiempo de 3 minutos; para tiempos mayores a éste, el comportamiento no tiene un cambio significativo de rugosidad superficial, lo que evidencia que el tiempo adecuado para el granallado es de 3 [min] Teniendo controlados los parámetros y variables del proceso de preparación superficial se procede a granallar todos los sustratos con estas mismas condiciones tal como la mostrada en la Figura 23.



**Figura 23.** Sustrato granallado.



### 4.3 Limpieza del sustrato.

Se limpiaron superficialmente cada una de las probetas, mediante limpieza ultrasónica con un equipo de la marca Elma modelo 310 durante 10 min como se muestra en la Figura 24.



**Figura 24.** Equipo de limpieza ultrasónica

Se utilizó como mezcla de limpieza 100 ml de agua y 100 ml de etanol mezclados en un vaso de precipitado de 200 ml, con el fin de eliminar cualquier impureza Figura 25, óxidos o grasa presentes en la superficie para una buena adherencia entre el recubrimiento base y el sustrato.



**Figura 25.** Proceso de limpieza ultrasónica.

#### 4.4 Definición de Variables.

Las variables que se tuvieron en cuenta para el desarrollo del proyecto fueron las siguientes:

- Tiempo de proyección: los tiempos utilizados fueron de 0.20 seg y 0.30 seg.
- Abertura de boquilla (válvula) en pistola de flama de polvo número 18 y 20 como se muestra en la figura 26.



Figura 26. Sistema de apertura de boquillas número 16 y 18.

#### 4.5 Proyección térmica.

##### 4.5.1 Material de recubrimiento.

##### Alambre Zinc/ Aluminio.

El alambre que se utilizó tiene un diámetro de 1/8 " de Zinc-Aluminio; en la Tabla 4 se presentan los valores de la composición química y a la norma ISO 14919.

Tabla 4. Composición en % en peso del alambre Zinc/aluminio.

Material	%Zn	%Al	%Pb	%Cd	%Pb+%Cd	%Sn	%Fe	%Cu
Zinc/Aluminio	0.85	0.15	Max	Max	Max	Max	Max	Max
			0.005	0.005	0.006	0.001	0.05	0.01

### Polvo Carburo de Silicio.

El polvo se denomina con el nombre comercial de Carburo de Silicio (SiC) de BUEHLER P280 (USA). Este polvo presenta una granulometría con una distribución de tamaño de partícula de 22  $\mu\text{m}$ , lo que indica que se han formado por sinterización y posterior trituración. Su composición química se observa en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Composición en % en peso de polvo Carburo de silicio.

Material	%SiC	%C	%Si	%Fe	%S10
Carburo de Silicio	0.99	0.0015	0.0025	0.007	0.0040

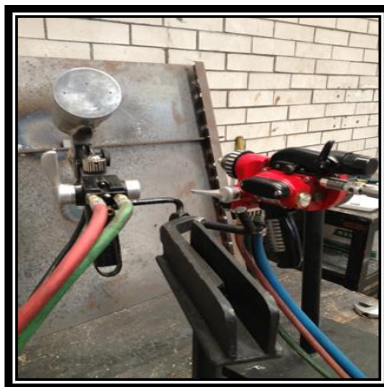
#### 4.5.2 Pre calentamiento del sustrato.

Se realizó a una temperatura aproximada de 150°C midiendo está por medio de un pirómetro digital de la marca CEM modelo DT-8869 Figura 27, para evitar un alto gradiente de temperatura entre el sustrato y las partículas depositadas, el cual puede crear tensiones residuales que afectarán la adherencia del recubrimiento.



**Figura 27.** Pirómetro digital.

La aplicación del recubrimiento de ZnAl-SiC se realizó utilizando simultáneamente los equipos de Sulzer Metco 5P-II (pistola de polvo) y Sulzer Metco Wire jet-96 (pistola de alambre) Figura 28.



**Figura 28.** Equipos de proyección térmica.

Se realizó el precalentamiento del sustrato anteriormente descrito y se aplicó en primer lugar la capa de ZnAl con el equipo de proyección térmica de alambre para aumentar la adherencia entre la capa superior este equipo cuenta una entrada de aire de un compresor que aumenta la energía cinética de las partículas, en la Tabla 7 se observan las condiciones de aplicación. .

**Tabla 7.** Condiciones de aplicación para el recubrimiento de ZnAl

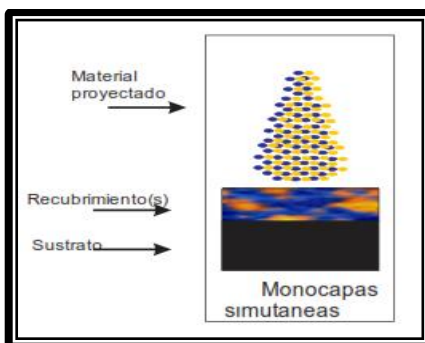
Material	Antorcha	Temperatura de precalentamiento (°C)	Distancia (cm)	Flujo de gases (kg/cm <sup>2</sup> )		Presión de Aire(Bar)
				O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	
Alambre de ZnAl	Sulzer Metco Wire jet-96	150	50	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	7
				2	1.5	

Posteriormente simultáneamente se utiliza el equipo de polvo, este equipo cuenta con un dispositivo para controlar el flujo de partículas (válvula), las condiciones de aplicación fueron diferentes para la obtención de la monocapa de ZnAl-SiC en cada caso y se puede observar en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones de aplicación para el recubrimiento de ZnAl-SiC.

Material	Antorcha	Valvula N°	Distancia (cm)	Angulo de proyección sustrato/boquilla	Presión de Aire (Bar)
ZnAl	Sulzer Metco Wire jet-96	No aplica	50	90°	7
SiC	Sulzer Metco 5P-II	18 y 20	15	30°	No aplica

Se siguieron las recomendaciones específicas en los manuales de cada equipo para la realización del proceso, ante las cuales se tiene, características de la llama: color, tamaño y proximidad con respecto a la pieza; características y manejo del combustible (oxi-acetileno) de cada equipo, para esta aplicación lo más importante a tener en cuenta son las presiones adecuadas que se deben manejar en el flujometro ( 40 bar para oxígeno y 15 bar para el acetileno para el equipo de polvo y 42 bar para el oxígeno y 17 bar para el acetileno para el equipo de alambre). En las pistolas se provoca la combustión de acetileno con oxígeno, cuya energía es capaz de fundir el polvo y el alambre de la aleación ZnAl-SiC, de este modo las partículas llegan al sustrato en un estado plástico y con una alta energía cinética y térmica que permite su unión con el sustrato; en la Figura 29 se observa las monocapas simultáneas que consiste en depositar dos materiales diferentes al mismo tiempo.



**Figura 29.** Metodología de aplicación de monocapas simultáneas.

## 4.6 Mecánica Superficial.

### 4.6.1 Microdureza.

El ensayo de microdureza se realizó en el Instituto de física de la UNAM, se utilizó la técnica de microdureza Vickers (HV) con un equipo Matsuzama Modelo MHT2 Figura 30, este equipo usa como indentador una punta pequeña de diamante en forma de pirámide y cargas tan pequeñas como la de un gramo de fuerza.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- **Indentador:** Pirámide cuadrangular de diamante.
- **Carga:** 25 [gf]
- **Tiempo :** 20 [seg]

En las mediciones de dureza de capas delgadas, se debe tener cuidado de que la penetración del indentador no llegue hasta el sustrato, de lo contrario, se estaría midiendo la dureza de una parte del sustrato y otra del recubrimiento.

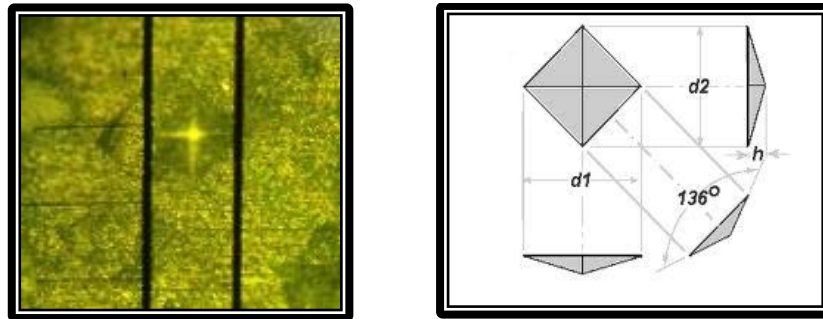


**Figura 30.** Microdurometro.

El procedimiento empleado consiste en ubicar la probeta con un acabado espejo sobre la plataforma y ajustar el lente hasta que la superficie pueda ser observada nítidamente. Posteriormente, se aplicaron cargas de 10, 25, 50 y 100 [gf].

A través del lente se ajusta la distancia cero entre las líneas verticales que miden la longitud de la línea diagonal- horizontal Figura 31, para luego mover estas líneas a los vértices, según en la Norma ASTM E384 [17].

El perfil de microdureza se realizara sobre una sección longitudinal de las probetas donde se puede apreciar el sustrato de acero, la interface de unión y el recubrimiento. Se realizaron las identaciones a lo largo de esta sección (sobre el recubrimiento). Todos los ensayos se llevaron a cabo con las mismas condiciones experimentales, para tener una base sólida de comparación entre los resultados que cada ensayo arroje.



**Figura 31.** Esquematzación del ensayo de microdureza con la indentación de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$ .

Para obtener la dureza Vickers se aplica la expresión [14]:

$$HV = 1.854 \times 10^3 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (4.1)$$

Dónde:

**HV**= Microdureza Vickers equivalente a  $[g_f/\mu m^2]$

**P**= Fuerza  $[g_f]$

**d**= Promedio de las diagonales  $[\mu m]$

#### 4.6.2 Rugosidad.

La rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real. Las mediciones de rugosidad sobre los recubrimientos obtenidos se realizaron en el Departamento de Materiales y Manufactura de la Facultad de Ingeniería empleando un rugosímetro SurfTest -420, Mitutoyo, Japón Figura 32. El cut-off del instrumento se ajustó a 0.25 mm. Los parámetros empleados para la medida de la rugosidad fue  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$ .



**Figura 32.** Rugosímetro.

#### 4.7 Tribología.

Estas Pruebas se realizaron en la Facultad de Ingeniería, Edificio de Posgrado, en el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), en un equipo de desgaste y fricción tipo punta y disco (pin-on-disk) fabricado por Swansea Tribology Centre, modelo Cignus Figura 33.



**Figura 33.** Equipo de desgaste y fricción.



Las condiciones experimentales se diseñaron de tal forma que se ajustaran a la norma ASTM G99 [18], la cual regula el tipo de ensayos, así como al mismo manual de la máquina, el cual difiere en algunas características de lo estipulado en la norma. Todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones mostradas por la Tabla 9.

**Tabla 9.** Parámetros experimentales de la prueba de desgaste.

Parámetros	
Desgaste	Punta-disco
Temperatura	Ambiente
Área de contacto	0.25 cm <sup>2</sup>
Lubricación	No
Recorrido	1000 m
Velocidad	150 rpm
Carga	Peso muerto del eje 1Kg

Por lo cual una vez que se han fijado los parámetros propios del equipo se registra el peso de las muestras mediante una balanza analítica Ohaus Modelo Pioneer de 65 (g) con una sensibilidad de 0.0001 (g). Se deja correr durante 27 minutos, que es lo que dura cada uno de los ensayos a la velocidad indicada para hacer el recorrido normalizado. Posteriormente se desmontó la probeta y se limpian para posteriormente y registrar el peso final de las probetas.

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

La ecuación (4.2) del coeficiente de desgaste indica la resistencia al desgaste que tiene un material en razón de los parámetros de la maquina:

$$k = \left( \frac{V_d H}{L S_0} \right) \longrightarrow \text{Coeficiente de desgaste}$$

Dónde:

**K**= Coeficiente de desgaste [ $\text{cm}^2/\text{kg}$ ]

**H**= Dureza del material [Rockwell-B]

**L**= Carga axial de la prueba [Kg]

**S<sub>0</sub>**= Distancia de deslizamiento [cm]

**V<sub>d</sub>**= Volumen de desgaste [ $\text{cm}^3$ ]

**Análisis dimensional.**

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

La dureza del recubrimiento viene dada en términos de la dureza Rockwell B, por lo que se recurrió a la norma ASTM E140 [19], que trata sobre los cambios de escala en dureza; así que la expresión utilizada fue la ecuación 4.3.

$$\text{HRB} = +1.14665 \times 10^2 + 8.82795 \times 10^{-2} (\text{HV}) - 1.4185 \times 10^{-4} (\text{HV})^2 - 6.69529 \times 10^3 (\text{HV})^{-1} \quad (4.3)$$

La carga axial de la muestra es, como se ha comentado, el peso muerto del eje de rotación del sistema en la configuración del aparato, es decir, el peso muerto que equivale a 1 [kg].

La ecuación 4.4 permite calcular la distancia de deslizamiento, y toma en cuenta la velocidad angular de la prueba (rpm) así como el diámetro de colocación de la misma ( $\emptyset$ ) en el plano de las probetas, ya que éste tiene varias posiciones. Para este ensayo se fijó la distancia de deslizamiento ( $S_0$ ) en un recorrido de 1000 (m), así que únicamente se despejó el valor del tiempo pues se conocían todas las demás variables. El tiempo resultante para lograr el recorrido deseado la velocidad más baja que permitió el aparato (150 rpm) fue de 27 minutos.

$$S_0 = (\text{rpm}) \cdot (\emptyset \cdot \pi) \cdot (t) \quad (4.4)$$

El último parámetro que se necesitó para obtener el coeficiente de desgaste fue el volumen de desgaste ( $V_d$ ), el cual se obtuvo al evaluar la diferencia de peso antes y después de la prueba, dividida por la densidad del material (ecuación 4.5).

$$\frac{P_i - P}{\rho} = \frac{D_p}{\rho} = V_d \quad (4.5)$$

Donde

$V_d$  = Volumen de desgaste ( $\text{cm}^3$ )

$P_i$  = Peso inicial de la probeta (g)

$P$  = Peso final de la probeta (g)

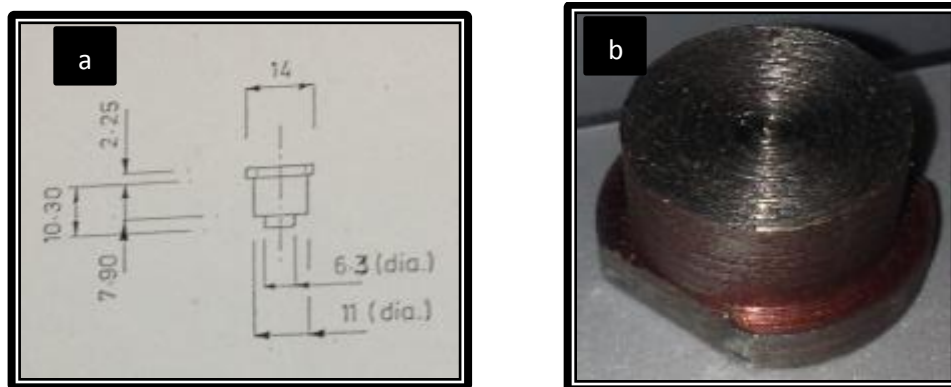
$\rho$  = densidad del material ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$D_p$  = Diferencia de pesos (g)

Una vez obtenido el coeficiente de desgaste, se determinó la razón de desgaste, la cual determina el régimen de desgaste con respecto a la carga, la carga que se contempló para la prueba fue la mínima posible que correspondió al peso muerto del eje de la máquina. La razón de desgaste se define de la siguiente forma:

$$q = KL\rho \quad (4.6)$$

Donde  $q$  es la Razón de desgaste [ $\text{kg/cm}$ ],  $k$  es el Coeficiente de desgaste [ $\text{cm}^2/\text{kg}$ ],  $L$  es la Carga axial de la prueba [ $\text{kg}$ ] y  $\rho$  es la densidad del material. Las probetas tienen una geometría particular, la cual se tomó del manual de operación de la máquina, estas deben ser maquinadas en torno y fresadora ya que se trata de un sólido de revolución sin tomar en cuenta el último escalón donde se colocara el sustrato con el debido recubrimiento como se muestra en la Figura 33.



**Figura 33.** Planos de (a) fabricación de las probetas y (b) maquinado final de las probetas.

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

Se tuvo que cortar por medio de la cizalla de pedal pequeñas muestras del recubrimiento de  $0.25 \text{ cm}^2$ , estas fueron adheridas a las probetas en la posición del punto donde se realizará el contacto de desgaste. Antes de pegar las muestras se midió el grosor de estas placas para rebajar esa longitud, es decir más soporte de probeta, tuviera la altura específica por el manual de la maquina de desgaste.

Se utilizó dos pegamentos de marcas comerciales, Kolaloca y LockTite. Los dos dieron un buen resultado, ya que no se despegó ni una muestra durante las pruebas. Igualmente se cuidó de que las muestras quedaran horizontales en las probetas base, esto es importante de forma que el desgaste se genere de forma homogénea en toda la superficie. En la Figura 34 se puede apreciar como quedaron finalmente las probetas.



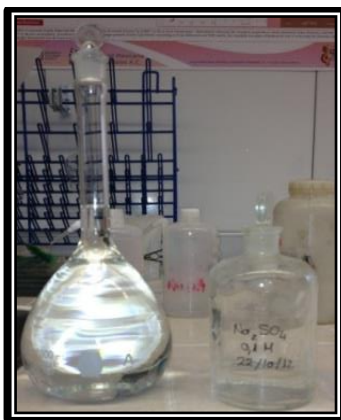
**Figura 34.** Detalles de las probetas montadas en la placas pegadas y el maquinado para sujetarse.

#### 4.8 Preparación del agente corrosivo (Electrolito).

El Sulfato Sódico es la sal más común en los depósitos de sales involucradas en la corrosión, esta sal proviene de combustibles que contienen azufre (S) en ambientes que contienen Cloruro de Sodio (NaCl), en este trabajo el Sulfato Sódico  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue preparado a una concentración de 0.1 molar/litro como se muestra en la Figura 35, cuya preparación fue la siguiente:

- Se pesaron 14.204 g. De Sulfato Sódico en una balanza analítica.
- Se disolvió la cantidad de Sulfato Sódico en un matraz de bolo de fondo plano.

En la preparación del electrolito se utilizaron reactivos de grado analítico y agua destilada, para garantizar la reducción de impurezas que pudieran alterar los resultados obtenidos.



**Figura 35.** Concentración de 0.1 molar/litro de Sulfato Sódico.

#### 4.9 Electrodo.

Los electrodos utilizados se muestran en la Figura 35; una vez que la celda fue debidamente montada, se cuidó especialmente evitar la formación de burbujas en la superficie del electrodo de trabajo, ya que éstas tienen un carácter resistivo y alteran los resultados de la dinámica del fenómeno de corrosión, así que cada vez que se inició un ensayo, se registró la zona de electrodo de trabajo para evitar que no tuviera burbujas y removerlas antes de correr las pruebas, posteriormente se verifica que todo el circuito se encuentre cerrado de manera correcta antes de encenderlo para evitar una falla en el equipo.



**Figura 35.** Electrodos utilizados para la prueba de corrosión.

#### **4.10 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).**

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

Un objetivo importante es conseguir que la espectroscopia de impedancia electroquímica caracterice, mediante un modelo único, los mecanismos involucrados en la micro estructura del recubrimiento de forma no destructiva, mediante procesos independientes.

Esencialmente, EIS conlleva la aplicación de una pequeña señal de voltaje o corriente sinusoidal de 10 kHz a 10 mHz en una celda electroquímica, midiendo la respuesta del sistema, respectivamente, tomando la amplitud y la fase. La impedancia del sistema está determinada por la división compleja del voltaje y la intensidad de corriente alterna.

Este proceso se desarrolla para cierto intervalo de frecuencia según sistema material, los parámetros relacionados con las propiedades macroscópicas de este sistema se obtienen ajustando los datos de impedancia a su modelo; esta prueba se realiza antes y después de cada voltaperimetría. Las condiciones para esta prueba se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Condiciones para la prueba de EIS.

<b>Electrodo de Referencia</b>	Sulfato Mercurico $Hg_2SO_4$
<b>Contra electrodo:</b>	Grafito
<b>Medio:</b>	$Na_2SO_4$ 0.1 M
<b>Equipo electroquímico:</b>	ACM Gill AC Instruments
<b>Frecuencia:</b>	10 kHz a 10 mHz
<b>Amplitud de señal:</b>	10 mV
<b>Velocidad de barrido:</b>	10 untons por década.

# **CAPÍTULO 5**

## **Resultados y análisis de resultados.**



## 5.1 Rugosidad.

La rugosidad de la superficie de un recubrimiento por proyección térmica puede reflejar el grado de fusión y la fuerza con que las partículas llegan al sustrato, es decir, refleja el grado de compactación y aplanamiento de las partículas durante la formación de la capa.

Por lo tanto, una rugosidad suave es el reflejo de un buen aplanamiento de las partículas, lo que permite un mejor contacto y anclaje entre las partículas (a nivel microscópico) incrementando la cohesión entre capas del recubrimiento y disminuyendo su porosidad.

En la Tabla 11 muestra los resultados de rugosidad sobre todos los recubrimientos depositados, el análisis de estas medidas indica que no existe relación significativa entre la rugosidad y la arquitectura del recubrimiento. Finalmente es preciso prestar atención a  $R_{max}$ , procurando su minimización, es recomendado mecanizar los recubrimientos realizados por proyección térmica sin importar la aplicación, ya que la condición natural de depósitos con elevados valores de  $R_{max}$  puede generar desgaste adhesivo y corrosión.

**Tabla 11.** Rugosidad  $R_a$ ,  $R_z$  y  $R_{max}$  de todos los recubrimientos depositados.

Probetas analizadas	No. Boquilla	Tiempo (seg)	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )
1	18	20	33.5	150	190
1		30	27.0	113	147
1	20	20	23.2	108	178
1		30	19.2	92	112

Los perfiles de rugosidad y los valores de  $R_a$ , medidos son acordes con los resultados obtenidos en el análisis morfológico realizado a la superficie de los recubrimientos.

## 5.2 Microdureza.

Se realizaron mediciones de microdureza, según condiciones mencionadas en el capítulo anterior, a los 4 recubrimientos. Estas mediciones se hicieron paralelas a la superficie de la muestra a una distancia media del espesor del recubrimiento.

El valor promedio de la dureza del Acero SAE 1018 es de 126 HV<sub>0.3</sub>.

No existe un sistema de conversión estándar entre la escala Vickers y la escala Rockwell solo aproximaciones numéricas en las cuales existe convención.

En las siguientes tablas se presentan las exploraciones realizadas con el fin de determinar las cargas de indentación con las que los valores de dureza son uniformes, para ello se realizaron indentaciones de 25 gr. Se puede observar que la carga de indentación la dureza varía significativamente, ello es posible debido a los parámetros de proyección, por lo que la medición resultante es un promedio de la dureza que cubre zonas defectuosas y zonas sin defectos.

Los resultados indican que conforme se incrementa el espesor del primer material en las bicapas aumenta la dureza en el sustrato, por lo anterior se recomienda realizar depósitos de este material controlando la temperatura del sustrato, cabe anotar que este fenómeno puede estar relacionado con el tamaño y masa de las probetas, el tamaño de estas no permite liberar calor rápidamente. Por otra parte se observa correlación entre el lugar de indentación y la dureza de los recubrimientos.

### 5.2.1 Recubrimiento ZnAl sin carburos

**Tabla 12.** Resultados de ensayo de microdureza para el recubrimiento.

Mediciones	1	2	3	4	5	Promedio %
HV 0.3	32.9	32.9	36.7	41.3	34.7	35.7

### 5.2.2 Recubrimiento ZnAl-SiC 20 segundos/ 18 boquilla

**Tabla 13.** Resultados de ensayo de microdureza para el recubrimiento

Mediciones	1	2	3	4	5	Promedio %
HV 0.3	55.1	61.2	63.5	57	61.2	59.6



**Figura 36.** Imagen del recubrimiento AlZn-SiC 20segundos/18 boquilla.

En la Tabla 13 podemos notar que a medida que nos alejamos de la superficie del recubrimiento la dureza se mantiene prácticamente constante alrededor de los 60 HV.

### 5.2.3 Recubrimiento AlZn-SiC 20 segundos/ 20 boquilla

**Tabla 14.** Resultados de ensayo de microdureza longitudinal para el recubrimiento

Mediciones	1	2	3	4	5	Promedio %
HV 0.3	100	83.9	105.1	95.7	100	96.6



**Figura 37.** Imagen del recubrimiento AlZn-SiC 20segundos/20 boquilla.

En la Tabla 14 podemos notar que a medida que nos alejamos de la superficie del recubrimiento la dureza se mantiene prácticamente constante alrededor de los 96 HV.

#### 5.2.4 Recubrimiento AlZn-SiC 30 segundos/ 18 boquilla

**Tabla 15.** Resultados de ensayo de microdureza longitudinal para el recubrimiento

Mediciones	1	2	3	4	5	Promedio %
HV 0.3	77.2	71.8	77.2	83.9	77.2	77.4



**Figura 38.** Imagen del recubrimiento AlZn-SiC 30segundos/18 boquilla.

En la Tabla 15 podemos notar que a medida que nos alejamos de la superficie del recubrimiento la dureza se mantiene prácticamente constante alrededor de los 77 HV.

### 5.2.5 Recubrimiento AlZn-SiC 30 segundos/ 20 boquilla

**Tabla 15.** Resultados de ensayo de microdureza longitudinal para el recubrimiento

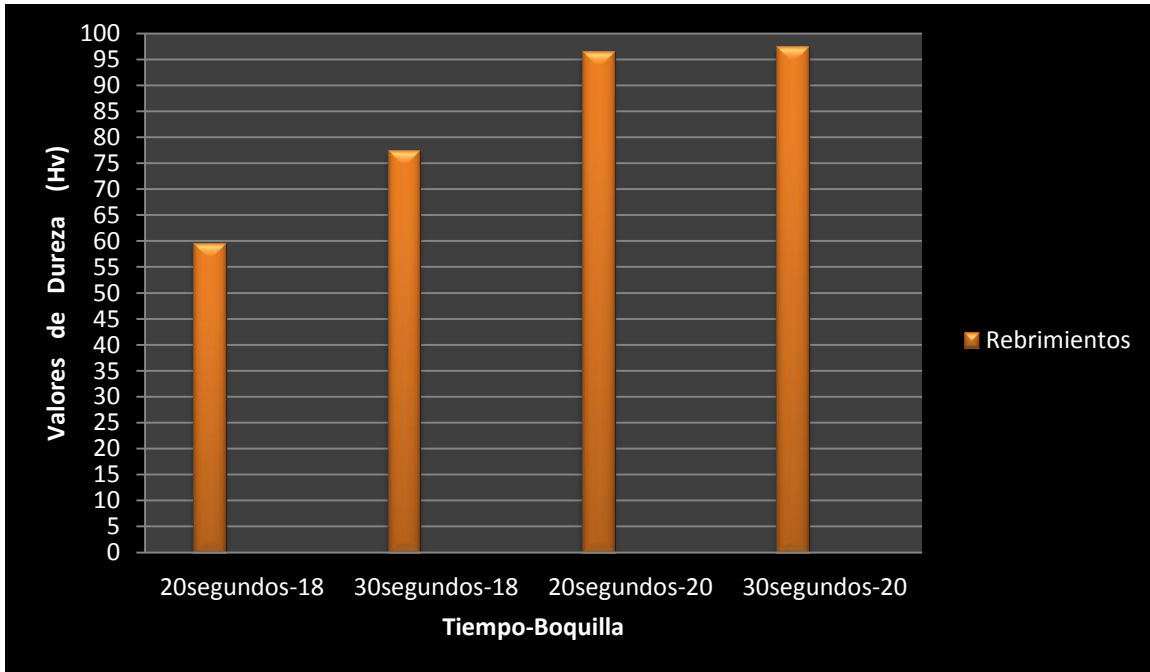
Mediciones	1	2	3	4	5	Promedio %
HV 0.3	110.2	83.9	110.2	83.9	100.2	97.6



**Figura 39.** Imagen del recubrimiento AlZn-SiC 30segundos/20 boquilla.

En la Tabla 15 podemos notar que a medida que nos alejamos de la superficie del recubrimiento la dureza se mantiene prácticamente constante alrededor de los 98 HV.

Los recubrimientos finales generados por el proceso por proyección térmica son una mezcla entre el material de aporte y el material base, cuya composición varía como función de la profundidad del recubrimiento. Esto es, en la superficie se tendrá exclusivamente material de aporte (ZnAl-SiC) y su porcentaje decrece casi logarítmicamente como función de la profundidad.



**Figura 40.** Intervalo de los valores de la dureza con distintos parámetros de proyección.

En la Figura 40 se muestra el intervalo de recubrimiento con los diferentes parámetros de proyección. Aquí se puede observar que la dureza se comporta en forma creciente; esto a causa de que la cantidad de Carburos y el espesor del recubrimiento.

Sin embargo, la cantidad de SiC contenida en la mezcla es predominante. En el parámetro de 20segundos-20 boquilla y 30segundos-20 boquilla, se observa un cambio en las columnas del comportamiento de la dureza de forma positiva, situación que se atribuye al SiC que existe en cada recubrimiento.

### 5.3 SEM.

Este ensayo se hizo de la Facultad de Química, las muestras se analizaron por microscopía de barrido de presión variable de la marca JEOL modelo 5900 LV Figura 41, con un rango de magnificación de 18X a 300,000X, una resolución de 3 nm en alto vacío y 5nm a bajo vacío.

El equipo ha permitido la realización de los siguientes estudios a lo largo de la investigación:

- Determinación de la presencia o ausencia de agrietamientos en los recubrimientos en su generación.
- Determinación de la homogeneidad superficial de los distintos recubrimientos generados sobre el sustrato, así como de sus características topográficas.
- Determinación del espesor de los distintos recubrimientos realizados, relacionando dicho espesor con las variables del proceso de generación del recubrimiento.
- Estudio de la composición química de los recubrimientos.
- Determinación de las composiciones de las partículas generadas tras el proceso de desgaste.
- Evaluación de las características protectoras de los recubrimientos frente a la corrosión. La técnica permite estudiar las superficies tras los ensayos acelerados de corrosión, y analizar la degradación en el recubrimiento.
- Estudio de la posible existencia de variaciones microestructurales sufridas por los sustratos tras el tratamiento térmico habituales de generación del recubrimiento.

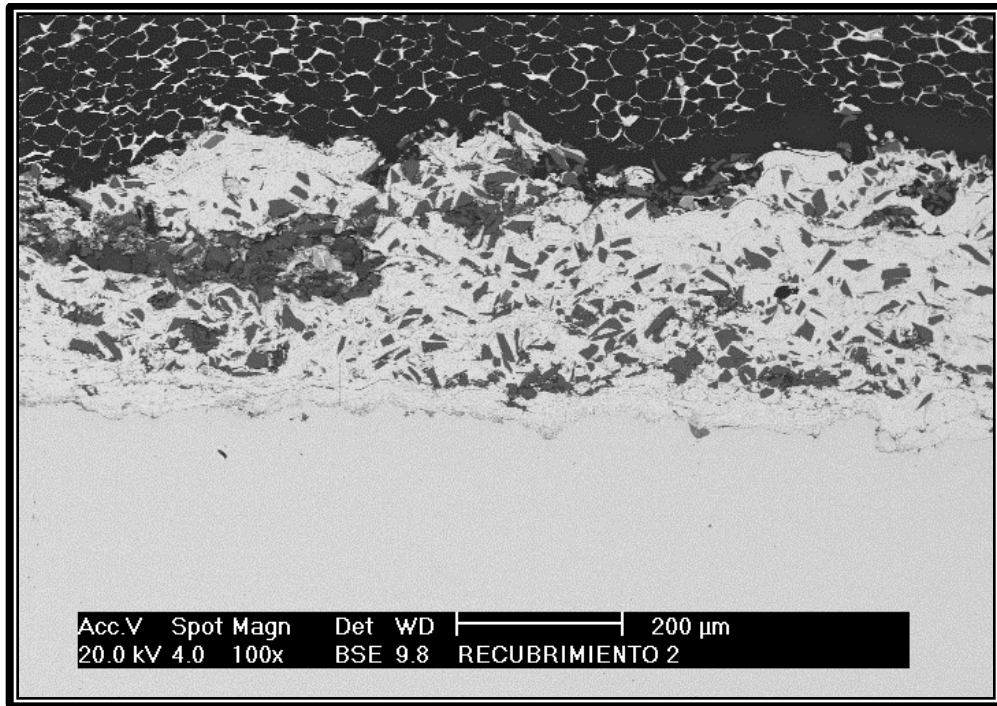
Fue importante para investigación identificar la cantidad de los polvos contenidos dentro del recubrimiento de SiC, con el fin de correlacionar los resultados con la dureza, morfología y demás resultados obtenidos.



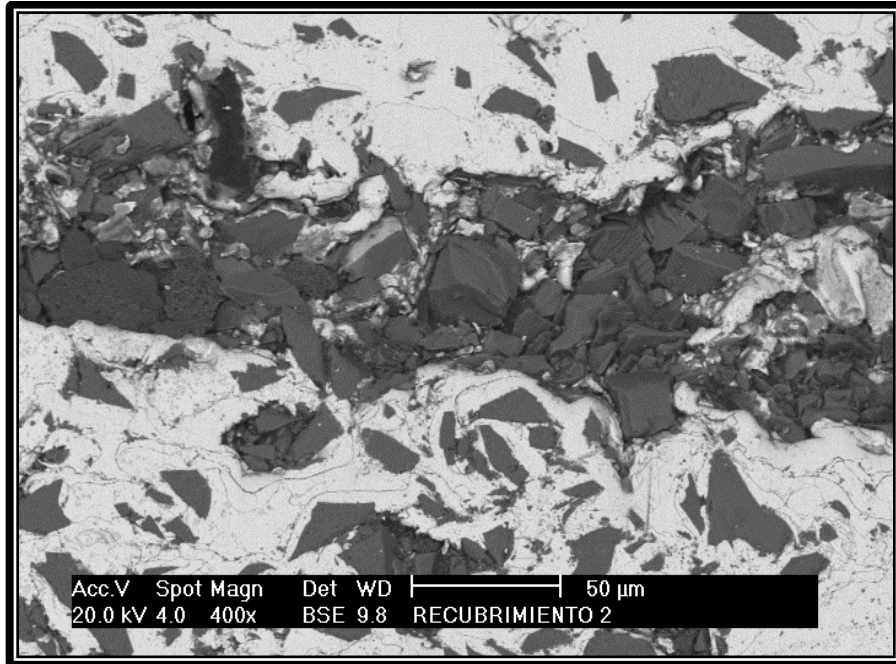


**Figura 41.** Equipo de SEM utilizado en la FQ.

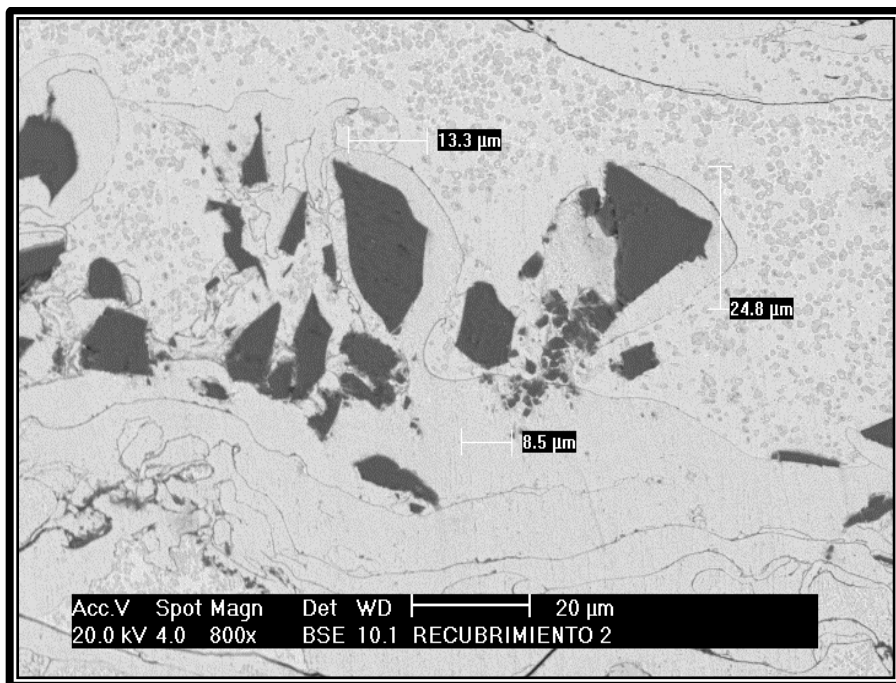
Las Figuras 42, 43, 44 muestran el polvo contenido dentro de los tipos de recubrimientos así como también la forma y tamaño del SiC, este se compone de partículas grandes y polvo aún más fino de tamaño de una micra.



**Figura 42.** Imagen de SEM en 100X de los polvos contenidos dentro del recubrimiento.



**Figura 43.** Imagen de SEM en 400X de los polvos contenidos dentro del recubrimiento.



**Figura 44.** Imagen SEM en 800X de los polvos contenidos dentro de los recubrimientos.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM del mapeo de los elementos de Carburo (C), Aluminio (Al), Silicio (Si), Hierro (Fe) y Zinc (Zn) en la superficie del recubrimiento obtenido.

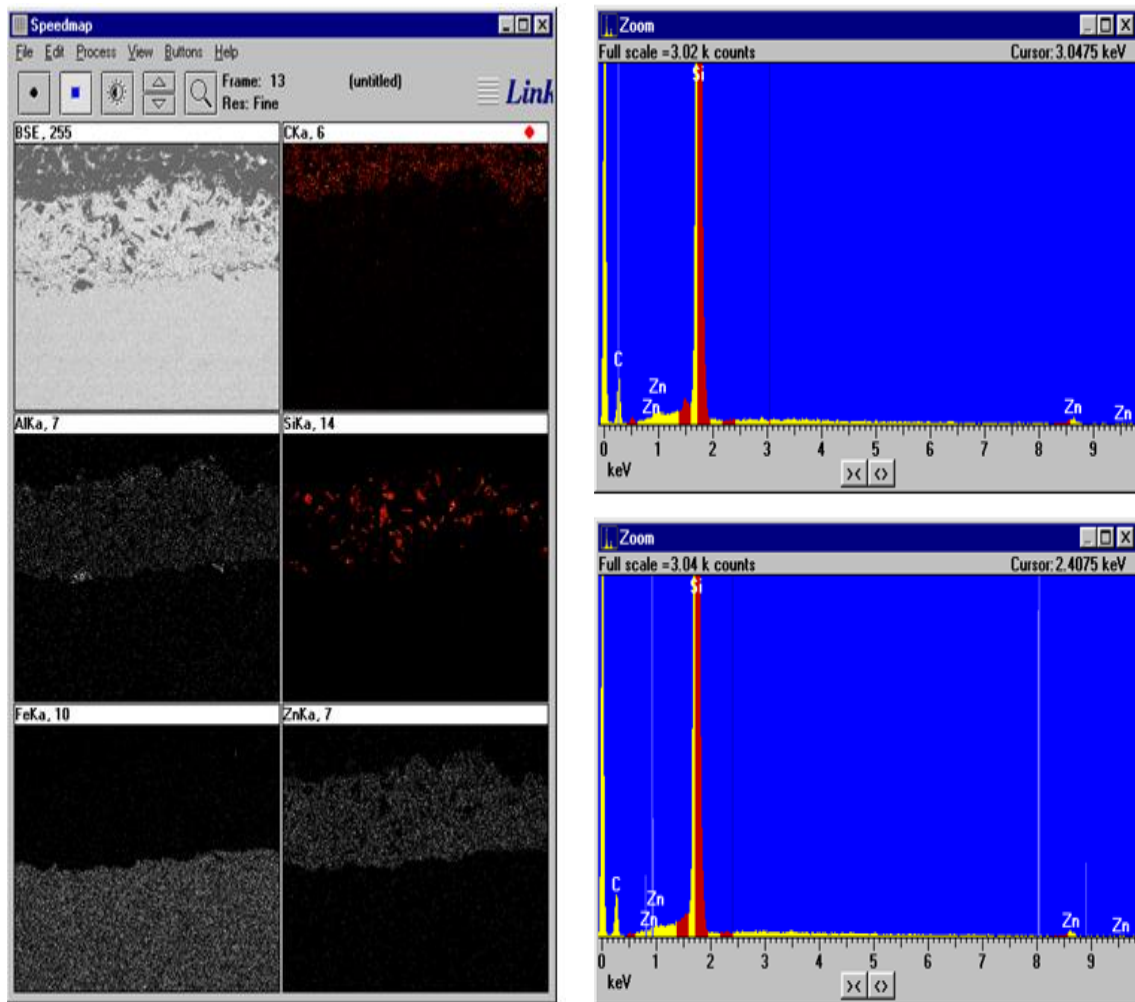


Figura 45. Mapeo químico elemental del recubrimiento.

Con respecto a la observación superficial de los tratamientos y debido a la configuración de los grupos de recubrimientos únicamente fue realizada la observación superficial de un recubrimiento por grupo, ya que representan la configuración de parámetros de las superficies de los recubrimientos, los resultados micrográficos se observan en las Figuras 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52 y 53.

De arriba hacia abajo se observan muestras representativas de los recubrimientos de 20segundos (Boquilla 18 y 20), 30segundos (Boquilla 18 y 20), los recubrimientos se presentan de arriba hacia abajo en primero en 100X, en la segundo en 400X, en la tercera un detalle a 800X y en el cuarto un detalle de 200x. En la figura se observa en elipses rojas los límites de splats y elipses verdes el SiC dentro del recubrimiento.

A partir de las observaciones realizadas y de la revisión del estado del arte existente, se propone que el mecanismo de depósito del material ZnAl pudo haber consistido en splats de alta temperatura, gran tamaño y alta fluidez para llenar espacios y generando un gran anclaje para mezclar SiC en el recubrimiento.

Esta característica de los depósitos es debida posiblemente al alto calor en la fusión, mientras que el tamaño de splat puede ser debido a velocidad de consumo de material del equipo, estos factores adicionados al rápido enfriamiento no dieron lugar a grietas por contracción térmica durante el enfriamiento.

La geometría de los splats junto con las observaciones metalográficas de estos 4 tipos de depósitos indica que los parámetros de depósito pueden estar próximos a los óptimos. Finalmente en las monocapas simultáneas se observa que los materiales proyectados se mezclaron de forma similar a la observada en otras investigaciones.

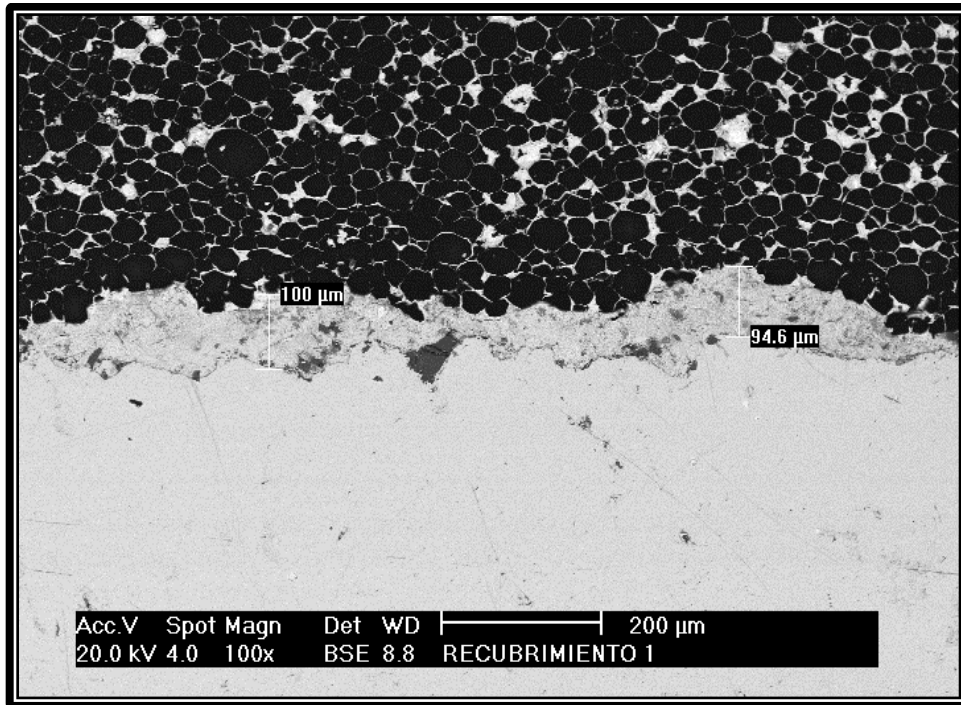


Figura 46. Imagen de SEM en 100x del recubrimiento 20 segundos-boquilla 18.

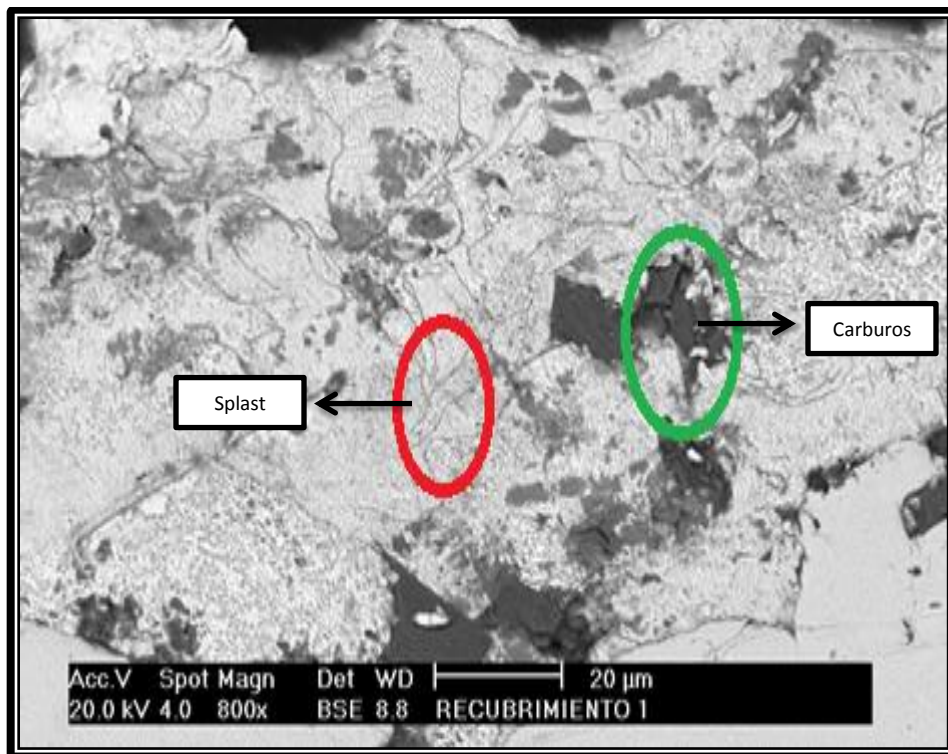


Figura 47. Imagen de SEM en 800x del recubrimiento 20 segundos-boquilla 18.

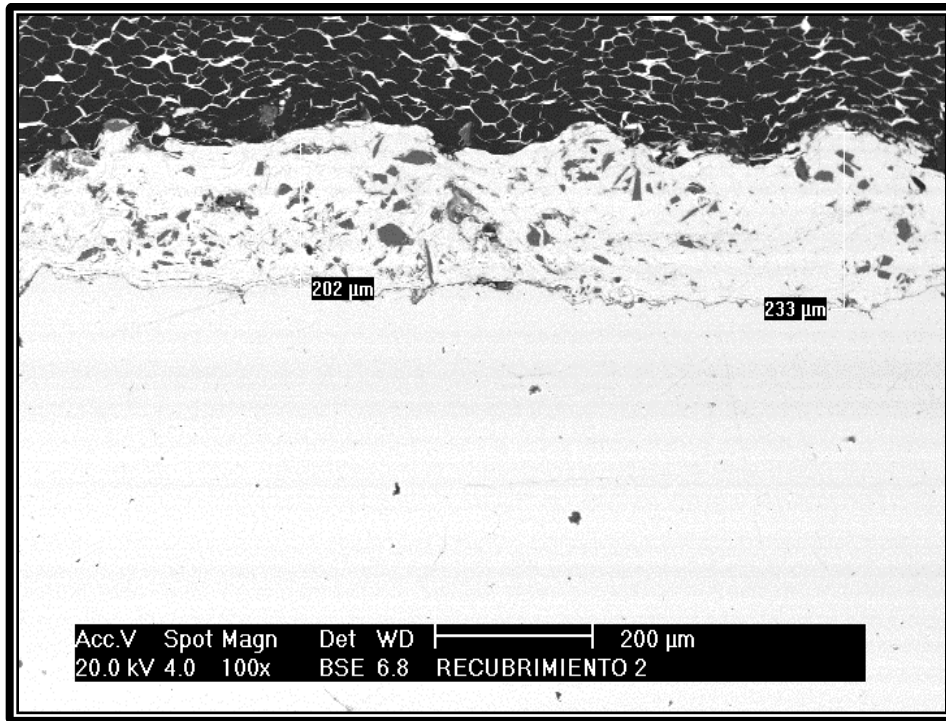


Figura 48. Imagen de SEM en 100x del recubrimiento 30 segundos-boquilla 18.

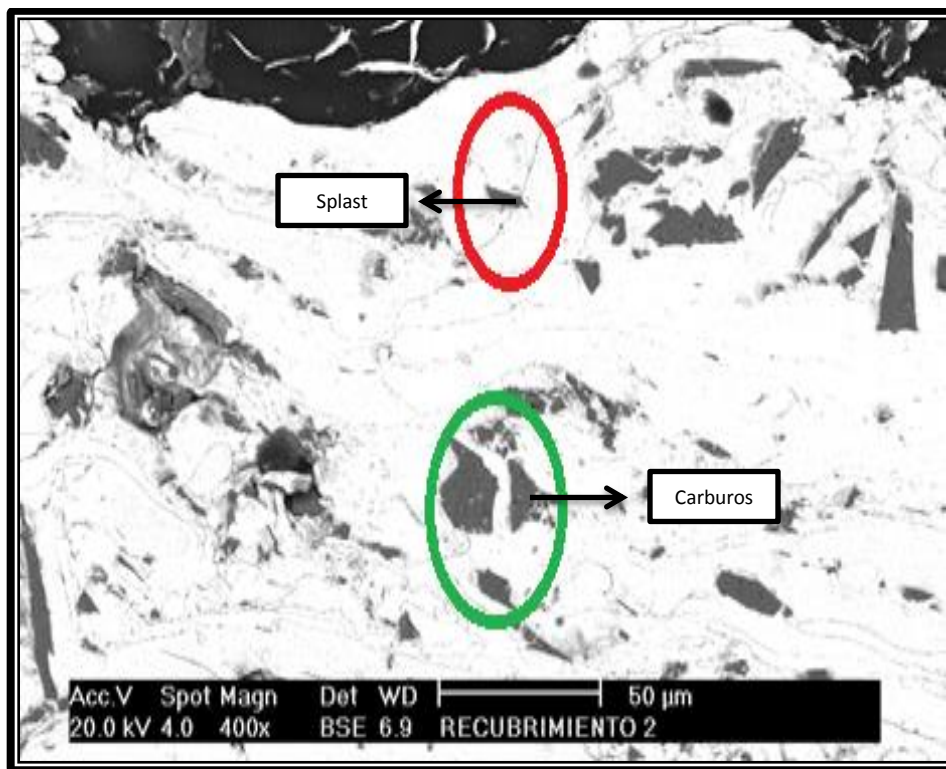


Figura 49. Imagen de SEM en 400x del recubrimiento 30 segundos-boquilla 18.

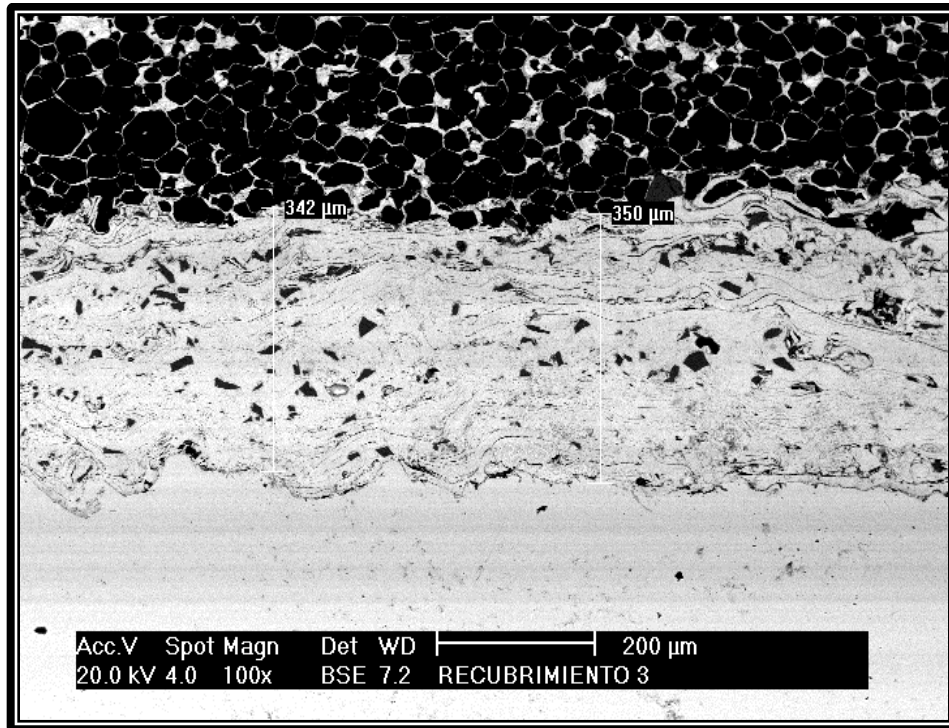


Figura 50. Imagen de SEM en 100x del recubrimiento 30 segundos-boquilla 18.

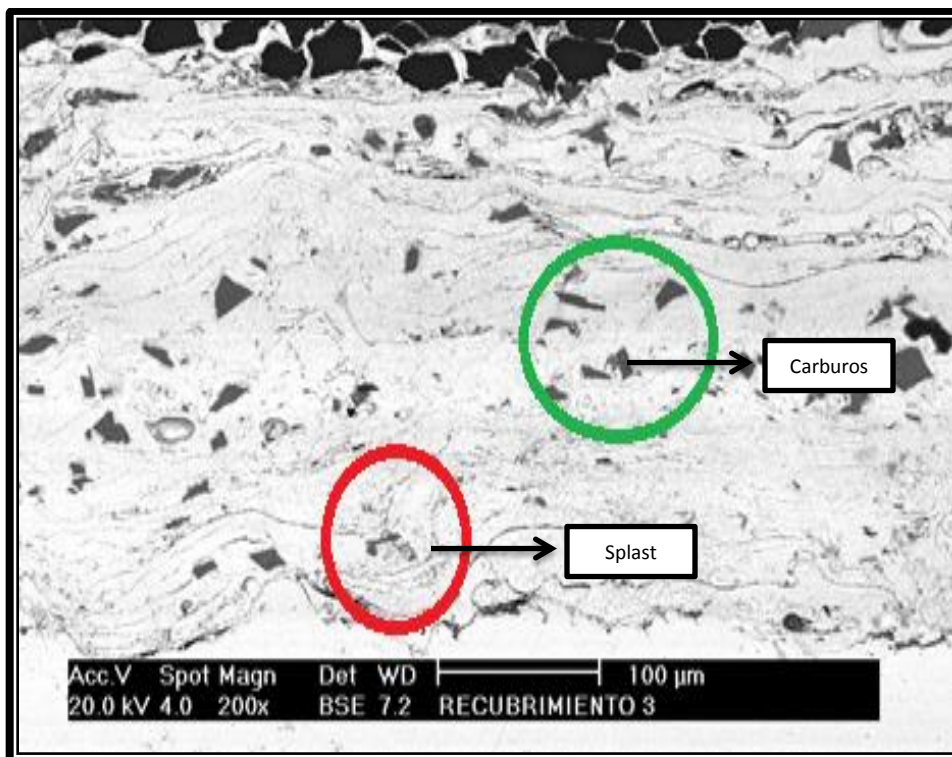


Figura 51. Imagen de SEM en 200x del recubrimiento 30 segundos-boquilla 18.

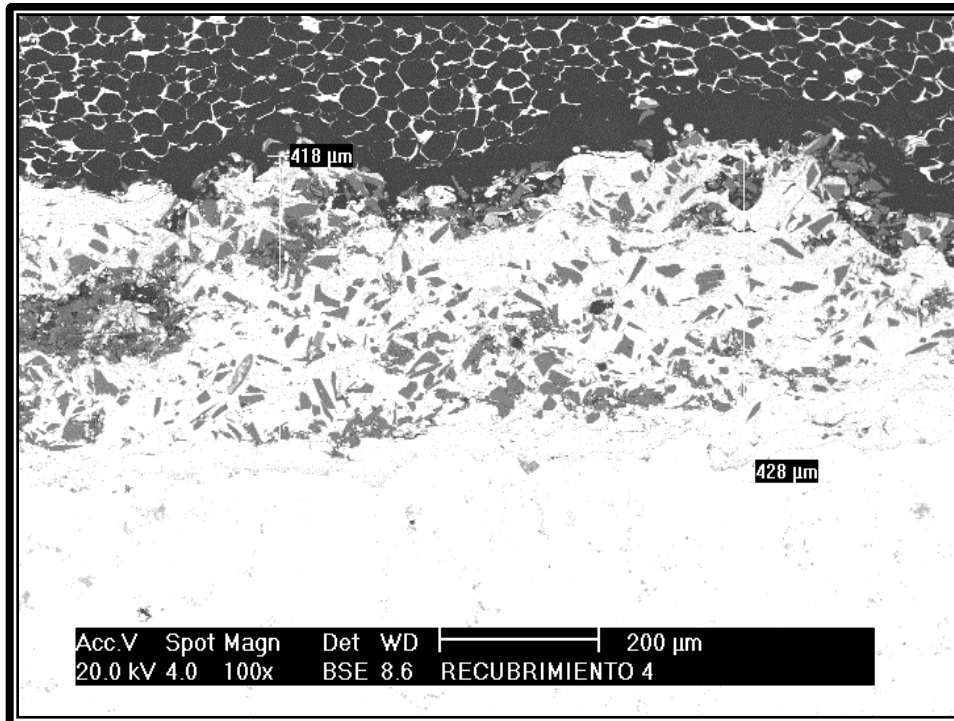


Figura 52. Imagen de SEM en 100x del recubrimiento 30segundos-boquilla 20.

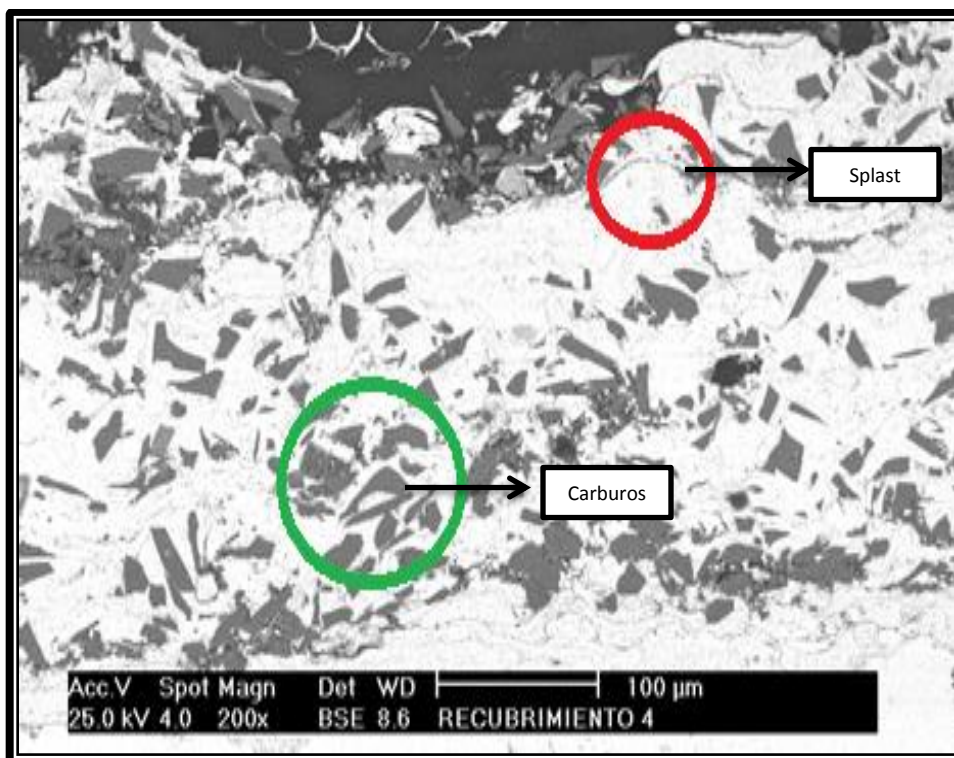


Figura 53. Imagen de SEM en 200x del recubrimiento 30 segundos-boquilla 20.



Cabe mencionar, que la distancia para el precalentamiento del sustrato es la misma que la utilizada para el rociado.

Cuanto mayor sea el tiempo de las partículas CSi dentro de la flama, mayor será la oxidación. La micrografía muestra una mayor distinción entre el ZnAl y el SiC conforme aumenta el tiempo de proyección como el número de boquilla utilizada.

Los recubrimientos de los experimentos de ZnAlSiC, cada recubrimiento se realiza en una etapa independiente. Por lo tanto, la distribución de tamaño y la morfología de las partículas de SiC, son resultado de los parámetros utilizados en el equipo de polvo. De esta manera, el ZnAl recubre al SiC que son distribuidos durante el tiempo de proyección. Cabe mencionar, que este tipo de recubrimientos produce un ligero aumento en la dispersión de SiC, no obstante, aún se observan zonas ricas de este material.

#### **5.4 Ensayo de desgaste.**

##### **5.4.1 Resultados.**

El comportamiento a desgaste de los sustratos con recubrimiento ha sido evaluado mediante ensayos de tipo *pin-on-disc*. La masa de las muestras ha sido tomada antes y después de los ensayos de desgaste, para la determinación de la masa perdida durante el ensayo.

Durante los ensayos *pin-on-disc* se toman datos para calcular el coeficiente de desgaste y de la penetración del contracuerpo de acero en el interior del material ensayado, con lo que se pueden representar estos parámetros en función de la distancia recorrida por el contracuerpo sobre la superficie del material.

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para el cálculo del coeficiente y de la razón de desgaste para cada recubrimiento ensayado. Suponiendo el mismo mecanismo de desgaste para todos los recubrimientos, la disminución en el coeficiente se puede correlacionar con la distinta consolidación de cada uno de los recubrimientos, ya que los

recubrimientos 30 segundos –boquilla 20 y 20 segundos-boquilla 20 poseen mayor dureza que los realizados a 30 segundos-boquilla 18 y 20 segundos-boquilla 18 respectivamente.

**Tabla 16.**Tabla de identificación y pesado de las muestras para la prueba de desgaste pink-on-disk.

<b>Recubrimientos Tiempo (seg) - Boquilla</b>	<b>P<sub>i</sub> [g]</b>	<b>P<sub>f</sub> [g]</b>	<b>P<sub>i</sub> – P<sub>f</sub> [g]</b>	<b>Peso<sub>1</sub> [g]</b>	<b>Peso<sub>2</sub> [g]</b>	<b>Área [mm<sup>2</sup>]</b>
<b>20 -18</b>	9.1598	9.1553	0.0045	0.4636	0.4418	26.5
<b>20-20</b>	9.4239	9.4199	0.0040	0.4956	0.4886	25.4
<b>30-18</b>	10.4253	10.4200	0.0053	0.5918	0.5826	26
<b>30-20</b>	11.9423	11.9363	0.0060	0.6739	0.6686	26

Los sustratos recubiertos están designados por el tiempo de proyección así como el número de apertura de la boquilla, **P<sub>i</sub>** es el peso inicial de la muestra , **P<sub>f</sub>** es el peso final de la muestra , se calcula la diferencia de peso, se tiene también **Peso<sub>1</sub>** el cual se tomó directamente sobre el recubrimiento desmontada, para tener una base de comparación se tiene también el **Peso<sub>2</sub>** el cual se tomó directamente sobre el recubrimiento desmontada y que fue sometida a un baño ultrasónico con el fin de eliminar el pegamento que la unió a la probeta durante la prueba así como los contaminantes y material de arrastre que resultaron del ensayo de desgaste.

Finalmente la última columna de la Tabla 16, se tiene el área de contacto sobre la cual ocurrió el desgaste en cada una de las muestras. Esta área de contacto es el resultado entre la muestra con el plato de desgaste.

La Tabla 17 siguiente muestra los resultados obtenidos de los coeficientes referentes al coeficiente de desgaste, así como para la razón de desgaste para las condiciones de este ensayo. En la Tabla 17 se puede apreciar los resultados de la prueba de desgaste para las muestras que se pesaron indirectamente por diferencia de pesos inicial y final.

**Tabla 17.** Tabla de resultados de la prueba de desgaste pin-on-disk para las muestras limpias.

<b>Recubrimientos</b> <b>Tiempo (seg) - Boquilla</b>	<b>Vd</b> [mm <sup>3</sup> ]	<b>K</b> [mm <sup>2</sup> /Kg]	<b>q</b> [kg/mm]
<b>20 -18</b>	5.7179E-04	1.9440E-5	1.5299E-10
<b>20-20</b>	5.0825E-04	2.8157E-5	2.2159E-10
<b>30-18</b>	6.7344E-04	2.9900E-5	2.3531E-10
<b>30-20</b>	7.6238E-04	4.2693E-5	3.3599E-10

Las columnas, por orden, expresan los siguientes resultados: **Vd** es el volumen de desgaste, **K** es el coeficiente de desgaste; **q** es la razón de desgaste con las unidades indicadas en el manual de operación del aparato.

**Tabla 18.** Tabla de resultados de la prueba de desgaste pin-on-disk para las muestras en peso directo de las muestras desmontadas y limpias ultrasonicamente.

<b>Recubrimientos</b> <b>Tiempo (seg) - Boquilla</b>	<b>Vd(a)</b> [mm <sup>3</sup> ]	<b>K(a)</b> [mm <sup>2</sup> /Kg]	<b>q(a)</b> [kg/mm]
<b>20 -18</b>	2.70E-03	9.18E-5	7.224E-10
<b>20-20</b>	8.89E-04	4.92E-5	3.872E-10
<b>30-18</b>	1.10E-03	4.88E-5	3.840E-10
<b>30-20</b>	6.730E-04	3.76E-5	2.959E-10

En la Tabla 18, tal como se indica, se realizaron los cálculos para las mismas muestras que en la Tabla 17 pero mediante otro procedimiento de pesado, terminando el ensayo se desmontaron de las probetas las muestras desgastadas y se sometieron a un proceso de limpieza mediante baño ultrasónico. Las expresiones seguidas de (a) indican que se han tomado en los cálculos las consideraciones del área que se pegó antes de la prueba, las unidades están indicadas debajo de cada una de las expresiones de cada cálculo.



**Figura 54.** Conducta del Coeficiente de desgaste respecto a la distancia de deslizamiento de los recubrimientos de la Tabla 16.

En la Figura 54 se muestra la evolución del coeficiente de desgaste respecto a la distancia de deslizamiento de los recubrimientos estudiados. El recubrimiento obtenido por el tiempo de proyección de 20 segundos y apertura de boquilla 18 muestra el mayor valor de coeficiente de desgaste, los recubrimientos siguientes muestran una notable reducción especialmente el recubrimiento con tiempo de proyección de 30 segundos y una apertura de boquilla 20.

Es notable la reducción del coeficiente de desgaste en el recubrimiento 20segundos-boquilla 18 aproximadamente 73 % respecto al recubrimiento obtenido por 30 segundos-boquilla 20. La reducción del valor del coeficiente de desgaste está relacionada con la cantidad de SiC en las capas en la microestructura del recubrimiento y la fuerza de cohesión entre ellos y los splast.

Por lo contrario la cantidad de SiC contenido en los demás recubrimientos favorece una reducción, para el recubrimientos 20 segundos-boquilla 18 el coeficiente de desgaste se produce por la delaminación de las capas aplastadas, su exfoliación tiene que ver con la baja fuerza de cohesión entre ellas dada la presencia de porosidad y grietas conforme aumenta el tiempo de la prueba de desgaste. El mecanismo de desgaste en los demás recubrimientos obtenidos es completamente distinto, no se ha observado exfoliación de las capas aplastadas, y una abrasión progresiva de la misma, este tipo de mecanismo de desgaste es posible gracias a la buena cohesión entre las capas de ZnAl-SiC aplastadas que impide la delaminación del recubrimiento y propagación de las grietas.

En general se ha obtenido una significativa reducción en el coeficiente de desgaste del recubrimiento 30 segundos-boquilla 20 respecto a los demás recubrimientos obtenidos, la reducción del valor de coeficiente de desgaste está relacionada con el menor tamaño de capas en la microestructura del recubrimiento, lo que promueve una intensa fuerza de cohesión entre ellos, la menor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco es presentada por el recubrimiento proyectado por 20 segundos-boquilla 18, este recubrimiento muestra el mayor valor, de 2 órdenes de magnitud respecto al resto, este tipo de recubrimiento está más sensibilizado a un desgaste severo, el recubrimiento 30 segundos-boquilla 20 presenta la mejor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco, además, presenta el patrón de daño menos agresivo, en correlación con el menor valor de coeficiente de desgaste y volumen de desgaste.

## 5.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

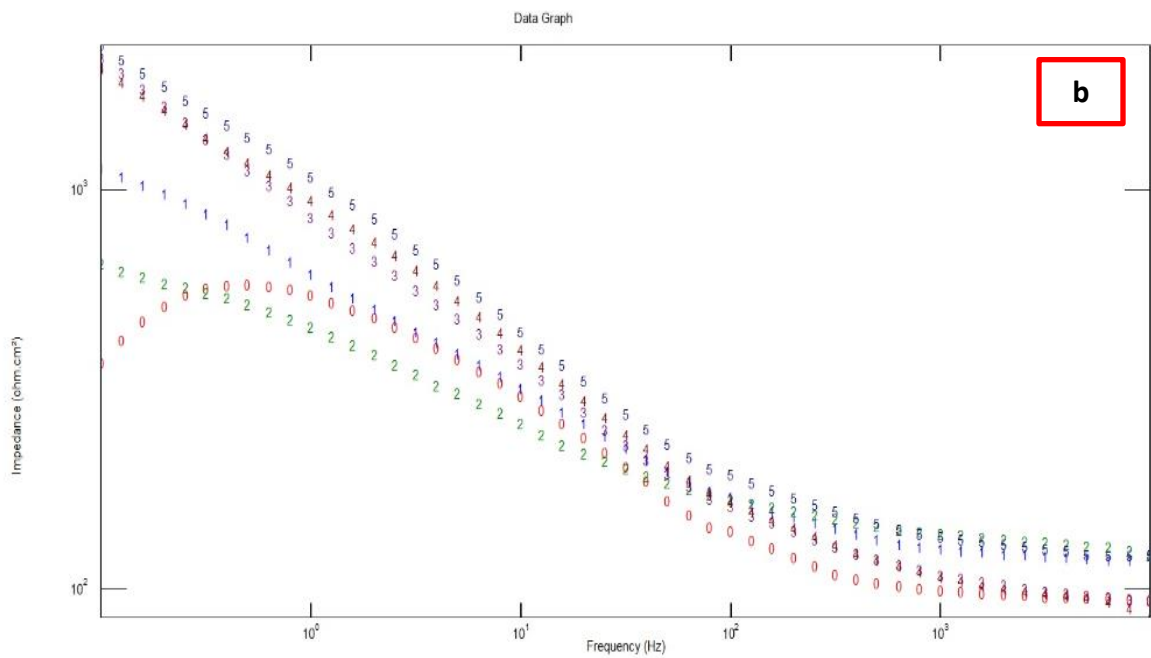
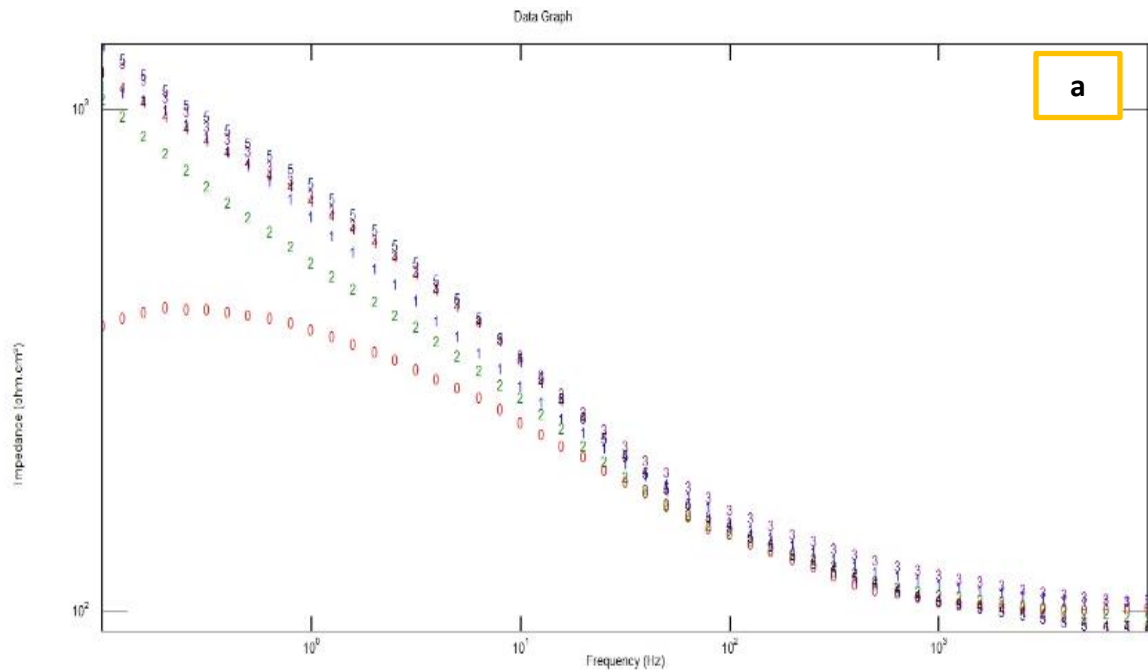
Los ensayos electroquímicos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) han sido realizados como método de verificación del comportamiento a la corrosión observada en los ensayos.

El comportamiento a corrosión de los distintos recubrimientos con los distintos parámetros se ha estudiado mediante esta técnica en función del tiempo de inmersión en el medio agresivo.

El módulo de impedancia compleja obtenida a frecuencias bajas (10 mHz) se relaciona con la resistencia a la corrosión de los recubrimientos estudiados. La variación de dicho módulo en función del tiempo de inmersión indica la variación de la resistencia opuesta por los recubrimientos.

Los valores de impedancia compleja a frecuencias de  $10E-1$  a  $10E+4$ mHz obtenidos de los diagramas de Bode, en función del tiempo de inmersión del sustrato recubierto con mejor comportamiento en los ensayos electroquímicos previos, en los recubrimientos 20seg-18 y 30seg-18 aparecen reflejados en la Figura 54. En estas figuras se aprecian las resistencias de los recubrimientos en el día cero hasta el día cinco (0 hora – 264 horas) de inmersión. Se aprecia la clara recuperación del comportamiento protector del recubrimiento inmerso en el medio a las 24 horas, para mantenerse prácticamente constante con cierta tendencia ascendente a partir de las 96 horas de ensayo.

El recubrimiento 30 segundos-boquilla 18 presenta mejor resistencia que el recubrimiento 20 segundos-boquilla 18 a la misma velocidad hasta las 168 horas de inmersión Figura 54, pero a partir de dicho tiempo de inmersión y hasta las 216 horas se presenta una resistencia constante.



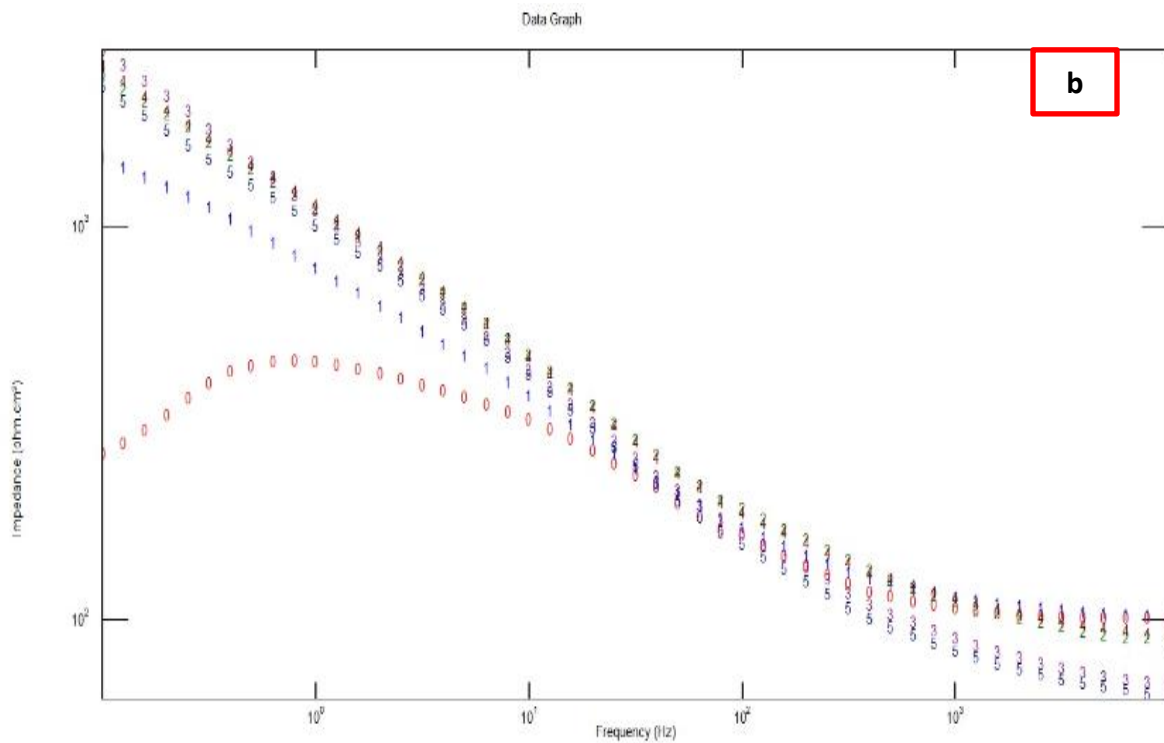
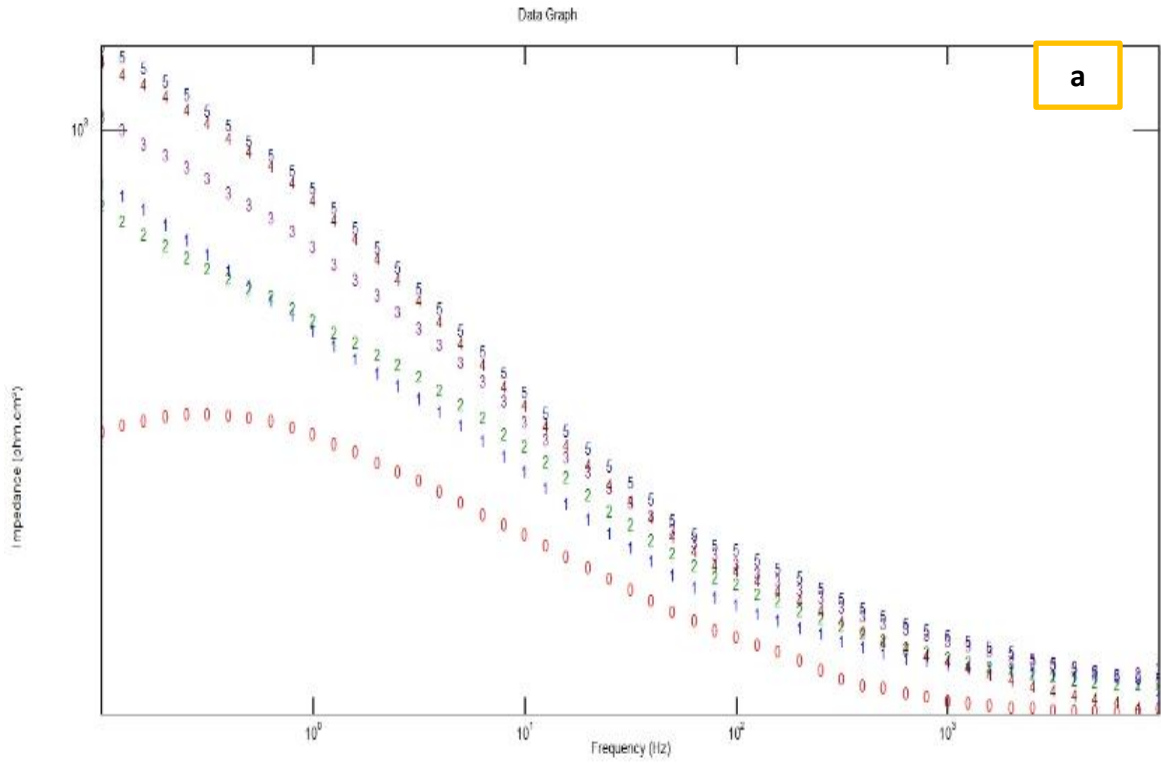
**Figura 54.** Impedancia en función del tiempo de inmersión y del recubrimiento ensayado; eje de impedancia en unidades de ohm · cm<sup>2</sup>; a) Recubrimiento 20seg-18; b) Recubrimiento 30seg-18

En cuanto a los recubrimientos 20 segundos-boquilla 20 y 30 segundos-boquilla 20 Figura 55, el recubrimiento 30 segundos-boquilla 20 es el que mayor resistencia presenta dentro de las primeras 48 horas de ensayo, el recubrimiento 20 segundos-boquilla 20 a las 24 horas presenta menor resistencia que el recubrimiento anterior, esto supone una rápida degradación de las propiedades protectoras del recubrimiento, a partir de 96 horas de inmersión el comportamiento del recubrimiento 30 segundos-boquilla 20 sigue siendo más protector que el 20 segundos-20 boquilla.

Los ensayos de impedancia muestran que durante las 4 horas de ensayo los recubrimientos 30 segundos-boquilla 18 y 30 segundos-boquilla 20 son los más protectores, y dentro de éstos el más resistente debido a sus mayores valores de impedancia es el recubrimiento 30seg-20 Figura 56.

A partir de las 24 horas, las resistencias de ambos recubrimientos casi se igualan, aunque de nuevo es el recubrimiento de 30 segundos-boquilla 20 es el que presenta las mayores resistencias al finalizar el ensayo.





**Figura 55.** Impedancia en función del tiempo de inmersión y del recubrimiento ensayado; eje de impedancia en unidades de  $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ; a) Recubrimiento 20seg-20; b) Recubrimiento 30seg-20

Las pendientes de la zona de descenso inicial de la impedancia a baja frecuencia, durante las 0 horas a las 48 horas de inmersión, se puede asimilar a la velocidad a la cual la capa de recubrimiento se degrada dejando paso al electrolito.

La baja pendiente del recubrimiento 30 segundos-boquilla 20 se debe a que es el recubrimiento con mayor espesor, y aunque sufra degradación del electrolito no ha llegado a alcanzar aún la superficie del sustrato.

El ascenso posterior en los valores de impedancia tras las 48 horas de inmersión es indicativo de la capacidad de protección de los productos de corrosión originados frente al avance del proceso de degradación de otras zonas de recubrimiento todavía por disolver.

A modo de resumen se puede concluir que la espectroscopia de impedancia electroquímica ha confirmado que los recubrimientos más protectores son 20 segundos-boquilla 18 y 30 segundos-20 boquilla, con elevadas resistencias al inicio del proceso corrosivo durante las primeras 24 horas de inmersión en el medio agresivo. Esto indica que el proceso de generación de los recubrimientos final obtenido.

Los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato pasadas las 24 horas de inmersión por su tendencia a la degradación, aunque indica a igual la resistencia cuando el tiempo de inmersión alcanza las 96 horas.

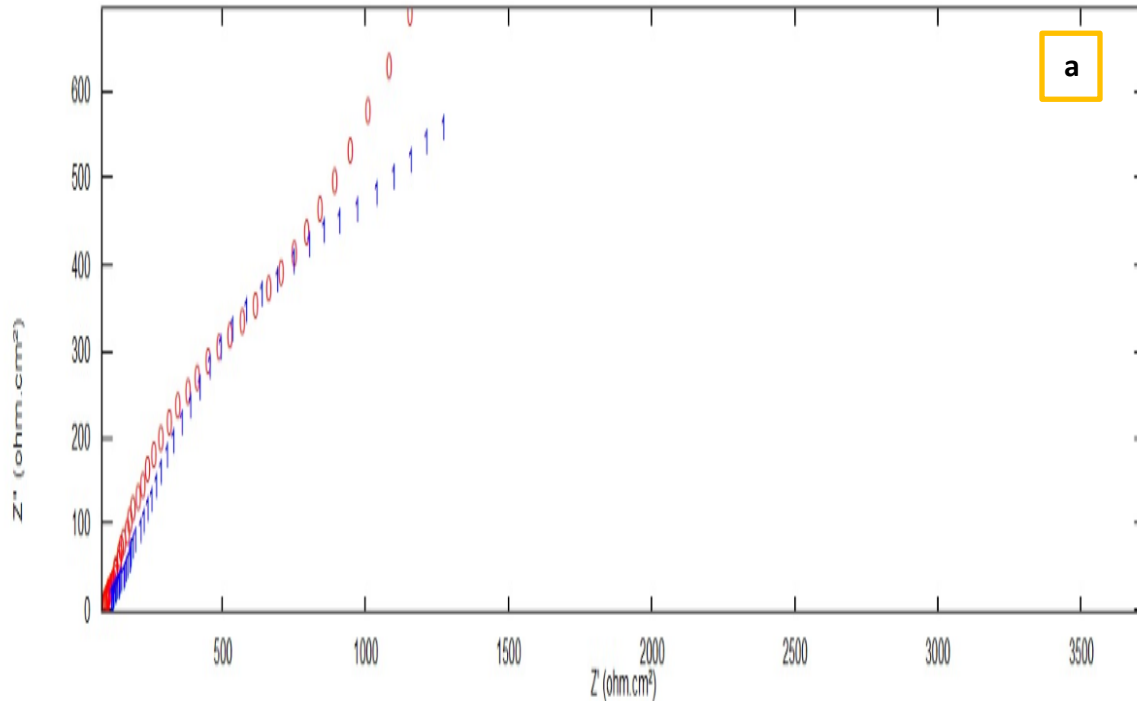
Los diagramas de Bode Figura 57 refleja la evolución temporal de los recubrimientos en el medio agresivo. La comparación de dos recubrimientos con el tiempo de inmersión constante al inicio de la inmersión supone una doble contribución a la impedancia.

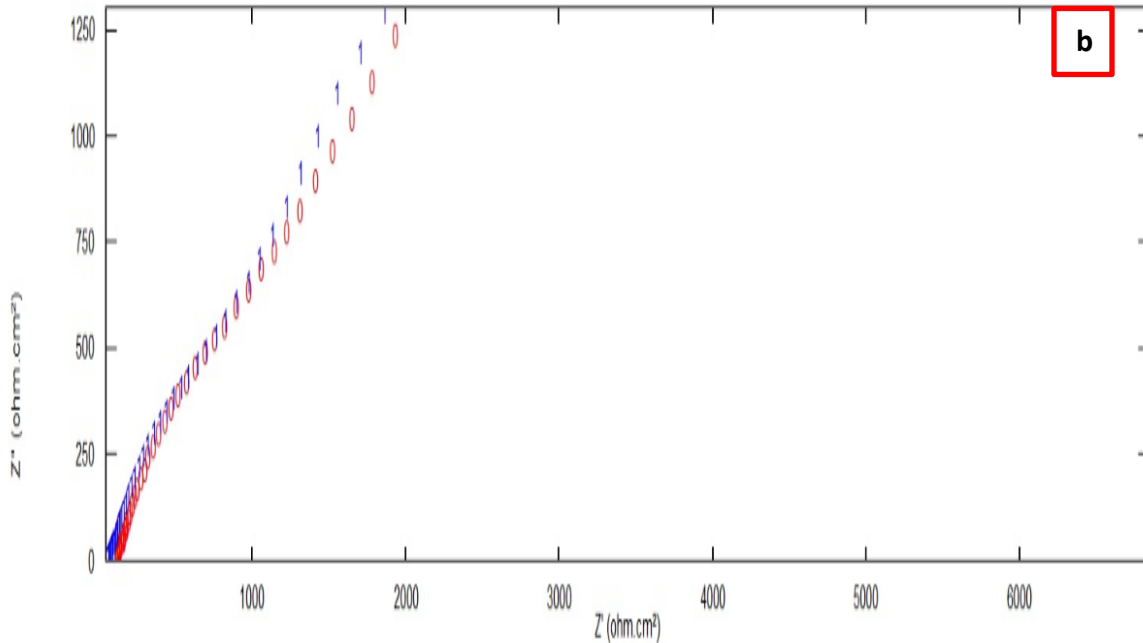
La forma de los diagramas indica una respuesta alta al control resistivo, indicado que no existe tasa de corrosión en el sustrato metálico en todos los casos.

Tras las 96 horas de inmersión el electrolito no ha conseguido generar canales de comunicación hasta el sustrato, iniciando el proceso de corrosivo.

Esto supone una recuperación parcial de las capacidades de resistencia al proceso corrosivo debido a la obstrucción en el paso del electrolito al sustrato. Dicha recuperación puede ser causada por la aparición de productos de corrosión estables en el medio que bloquea en cierta manera la renovación del electrolito en el interior de las zonas atacadas en el recubrimiento.

Transcurridas 168 horas de inmersión, la respuesta de los recubrimientos al proceso corrosivo tiende a igualarse.

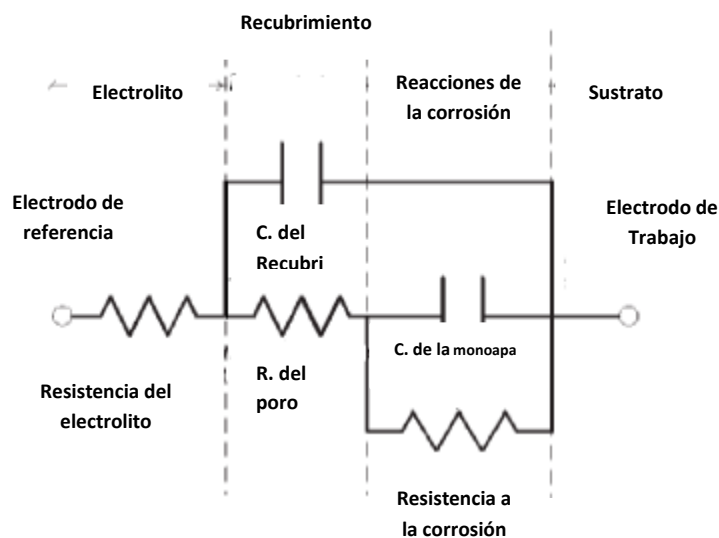




**Figura 57.** Diagrama de Bode de evolución en el medio agresivo de 0 horas a 264 horas; a) Recubrimientos 20seg-18 y 30seg-18, b) Recubrimientos 20seg-20 y 30seg-20.

La evaluación realizada de los recubrimientos de ZnAl-CSi presentaron una degradación durante las pruebas a las que se sometió en una sola concentración, mostrando un comportamiento muy estable, ya que, en función del contenido de ZnAl en el recubrimiento se obtuvo un buen desempeño, el cual se comportó como un ánodo de sacrificio, ya que el Zn al ser un material menos noble que el acero tendería a degradarse con mayor rapidez, sin embargo, esta protección se observa en todos de los casos evaluados. Lo anterior podría explicarse que no existió un par galvánico entre el zinc y el electrodo de grafito, los cuales se encuentran en contacto por el electrolito, teniendo como consecuencia una reacción anódica menor y por lo tanto la degradación del ZnAl, defectos del recubrimiento y el fallo del mismo, apreciando esto en los gráficos de Nysquist y Bode obtenido de la evaluación realizada a la misma concentración, la cual al contener la mezcla de ZnAl en los splats de los recubrimientos, disminuyen las reacciones anódicas en el sistema y a su vez la degradación del recubrimiento en mayor tiempo. El circuito equivalente que modelaría los fenómenos que intervienen en EIS sería el

presentado en la Figura 58, en donde se evalúan los siguientes parámetros, resistencia del electrolito, recubrimiento, capacitancia del recubrimiento, resistencia del poro, reacciones de la corrosión, electrodo de trabajo y sustrato.



**Figura 58.** Circuito equivalente del Recubrimiento ZnAl-SiC

Una combinación de elementos eléctricos se considera para crear un circuito eléctrico equivalente con el propósito de apreciar la variación de la impedancia de la celda electroquímica en función de la frecuencia.

# **CAPÍTULO 6**

## **Conclusiones**

Los resultados obtenidos de la evaluación realizada a cuatro recubrimientos de ZnAl-SiC permiten profundizar acerca de su calidad, caracterización y comportamiento con la intención de ofrecer información y correlacionar lo obtenido destacando las siguientes conclusiones:

1. Existen diversos parámetros a controlar (Tiempo de proyección, distancia, ángulo de proyección, combinación de gases, temperatura de flama, concentración de carburos de silicio, etc.), por lo que el recubrimiento muestra una buena protección, sin embargo, los de mejor desempeño se relacionan con una buena aplicación del recubrimiento
2. El análisis de los recubrimientos mediante SEM concluye que la cantidad de partículas de SiC observadas poseen una estructura hexagonal, estas partículas aumentan su presencia en el recubrimiento a partir del tiempo de proyección así como la abertura de la boquilla utilizada en el equipo de polvo. Los recubrimientos poseen espesores comprendidos entre las 94.6  $\mu\text{m}$  y las 428  $\mu\text{m}$ .
3. Los recubrimientos de ZnAl-SiC presentaron una dureza elevadas en comparación con los recubrimientos duros usuales esto se debe a la presencia de SiC que se esta contenido dentro de la matriz. La dureza de estos recubrimientos aumenta cuando, en el depósito, se incrementa el tiempo de proyección y la abertura de la boquilla utilizada en el equipo de polvo. Todas las capas de ZnAl-SiC superaron la dureza que presentan las capas de referencia de ZnAl.

4. Tras la realización de los ensayos de tribológico se comprueba que todos los recubrimientos de ZnAl-SiC consiguen disminuir el Coeficiente de fricción y de la pérdida de masa. El recubrimiento con mejor comportamiento frente al desgaste son los recubrimientos cuyos parámetros :

Tiempo de proyección	Numero de Boquilla
30 segundos	20

Al conseguir un menor volumen de material eliminado, una menor pérdida de masa y un menor coeficiente de desgaste. La mayor severidad en el desgaste en los recubrimiento se produce en el caso del recubrimiento de 20seg-18 esto se debe a que no se encuentra uniformemente distribuido el SiC dentro de la matriz del recubrimiento observando una pérdida de masa y un coeficiente de desgaste elevados respecto a las recubrimientos obtenidos.

5. Se observa en los recubrimientos de ZnAl-CSi que la variación en el espesor de su capa protectora influye drásticamente en su comportamiento, por lo que se debe tener en cuenta los parámetros utilizados en su aplicación del recubrimiento, esto es, si el recubrimiento presenta irregularidades en el espesor de su capa, éste no se comportara adecuadamente y posiblemente presente zonas en las cuales el recubrimiento se degrade rápidamente, por otro lado, estos tipos de recubrimientos obtuvieron buenos valores de impedancia durante su evaluación, por lo que se considera que el ambiente al que sea expuesto el recubrimiento este no se degradara rápidamente, ya que posiblemente la protección del recubrimiento es la adecuada.



6. El recubrimiento 30seg-20 presentó un menor grado de degradación al ser evaluado, aunque se cree que el desempeño mostrado por éste se puede mejorar si se aplica de una mejor forma la técnica, para poder tener menor rugosidad, evitando con esto la pronta llegada del electrolito al sustrato y creando una posible capa de tipo pasiva entre ambos recubrimientos, esto quedaría a investigación de un estudio posterior que verifique o rechacé tal suposición.
  
7. El método de evaluación de espectroscopia de impedancia electroquímica, proporciona resultados rápidos y satisfactorios acerca del comportamiento de los recubrimientos, aunque se debe tener cuidado en la utilización de los parámetros introducidos en el programa de evaluación, ya que, dependiendo del tipo de material a evaluar bajo este método se deben de variar dichos parámetros, los cuales no provoquen que la lectura de datos sea inadecuada o que los valores obtenidos durante la evaluación no pueden interpretados debido a la dispersión de puntos en pruebas.

# **CAPÍTULO 7**

## **Bibliografías.**

- [1]MARULANDA, jose Luddey. Rociado térmico, Colombia, 136p.
- [2] TREVISAN, R. LIMA, C. ASPERSAO TÉRMICA FUNDAMENTOS E APLICACOES. Artliber. Sao Paulo – Brasil. 2002.
- [3]PIEDRA, Elsa. Estudio y desarrollo de recubrimientos proyectados térmicamente – aplicación como elementos protectores.
- [4] EUTECTIC. CASTOLIN. Curso de procesos y técnicas de aplicaciones de micropolvos.
- [5] VARGAS, Fabio y LATORRE, Guillermo. Materiales de Ingeniería. Capitulo 6. ECOPETROL.
- [6]EUTECTIC. CASTOLIN. Tratamientos de superficies.
- [7]R.S. Lima, A. Kucuk y C.C. Brerndt. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coating. Surface and Coatings Technology, Volumen 135.
- [8] DAVIS J.R. Handbbok of Thermal spray Technology. 2004.
- [9] BHUSHAN B., Modern tribology handbook Vol.1, Ed. CRC, Florida (USA), 2001
- [10] VALENCIA, Asdrúbal. Introducción al comportamiento mecánico de los materiales. 1999.
- [11] J.M. Guilemany, J.M Miguel, S.Vizcaíno. Evaluación de propiedades Mecánicas en Recubrimientos obtenidos por Proyección Térmica. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Gandía 2002.
- [12] Medina Custodio. *Análisis del deterioro por corrosión microbiónica en un acero de bajo carbono*, Tesis de maestría, UNAM, México 2006.
- [13]GENÉSCA Llongueras. Técnica de electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Programa Universitario de Materiales, UNAM, México 2002.
- [15] M.G. Dowselt. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS. Werner 2000.
- [16] GOMEZ B, Maryory Astrid. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Universidad de Barcelona. 2005.
- [17] Norma ASTM E384. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials

[18] Norma ASTM E G99. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.

[19] Norma AST E 140. Standard Hardness Conversion Tables for Metal Relationship among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness.