



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Caracterización de recubrimientos de  
cobre por proyección térmica sobre  
polímeros por impresión 3D**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Mecánico**

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

Gabriel Camacho Quintero

**DIRECTOR DE TESIS**

M.C. Raúl Gilberto Valdez Navarro



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2024**

## *Agradecimientos*

Quiero agradecer a todos los que han hecho posible este trabajo y esta etapa de mi vida.

A mi familia, por estar siempre a mi lado y por saber que puedo contar con ustedes.

A mis hermanos, por todo lo que hemos vivido y por los retos que aún nos esperan. Los caminos difíciles no son tan arduos si los camino con ustedes.

A mi mamá, mi abuelita y a mi tía Adri, no hay palabras suficientes para agradecer todo lo que han hecho para que yo pudiera llegar hasta aquí.

A los habitantes de Madrid 47, por recibirme con los brazos abiertos y por hacerme parte de su familia.

A mi tío Rafa, por un consejo, su guía constante y todo lo que hace por mí.

A mi tía Anto, por quererme como a un hijo, por enseñar con el ejemplo y por su apoyo incondicional.

Quiero agradecer a mis profesores, a la universidad y a la facultad de ingeniería.

A Raúl, por ayudarme con este proyecto, por siempre tener un buen consejo y por abrirme puertas para llevarlo hacia donde yo creyera más conveniente.

A Arturo Barba, por ser un excelente profesor, por su orientación y por su trato que siempre inspira confianza.

A Rafa Parra, por abrirme las puertas de CENISA, por toda su ayuda y por la claridad que me ha dado en cosas en las que no veía solución.

A Adrián Espinoza, por aguantarme como parista, por su ayuda y apertura, especialmente en los momentos en los que pretendía cerrar la facultad (lo lograra o no).

A Fernando Velázquez por ayudarme a ver las cosas de forma distinta y por ayudarme a afinar los detalles pequeños.

A mi facultad por ser parte fundamental de una etapa de mi vida que confió que aún no ha terminado.

Y a la universidad, por hacerme parte de un sueño más grande que el mío. Un sueño que fue de otros antes que mío, y que hoy dejo atrás para que alguien más lo tome y lo haga suyo.

**Deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), de la UNAM por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, a través del Proyecto PAPIIT IT101221. "Desarrollo de tecnologías alternativas de modificación de superficies para la mejora de materiales de potencial industrial"**

# Índice

<b>Objetivos, planteamiento del problema e hipótesis</b> .....	<b>1</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>2</b>
1. Capítulo 1: Proyección térmica.....	3
1.1. Generalidades.....	3
1.2. Estructura de los Recubrimientos por Proyección Térmica (RPT).....	3
1.3. Recubrimientos por proyección térmica alimentados por alambre.....	5
1.4. Aplicación de los RPT.....	6
1.5. Tendencias en la metalización de polímeros.....	11
2. Capítulo 2: Experimentación.....	13
2.1. Equipo de proyección.....	13
2.2. Preparación de probetas.....	13
2.3. Parámetros del proceso.....	14
2.4. Criterio de falla.....	15
3. Capítulo 3: Caracterización.....	17
3.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	17
3.2. Adherencia de recubrimiento (PulOff).....	17
3.3. Caracterización eléctrica.....	18
3.4. Microdureza.....	18
3.5. Tasa de deposición de cobre.....	19
3.6. Caracterización de las impurezas.....	19
4. Capítulo 4: Resultados.....	21
4.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	21
4.2. Adherencia de recubrimiento (PulOff).....	26
4.3. Caracterización eléctrica.....	29
4.4. Microdureza.....	30
4.5. Tasa de deposición de cobre.....	30
4.6. Caracterización de las impurezas.....	32
4.7. Descripción y análisis de la falla.....	32

5. Capítulo 5: Conclusiones.....	34
6. Capítulo 6: Consideraciones a futuro .....	35
A. Apéndice A: Modelo matemático para aproximar el tiempo máximo de proyección .....	36
<b>Bibliografía.....</b>	<b>41</b>

## *Objetivos.*

- Depositar mediante proyección térmica alimentada por alambre un recubrimiento de cobre sobre una superficie polimérica obtenida por impresión 3D sin la necesidad de preparar la superficie químicamente.
- Caracterizar el recubrimiento generado mediante ensayos de pull-off, microdureza Vickers, microscopía electrónica de barrido, Energía de dispersión de rayos X (EDS) y resistividad eléctrica.

## *Planteamiento del problema.*

El metalizado de polímeros es un proceso que comúnmente requiere una preparación superficial auxiliada por químicos (solventes, desengrasantes, ácidos fuertes, catalizadores, neutralizantes, activadores, recubrimientos coloidales) que generalmente son agresivos con el medio ambiente. Estudios anteriores [1] demuestran que es posible generar recubrimientos metálicos (Zn-Al) sobre sustratos poliméricos sin la necesidad de una preparación química en la superficie, generando recubrimientos más amigables con el medio ambiente y a un bajo costo. Con este trabajo se busca conseguir recubrimientos con materiales de mayor punto de fusión (Cobre – 1085°C). La caracterización de los recubrimientos obtenidos permite los parámetros del proceso de recubrimiento empleado.

## *Hipótesis.*

A través de una correcta elección de parámetros, es posible lograr la deposición de un recubrimiento de cobre por proyección térmica sobre un sustrato polimérico obtenido por impresión 3D y caracterizarlo respecto algunas de sus propiedades.

## *Introducción.*

La proyección térmica es un grupo de procesos de generación de recubrimientos capaz de producir recubrimientos de una gran variedad de materiales y sobre una gran variedad de sustratos. Un factor relevante para este trabajo es que los procesos de proyección térmica son procesos de alta energía, los cuales utilizan altas temperaturas y velocidades para generar los recubrimientos.

Los termoplásticos son materiales que cambian sensiblemente sus propiedades mecánicas con la temperatura. Permitiéndoles ser moldeados a altas temperaturas y luego enfriados conservando su nueva geometría.

Aunque existen trabajos previos y antecedentes sólidos que establecen que es posible utilizar materiales termoplásticos como sustratos para generar recubrimientos sobre ellos aún es algo poco usual [1][2]. Esto posiblemente por la aparente incompatibilidad entre un sustrato termoplástico y un proceso de alta energía en donde se espera conservar la geometría inicial del sustrato.

La finalidad de este trabajo es generar recubrimientos metálicos sobre sustratos termoplásticos, para esto se utilizará cobre como material para generar recubrimientos y como sustrato se utilizarán polímeros comúnmente usados en la impresión 3D.

En el desarrollo del trabajo se mencionará como se obtuvieron los recubrimientos, los parámetros más importantes del proceso de proyección térmica empleado, la adherencia, dureza, resistividad eléctrica, composición química elemental y la morfología del recubrimiento obtenido.

## *Capítulo 1: Proyección térmica.*

### **1.1 Generalidades.**

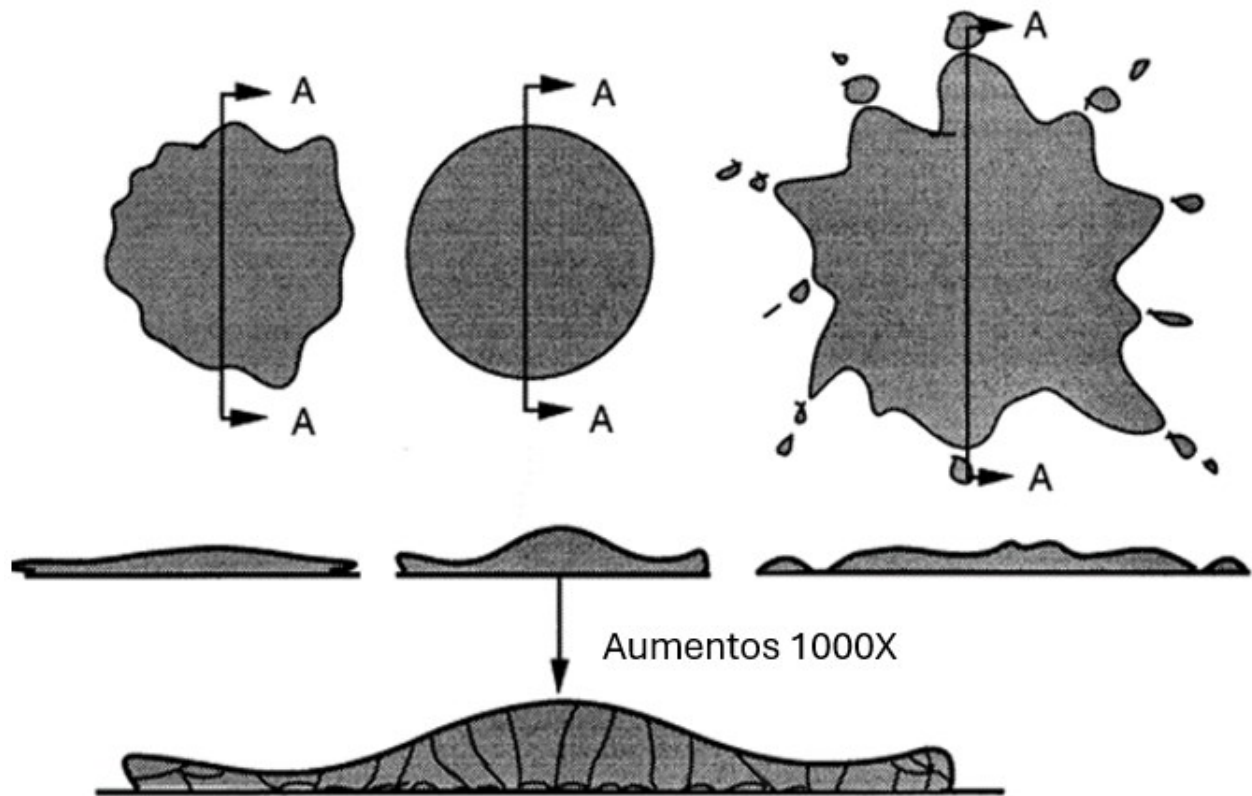
Proyección térmica (PT) es el nombre que se le da a un grupo de procesos generadores de recubrimientos a alta temperatura.

Estos recubrimientos se pueden generar en una gran variedad de materiales con una tasa de proyección que se mide en el orden de  $[kg/h]$ , a diferencia de otros procesos generadores de recubrimientos, donde se mide en el orden de  $[\mu m/h]$ . Los procesos de PT son capaces de generar espesores en el orden de  $[\frac{mm}{min}]$ . Las características de un recubrimiento obtenido mediante PT varían según los parámetros del proceso y las características tanto del sustrato como del material proyectado.

### **1.2 Estructura de los Recubrimientos por Proyección Térmica (RPT).**

En los procesos de PT, el material proyectado se calienta a temperaturas cercanas a su punto de fusión (en algunos casos superiores y en otros inferiores) y se acelera hacia el sustrato mediante un flujo de gas a presión. Dependiendo del proceso, el gas puede ser inerte o reactivo y las velocidades que alcanzan las partículas pueden variar en gran medida desde los  $30 [\frac{m}{s}]$  hasta los  $1220 [\frac{m}{s}]$  [2].

Las partículas individuales que se proyectan a la superficie generalmente son gotas de material fundido o semi-fundido y, cuando impactan sobre el sustrato, se les conoce como splats (término que se puede traducir como salpicadura, pero como se trata de un concepto ampliamente conocido en el ámbito de los RPT se mantendrá el término en inglés). Según la temperatura y la velocidad a la que los splats impactan el sustrato, se deforman y se solidifican de forma distinta formando estructuras laminares. En la Figura 1 se observan tres splats distintos, en la izquierda un splat impactado a baja temperatura y velocidad; al centro y en el extremo inferior un splat “ideal” mostrando las estructuras columnares que presentan las formaciones cristalinas a su interior; y en la derecha, un splat impactado a muy alta temperatura y velocidad que muestra salpicaduras.



*Figura 1: Estructura típica de un “splat”. [2]*

Los recubrimientos se forman por la superposición de splats de material unos sobre otro, e incluyendo imperfecciones del proceso. Las más comunes son las porosidades y los óxidos, aunque también pueden incluir contaminantes presentes en el ambiente al momento de la proyección o en la materia prima.

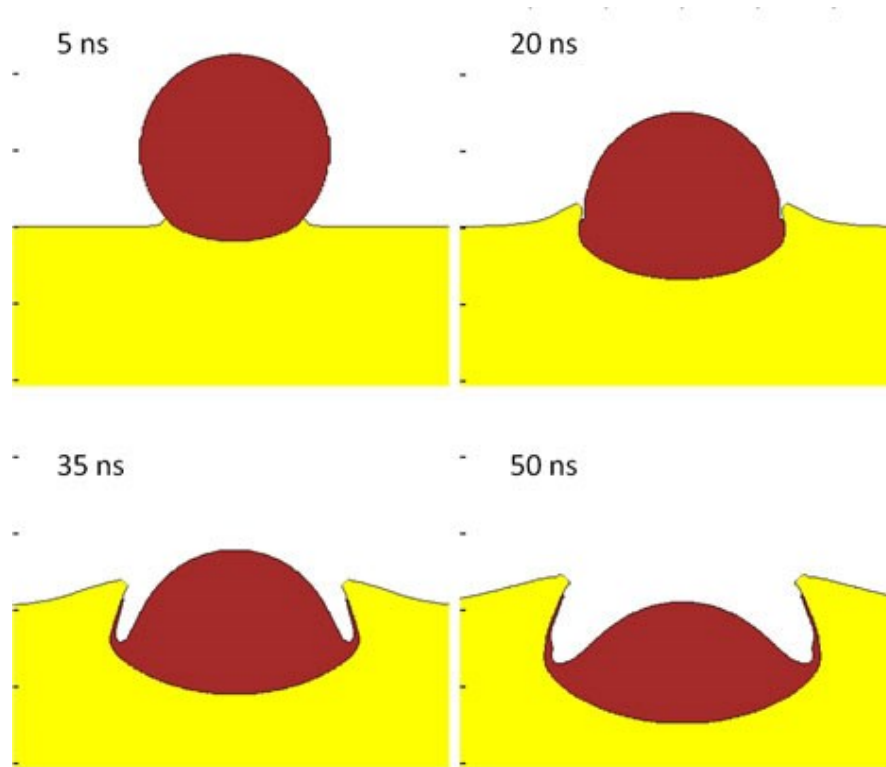
Las imperfecciones incluidas en la estructura pueden ser útiles o perjudiciales según la aplicación. En algunos casos, las porosidades pueden ser útiles para retener lubricantes o los óxidos ser benéficos para el comportamiento frente al desgaste.

Los splats son formados por la solidificación de una gota de material en estado líquido o semisólido sobre una superficie. En los procesos de PT se alcanzan velocidades de solidificación hasta de  $-1 * 10^6$  [K/s] lo cual genera una gran cantidad de esfuerzos residuales y usualmente una estructura de grano muy fina, que se ha reportado incluso menor a 1 [ $\mu m$ ] [2].

Cuando un splat impacta sobre una superficie se deforma moldeándose según la geometría de la superficie y se solidifica con esa forma. Esta forma en la que los splats “imitan” la superficie a la que llegan ocasiona que los recubrimientos se adhieran por un mecanismo conocido como anclaje mecánico. En PT este mecanismo es el que



generalmente aporta la mayor parte de la resistencia del recubrimiento y de la interfaz con el sustrato. Como se muestra en la Figura 2 en el proceso tanto el sustrato como el splat se deforman, particularmente para el proceso de PT la deformación del sustrato no se considera relevante, pero existen algunas técnicas de proyección en las que la deformación del sustrato es fundamental.



*Figura 2: Deformación del "splat" y del sustrato en un proceso de proyección térmica por Cold Spray. [3]*

Debido a las altas tasas de enfriamiento, el límite entre los splats prácticamente no presenta difusión, limitando en gran medida la resistencia del recubrimiento. En términos generales la resistencia a la tracción de un recubrimiento puede ir de un 10 a 60% de la obtenida con el mismo material en una presentación sólida. Esta resistencia se puede mejorar con un recocido que permita difusión entre los límites de los splats.

### **1.3 RTP alimentados por alambre.**

Existen varias técnicas de PT, muy similares en algunos aspectos, pero todas diferenciables. Entre las técnicas de PT se les puede diferenciar por la velocidad de las partículas, las temperaturas máximas, la forma de calentar el material a proyectar

(combustión, arco eléctrico o plasma) o la forma de alimentación de la materia prima. La Tabla 1 compara características relevantes de varios procesos de proyección térmica.

Tabla 1: Comparación de procesos de proyección térmica. [2]

Proceso	Flujo de gas [m <sup>3</sup> /h]	Temperatura de la flama [°C]	Velocidad de la partícula [m/s]	Resistencia de adhesión (relativa)	Fuerza de cohesión	Contenido de óxido %	Precio relativo del proceso	Maxima tasa de proyección [kg/h]	Potencia [kW]	Energía requerida para fundir [kW/kg]
Flama alimentado por polvos	11	2200	30	3	Baja	6	3	7	25-75	11.-22
Flama alimentado por alambre	71	2800	180	4	Media	4	3	9	50-100	11.-22
Oxyfuel de alta velocidad	28-57	3100	610-1060	8	Muy alta	0.2	5	14	100-270	22-200
Detonación	11	3900	910	8	Muy alta	0.1	10	1	100-270	220
Arco electrico alimentado por alambre	71	5500	240	6	Alta	0.5-3	1	16	4.-6	0.2-0.4
Plasma	4.2	5500	240	6	Alta	0.5-1	5	5	30-80	13-22
Plasma de alta energía	17-28	8300	240-1220	8	Muy alta	0.1	4	23	100-250	sep-13
Plasma en vacio	8.4	8300	240-610	9	Muy alta	Extremadamente baja	10	10	50-100	11.-22

En el proceso de PT alimentado por alambre el material a proyectar ingresa al equipo en forma de alambre, es fundido por una flama oxiacetilénica y las gotas de material son atomizadas hacia el sustrato por un flujo de aire a presión, como se muestra en la Figura 3, a diferencia de la proyección de polvo donde no se necesita que el polvo esté completamente líquido para ser proyectado para que las gotas se desprendan del alambre y salgan proyectadas deben estar fundidas, esto resulta en que el flujo de partículas apenas deja la pistola comienza a enfriarse.

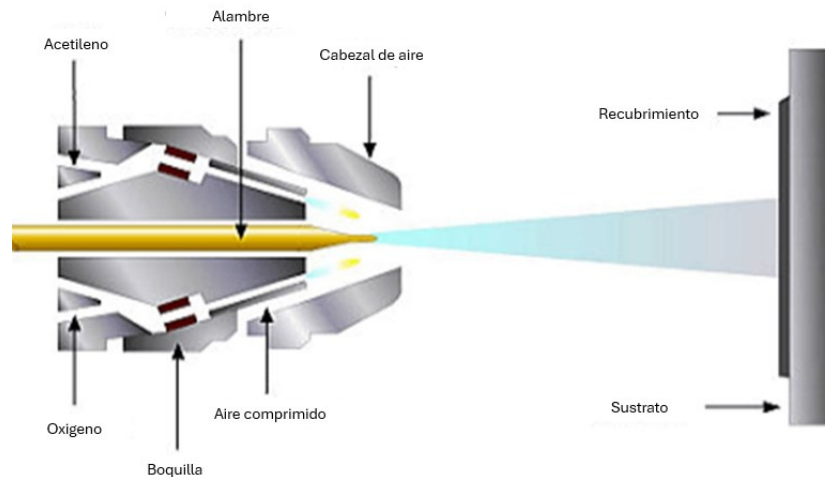


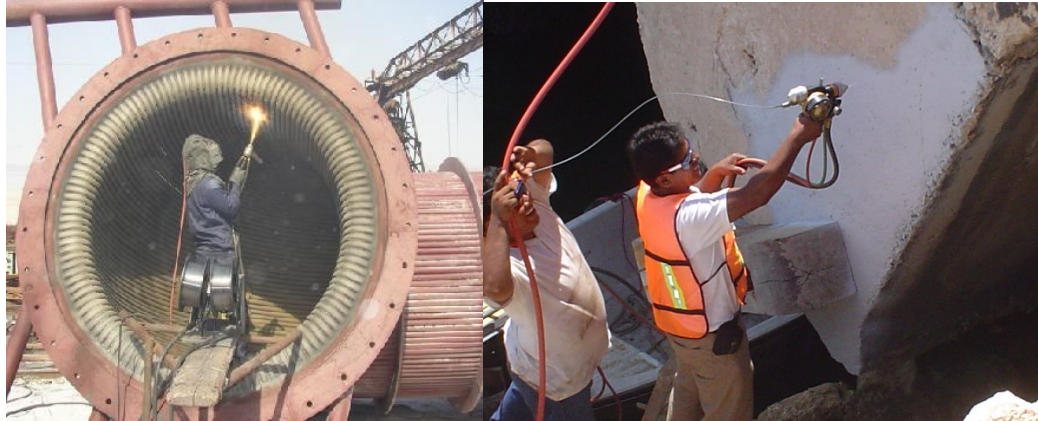
Figura 3: Proceso de proyección térmica alimentado por alambre. [4]

## 1.4 Aplicación de los RPT.

Los RPT por sus características mecánicas, eléctricas y económicas, tienen una gran variedad de aplicaciones. A continuación, se muestran algunas de ellas:

Protección contra la corrosión.

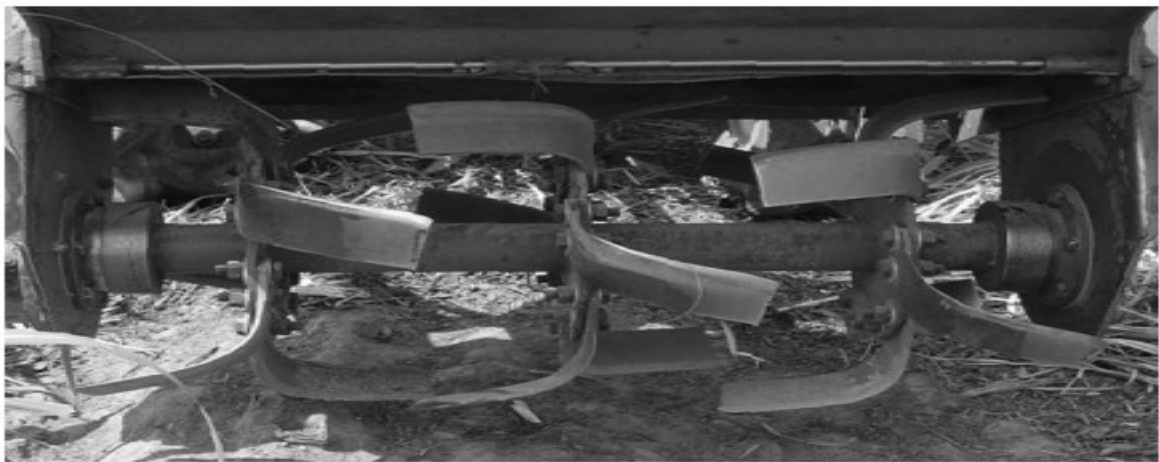
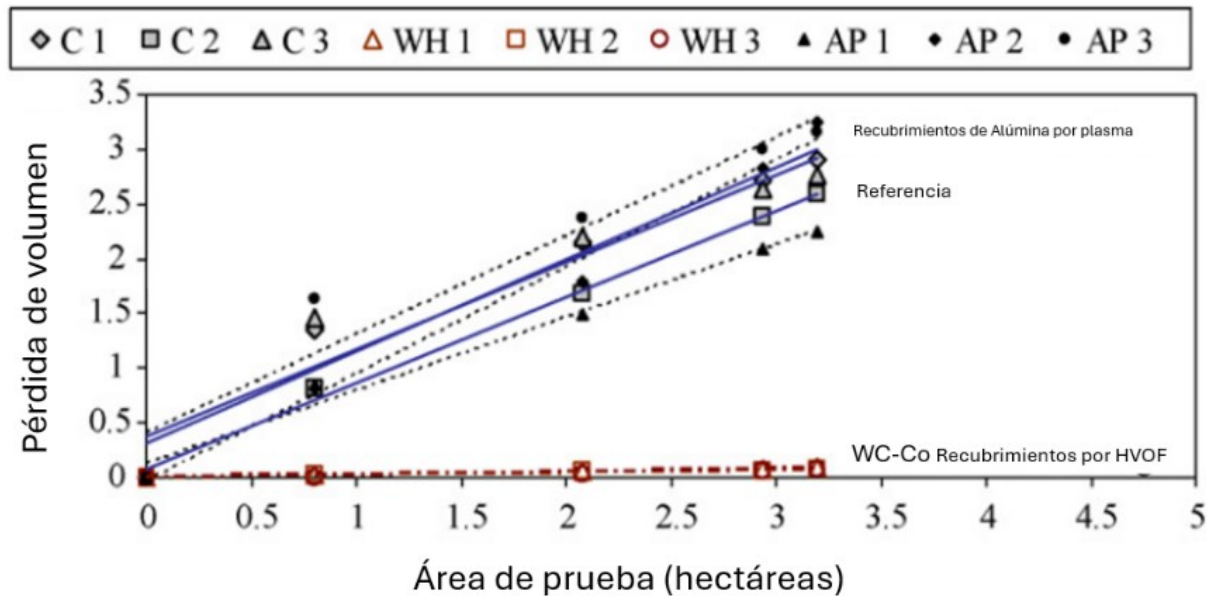
Poder recubrir una estructura de grandes dimensiones in situ es una capacidad que no muchas técnicas de generación de recubrimientos poseen y es de gran importancia para dar mantenimientos preventivos o correctivos a elementos mecánicos o incluso obras civiles. Por ejemplo, los recubrimientos de zinc o aluminio son utilizados en estructuras metálicas como recubrimientos que protegen contra la corrosión, como se muestra en la Figura 4.



*Figura 4: Aplicaciones de la proyección térmica en estructuras de gran tamaño. [5]*

#### Recubrimientos anti-desgaste.

La capacidad de proyectar materiales como aceros o cerámicos y las altas tasas de enfriamiento permiten generar recubrimientos porosos capaces de retener lubricante y alta dureza que minimiza el desgaste. En la Figura 5 se muestra como un recubrimiento de carburo de tungsteno-cobalto al ser aplicado sobre las cuchillas de una cosechadora agrícola, tiene una mucho menor tasa de pérdida de volumen por hectárea cosechada que la referencia (cuchillas sin recubrimiento) o que un recubrimiento de alúmina depositado por proyección por plasma.



*Figura 5: Resistencia al desgaste en una cosechadora agrícola comparando las cuchillas sin recubrimiento vs recubrimientos de alúmina y carburo de tungsteno. [6]*

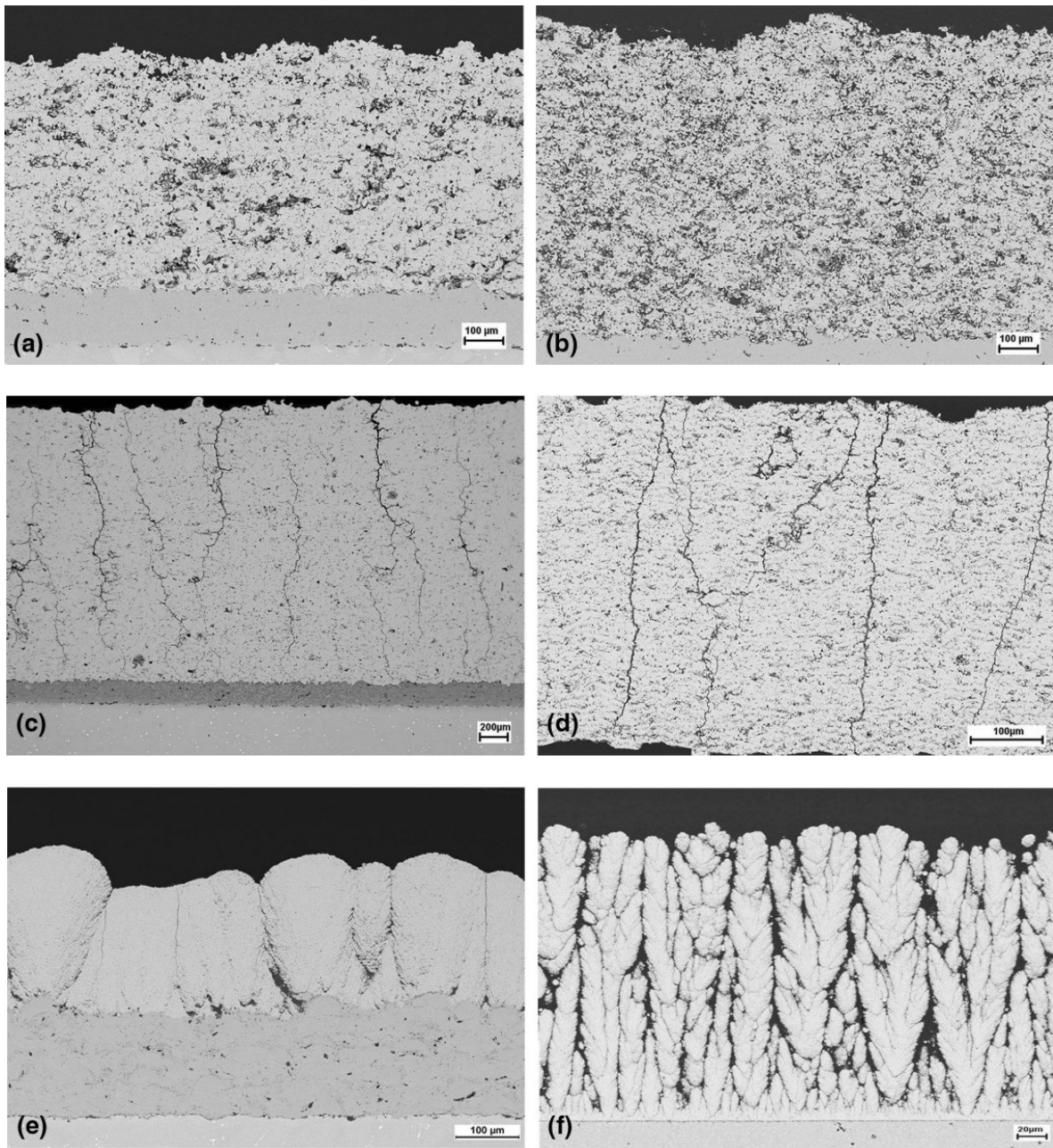
Reparación y reconstrucción de superficies.

Los procesos de proyección térmica son excelentes para regenerar superficies por la capacidad de controlar las características del recubrimiento mediante la selección del material, la tecnología de proyección y los parámetros de proyección, como se muestra en la Figura 6. Aparte poder modificar su geometría mediante un proceso de maquinado después de su generación.



*Figura 6: Recuperación de superficies mediante proyección térmica para la reparación de elementos mecánicos. [7]*

Algunos materiales proyectables tienen baja conductividad térmica que sumado a la posibilidad de controlar la porosidad mediante parámetros de proyección permiten que se puedan generar recubrimientos aislantes. En la Figura 7 se muestra un ejemplo de barreras térmicas y los diferentes tipos de recubrimientos que se usan con este propósito.

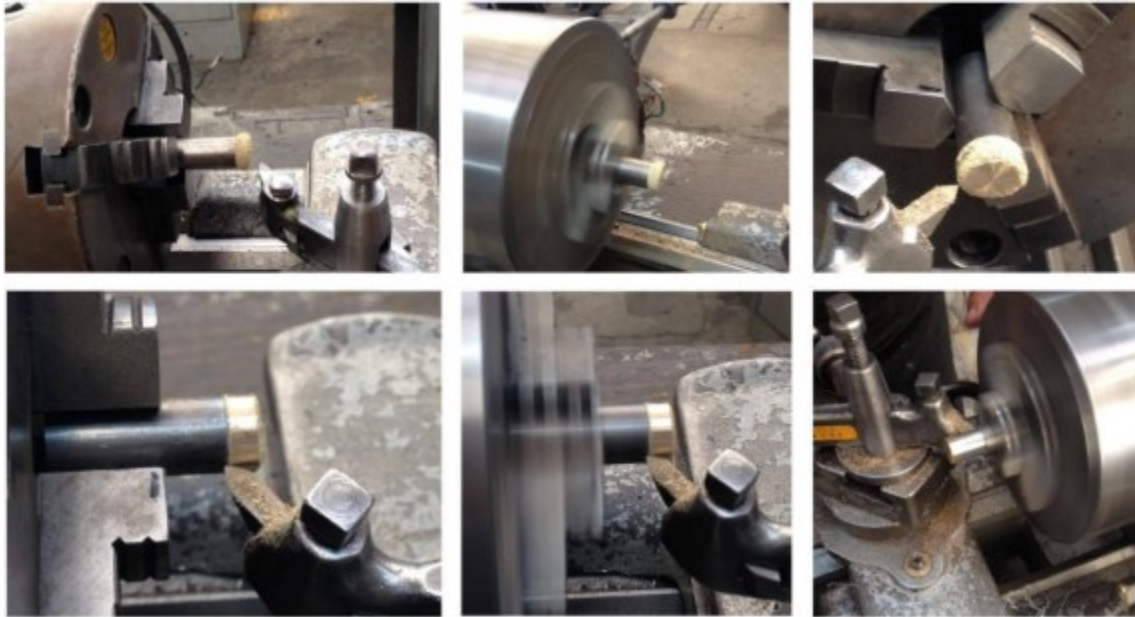


*Figura 7: Diferentes tipos recubrimientos utilizados como barrera térmica YSZ (Itria estabilizada con zirconia) rociados térmicamente: (a) (proyección con plasma a presión atmosférica) APS convencional (nivel de porosidad medio), (b) APS altamente poroso, (c) APS segmentado grueso, (d) (Rociado por plasma en suspensión) SPS segmentado, (e) SPS columnar, (f) (Rociado por plasma-Deposición física de vapor) PS-PVD columnar. [8]*

Recubrimientos eléctricos y de conductividad.

Es posible generar recubrimientos metálicos, los cuales son intrínsecamente conductores. Con el fin de conseguir un recubrimiento conductor sobre una geometría compleja, una alternativa más barata o brindarle nuevas capacidades a un elemento polimérico.

En la Figura 8 se observa el proceso de maquinado de un recubrimiento conductor obtenido por proyección térmica para un para un proceso de electroerosión.



*Figura 8: Maquinado de un recubrimiento de Cu-Al utilizado como electrodo para un proceso de electroerosión. [9]*

## **1.5 Tendencias en la metalización de polímeros.**

Los polímeros son muy distintos a los metales, tanto química como mecánicamente, entre las diferencias más relevantes entre estos dos en cuanto a la metalización de polímeros se puede destacar la baja conductividad térmica y eléctrica, las grandes diferencias en sus módulos de rigidez, los límites de deformación máxima y la baja resistencia a altas temperaturas.

Actualmente, para metalizar polímeros se opta principalmente por alguna de las siguientes alternativas:

Vía química: Donde el polímero es tratado químicamente en su superficie para prepararlo para recibir el metal, el cual se encuentra en una tina de reactivos que contienen iones metálicos en solución. En este proceso cuando el metal se baña en los reactivos se obtiene un recubrimiento muy delgado generado por la deposición

de los iones metálicos en la superficie, este recubrimiento tiene un espesor en el orden de micras. [10]

Vía electrolítica: Para este proceso es necesario que el material a recubrir sea conductor eléctrico, para obtener un polímero que sea conductor generalmente se aplica un primer que le dé esta propiedad a la superficie y posteriormente se genera el recubrimiento sobre ese primer. [11]

Cualquier recubrimiento solo es útil si cuenta con algunas características importantes, que le permitan sustituir la superficie del elemento mejorando al menos una de sus características previas. Entre las aplicaciones más comunes para polímeros metalizados están las aplicaciones estéticas y las aplicaciones en la industria alimentaria.

Respecto a las aplicaciones estéticas generalmente se aplica un metalizado para que una pieza se vea como una pieza cromada. El cromado es un proceso de recubrimiento de elementos metálicos con una capa de cromo, este proceso ha traído preocupaciones tanto ambientales como de salud. Por este motivo este proceso ha entrado en desuso y se ha intentado sustituir por otra clase de procesos que brinden el mismo aspecto a los elementos sin las mismas consecuencias ambientales y de salud.

Por otro lado, en la industria alimenticia es muy común ver empaques metalizados, este no es un motivo estético, esto se hace con el objetivo de aislar el alimento del ambiente, protegiéndolo de los gases que puedan permear la capa polimérica del empaque y de los rayos UV que no solo degradan al polímero, también al alimento. Estos metalizados de empaques se obtienen laminando las capas del empaque con una capa intermedia metálica, pero hay muchas aplicaciones donde esto no se puede realizar.

La metalización de polímeros presenta importantes desafíos debido a las diferencias intrínsecas entre los polímeros y los metales. Como cualquier proceso las técnicas más comunes en la actualidad tienen características propias que limitan sus aplicaciones, una de estas características es que los recubrimientos generados tienen espesores muy delgados. Pero generar recubrimientos por proyección térmica abre la puerta a una nueva línea de aplicaciones debido a las características de los recubrimientos que se pueden obtener por esta técnica.



## Capítulo 2: Experimentación.

### 2.1 Equipo de proyección.

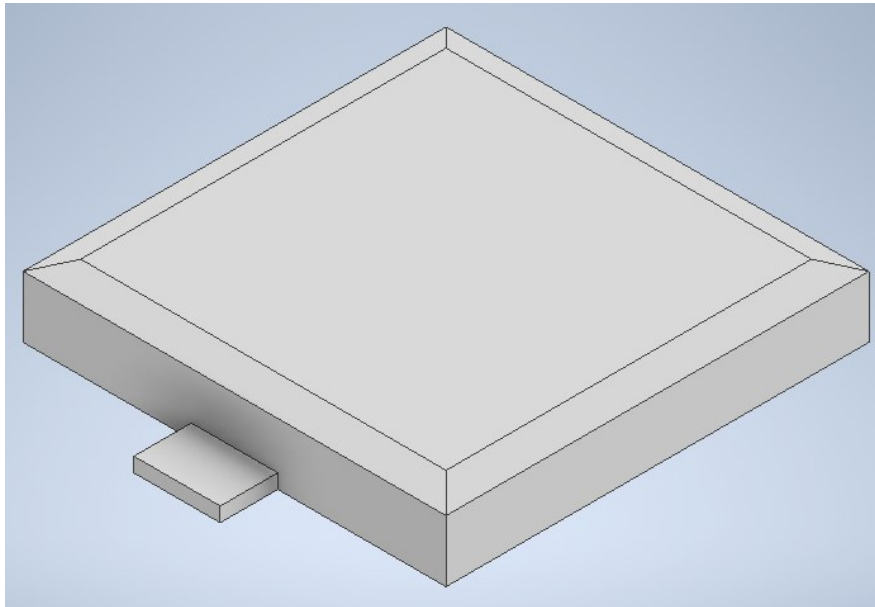
El equipo utilizado para la proyección se muestra en la Figura 9, es una pistola para PT con alimentación de alambre WIREJET-96, esta pistola requiere 3 conexiones: aire a presión, oxígeno y acetileno. A la línea de alimentación de oxígeno y de acetileno también se les acopló un rotámetro para conocer el flujo de los gases.



*Figura 9: Pistola WIREJET-96 empleada. [12]*

### 2.2 Preparación de probetas.

Las probetas utilizadas para la caracterización mecánica del recubrimiento fueron fabricadas completamente sólidas mediante impresión 3D en PLA por la facilidad de impresión y bajo costo, con una cara plana de 25.4 X 25.4 [mm], un chaflán a 30° de 2 [mm] y un espesor de 5 [mm]. Se les agregó una pestaña para sujetarlas durante la proyección, tal como se muestra en la Figura 10.



*Figura 10: Pistola WIREJET-96 empleada.*

Todas las probetas se lijaron para eliminar el acabado de la impresión 3D y conseguir una rugosidad controlada, similar a la que se podría obtener en una pieza obtenida por inyección con la misma preparación. Esta geometría y preparación de las probetas cumple con lo indicado por las normas EN13144 [13] e ISO 4624 [14] (Normas para la medición de adherencia mediante el ensayo de tracción), los requerimientos para la medición de resistividad y para los otros métodos de caracterización que se usaron durante este trabajo.

## **2.3 Parámetros del proceso.**

La generación del recubrimiento se realizó mediante proyección térmica con alimentación de alambre sobre probetas de PLA, para el proceso la pistola de proyección requiere: Acetileno, Oxígeno y Aire comprimido. Aparte de eso, es importante considerar la velocidad de alimentación del alambre, la distancia y el ángulo de proyección y la duración de cada ciclo de proyección.

Los parámetros que se controlaron durante el proceso se muestran en la Tabla 2. Donde NLPM significa litros por minuto en condiciones estándar (Temperatura: 25°C Presión: 1 atm).

*Tabla 2: Variables del proceso.*

Variable	Valor
Presión a la salida del regulador [kgf/cm <sup>2</sup> ]	2.8
Flujo en el rotámetro NLPM	41
Presión a la salida del regulador [kgf/cm <sup>2</sup> ]	0.85
Flujo en el rotámetro NLPM	14
Presión a la salida del filtro [kgf/cm <sup>2</sup> ]	7
Alimentación de alambre [mg/s]	28.72
Distancia de proyección [cm]	40
Tiempo del ciclo de proyección [s]	5

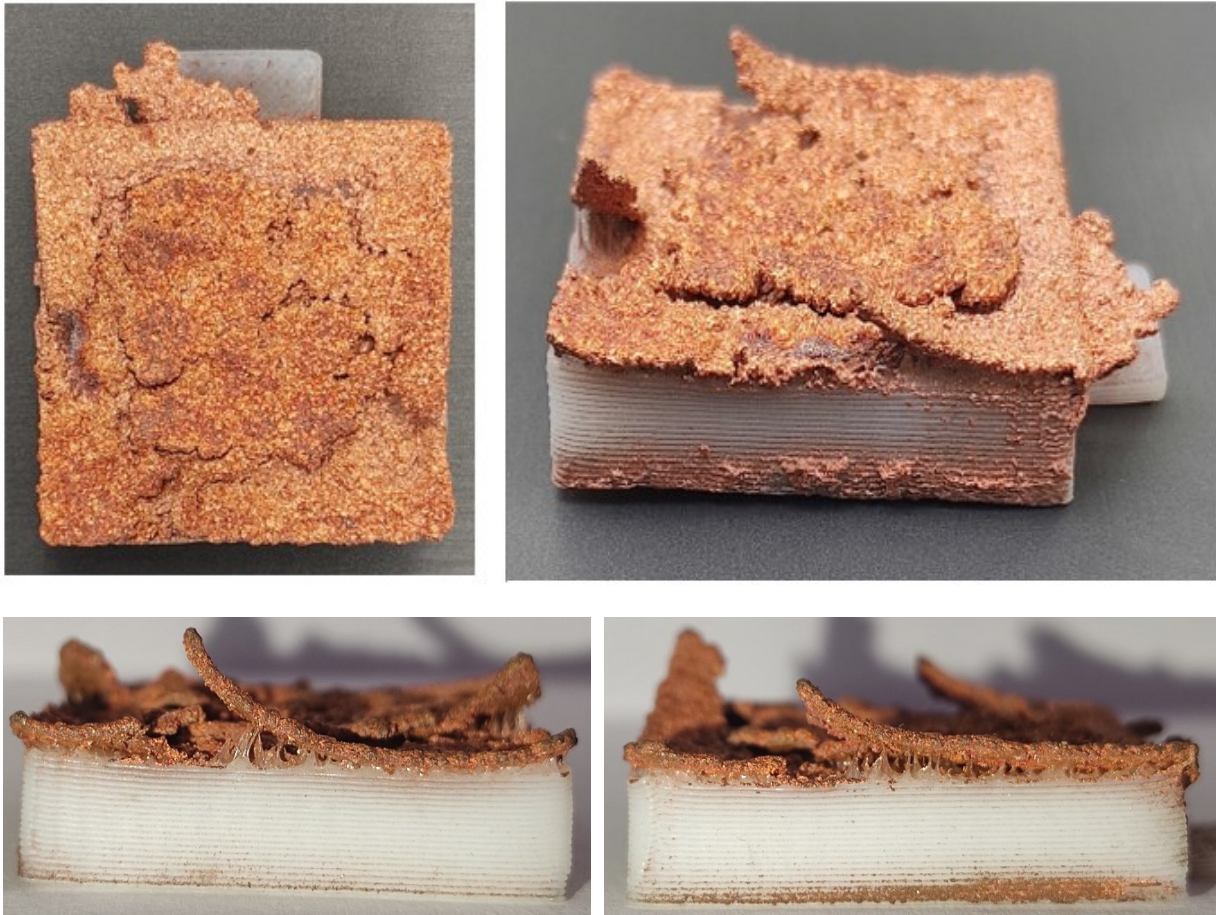
Es importante mencionar que después de cada ciclo de proyección, para evitar la falla del recubrimiento, las probetas se refrigeraron con aire comprimido hasta regresarlas a temperatura ambiente.

## 2.4 Criterio de falla.

Antes de aplicar los recubrimientos en ciclos de proyección estos fallaban consistentemente, rompiendo la homogeneidad de la superficie e imposibilitando su caracterización, tras analizar las probetas se hipotetizó que los recubrimientos fallaban por un mecanismo relacionado con el incremento de temperatura en el sustrato y a los esfuerzos residuales en el recubrimiento ocasionados por la solidificación del cobre.

Después de analizar el mecanismo por el que fallan los recubrimientos, se propuso realizar la proyección en ciclos, refrigerando la probeta hasta temperatura ambiente después de cada ciclo para evitar el aumento en la temperatura del sustrato. Aún así, ocasionalmente los recubrimientos fallaron por la dificultad en estimar los tiempos máximos de proyección antes de que el recubrimiento falle.

En la Figura 11 se muestra un caso extremo de la falla de un recubrimiento sobre una probeta de ABS, en la vista superior se muestra que las fracturas en el recubrimiento son irregulares y se ven zonas más oscuras causadas posiblemente por el aumento en la temperatura y la posterior oxidación del cobre proyectado, en la vista lateral se aprecia el levantamiento del recubrimiento y como arrastra un poco hacia arriba el sustrato formando una especie de hilos entre el sustrato y el recubrimiento.



*Figura 11: Falla extrema del recubrimiento.*

## *Capítulo 3: Caracterización.*

### **3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Como parte de la caracterización y con el objetivo de saber más sobre el proceso de deposición, se realizó la exploración de varias probetas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) buscando apreciar las características más relevantes y defectos presentes en el recubrimiento. Para este trabajo fue de especial interés observar lo siguiente:

- Un splat y cómo se adhiere al sustrato.
- Las distintas formas en las que se encontró el óxido.
- Cómo se apilan los splats para generar volúmenes.
- La interfaz entre el recubrimiento y el sustrato.

La presencia de óxidos e inclusiones en el recubrimiento.

### **3.2 Adherencia del recubrimiento (Pull-Off).**

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento del recubrimiento respecto a la adherencia con el sustrato, se realizaron pruebas de Pull-Off sobre probetas con distintas rugosidades, la rugosidad se obtuvo lijando la probeta con lijas malla: 240, 600 y 1000.

Se utilizaron las probetas para caracterización mecánica, con rugosidades obtenidas por el lijado y se recubrieron hasta que el acabado fuera uniforme, continuo y homogéneo en toda la superficie de la probeta.

La resistencia a la tracción de los recubrimientos se midió bajo lo establecido en las normas EN13144 e ISO 4624 (Normas para la medición de adherencia mediante el ensayo de tracción), con el equipo “ELCOMETER Pull-off 106”, este equipo utiliza dollies (elementos mecánicos desde donde el equipo va a aplicar la carga para traccionar el recubrimiento) de aluminio que se adhieren a la superficie a ensayar mediante un adhesivo epóxico incluido con el equipo “Araldite”, el cual se debe curar antes de ser traccionada.

Para realizar la medición se siguieron los siguientes pasos:

- Limpieza tanto de las probetas proyectadas como de los dollies, mediante un cepillado suave y enjuagues con alcohol etílico, secando con aire.
- Mezclado de los dos componentes del adhesivo epóxico en partes iguales y aplicación de una fina capa en el dollie.
- Curado del adhesivo durante 48 horas.
- Traccionado de la probeta,

- Toma de la lectura en la escala situada a un costado del equipo.

En caso de que la falla no se dé entre el sustrato y el recubrimiento, se sabe que la resistencia a la tracción de la interfaz de interés (sustrato-recubrimiento) resiste al menos la fuerza registrada por el equipo.

Los resultados obtenidos para la adhesión del recubrimiento se obtuvieron mediante el ensayo de probetas preparadas con lijas malla 240, 600 y 1000, para cada malla se trabajaron dos muestras (A y B) obteniendo 6 resultados.

### **3.3 Caracterización eléctrica.**

Para la caracterización eléctrica del recubrimiento se utilizó el método de Kelvin, el cual emplea 4 puntas en lugar de las 2 tradicionales con el objetivo de eliminar la contribución de la resistencia del cableado. Este método requiere una fuente de voltaje y una fuente de corriente simultáneamente para medir la conductividad de la muestra. [15]

Al evaluar la conductividad de un recubrimiento se optó por un equipo y un software especializado en medir “sheet resistance” la cual es una técnica ideal para la medición de capas delgadas de material. El equipo utilizado fue una sonda de 4 puntos de la marca Ossila y un software proporcionado con el equipo de la misma marca.

Para realizar la medición el equipo indica que los cuatro pines deben realizar contacto en el centro de la superficie, los pines deben ser equidistantes y la superficie debe estar lo más limpia posible.

### **3.4 Microdureza.**

Como parte de las caracterizaciones mecánicas se obtuvo la microdureza del recubrimiento, del óxido observado en la exploración microscópica de los recubrimientos y como control se midió la dureza del alambre antes de la proyección, se utilizó un micro durómetro Vickers modelo HVS-1000.

Para realizar estas mediciones, tanto para el recubrimiento como para el óxido se procedió de la siguiente forma:

- Se empastilló una probeta en resina transparente y se dejó curar (24 horas).
- Se realizó un corte transversal a la probeta.
- Se preparó la pastilla como una muestra metalográfica, pasando por una serie de lijas, de la más gruesa (malla 240) a la más fina (malla 2,000) y para finalizar un pulido con alúmina blanca en seco para reducir la formación de óxidos.

Para realizar las mediciones de alambre sin proyectar se empastilló en resina un trozo de alambre y se le realizó la misma preparación que en el último punto con la otra probeta.

### 3.5 Tasa de deposición de cobre.

Para conocer la tasa de deposición de cobre se prepararon 16 probetas, las cuales se marcaron como “A” y “B” en 8 grupos distintos, a estas probetas después de ser marcadas y preparadas se les midió la masa en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg de la marca Ohaus modelo Explorer, se proyectaron con cobre en ciclos de 5 segundos, entre los ciclos las probetas se refrigeraron hasta devolverlas a temperatura ambiente, cada grupo se proyectó durante tiempos distintos y al final se les volvió a medir su masa.

Los tiempos de proyección para cada grupo se muestran en la Tabla 3.

*Tabla 3: Tiempos de proyección por grupo.*

Grupo	Tiempo de proyección [s]
1	10
2	20
3	25
4	30
5	35
6	40
7	45
8	50

### 3.6 Caracterización de las impurezas.

Durante la exploración microscópica de las muestras proyectadas, entre otras cosas se encontraron impurezas en el recubrimiento que no se habían previsto, para poder identificar que eran estas impurezas y sus efectos en las características del recubrimiento se realizó un análisis a profundidad de todo lo conocido relacionado con ellas.

Se caracterizó su microdureza, se observó en el microscopio y se realizó una revisión de la bibliografía para tener herramientas suficientes y poder saber cuál es el óxido que se encuentra presente en las probetas.

Las impurezas se encontraron en dos formas distintas, como regiones pequeñas de bordes irregulares que tienen en su interior pequeñas cantidades de cobre metálico esta forma en particular se presume que puede ser producto de la rápida oxidación que se produce en lo que en algún momento fue la superficie del recubrimiento, oxidación

acelerada por las altas temperaturas del proceso o como pequeñas zonas con bordes agudos y puntas en el interior de círculos de cobre metálico, estos círculos de cobre metálico se conjetura que pueden ser en splats solidificados en el trayecto antes de impactar con la probeta que disuelven muy pequeñas cantidades de oxígeno y la precipitan en su interior al solidificarse.

En vista de que el material proyectado es cobre electrolítico y en el proceso no se involucran otros elementos con los cuales el cobre se hubiera podido mezclar de forma relevante, se piensa que las impurezas son un compuesto de cobre generado durante el proceso de proyección gracias al ambiente rico en oxígeno y altamente energético producido por la combustión del acetileno.

Para tener más información se dejó al ambiente un trozo de alambre sin proyectar durante una semana y luego se realizó una exploración de la muestra en el microscopio metalográfico, en la cual se observó el mismo compuesto en distintas formas y menor cantidad.

Para evitar la incertidumbre respecto a si el compuesto de cobre se forma durante la proyección o durante la preparación de la muestra, se realizó la preparación en seco para tratar de evitar cualquier contaminante.

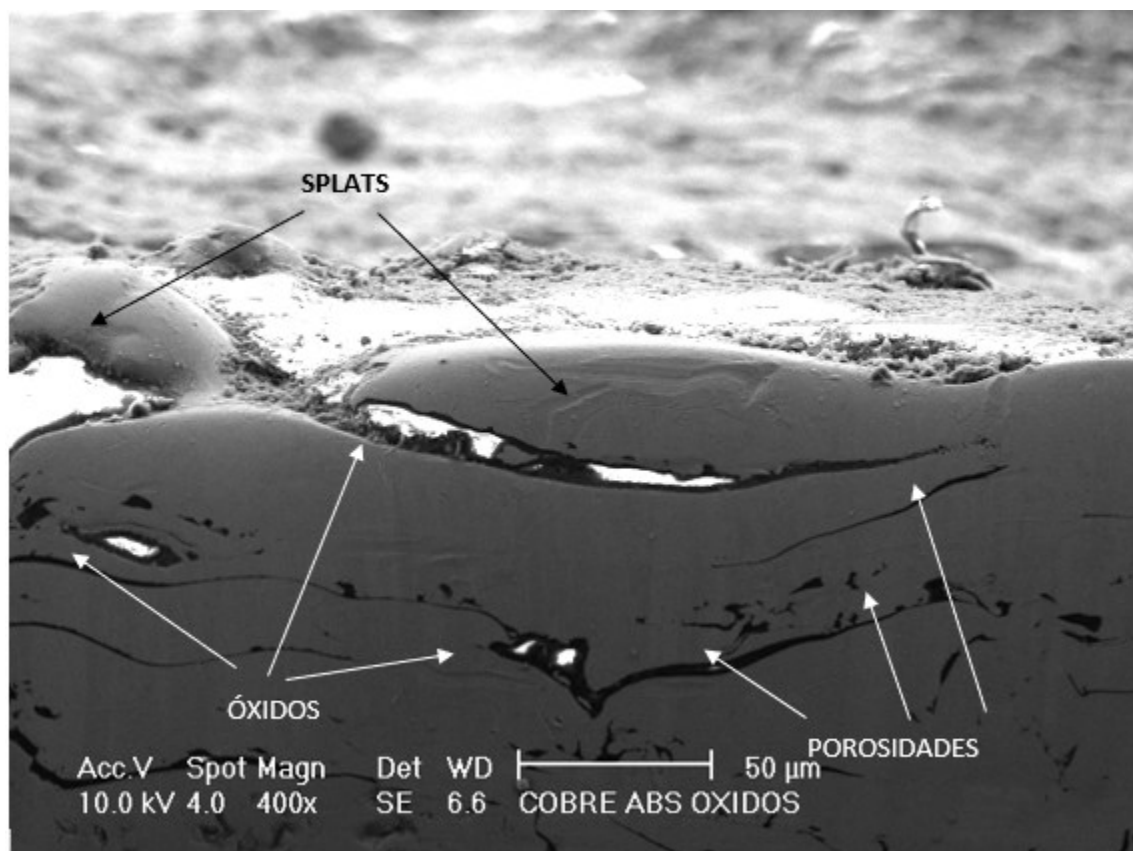


## Capítulo 4: Resultados.

### 4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Durante la exploración con el microscopio se pudo identificar lo siguiente:

En la Figura 12 se observa como los splats son relativamente alargados y en algunas ocasiones están intercalados por una capa de óxido que se forma en la superficie e impide que haya continuidad entre cada splat y el resto del recubrimiento, también la continuidad del recubrimiento se puede ver afectada por poros entre los splats.



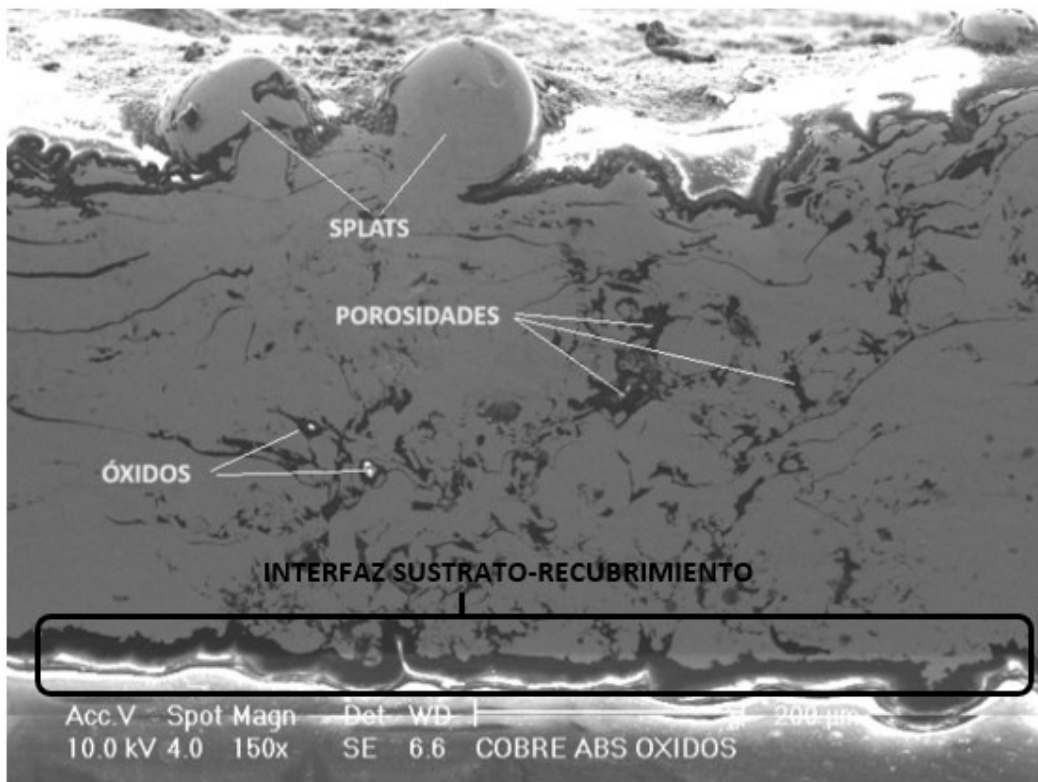
*Figura 12: Superficie del recubrimiento y sección transversal 400X.*

En la Figura 13 se ven las mismas interrupciones en la continuidad del recubrimiento, los splats se ven menos alargados y más esféricos, esto se puede deber a una menor temperatura a la que el splat impacta el sustrato, ya que los splats se encuentran en un estado más sólido y con poca capacidad de deformarse tras el impacto con el sustrato.

Los óxidos se encontraron en baja proporción, de forma dispersa y en tamaños que no superaron las 10 micras.

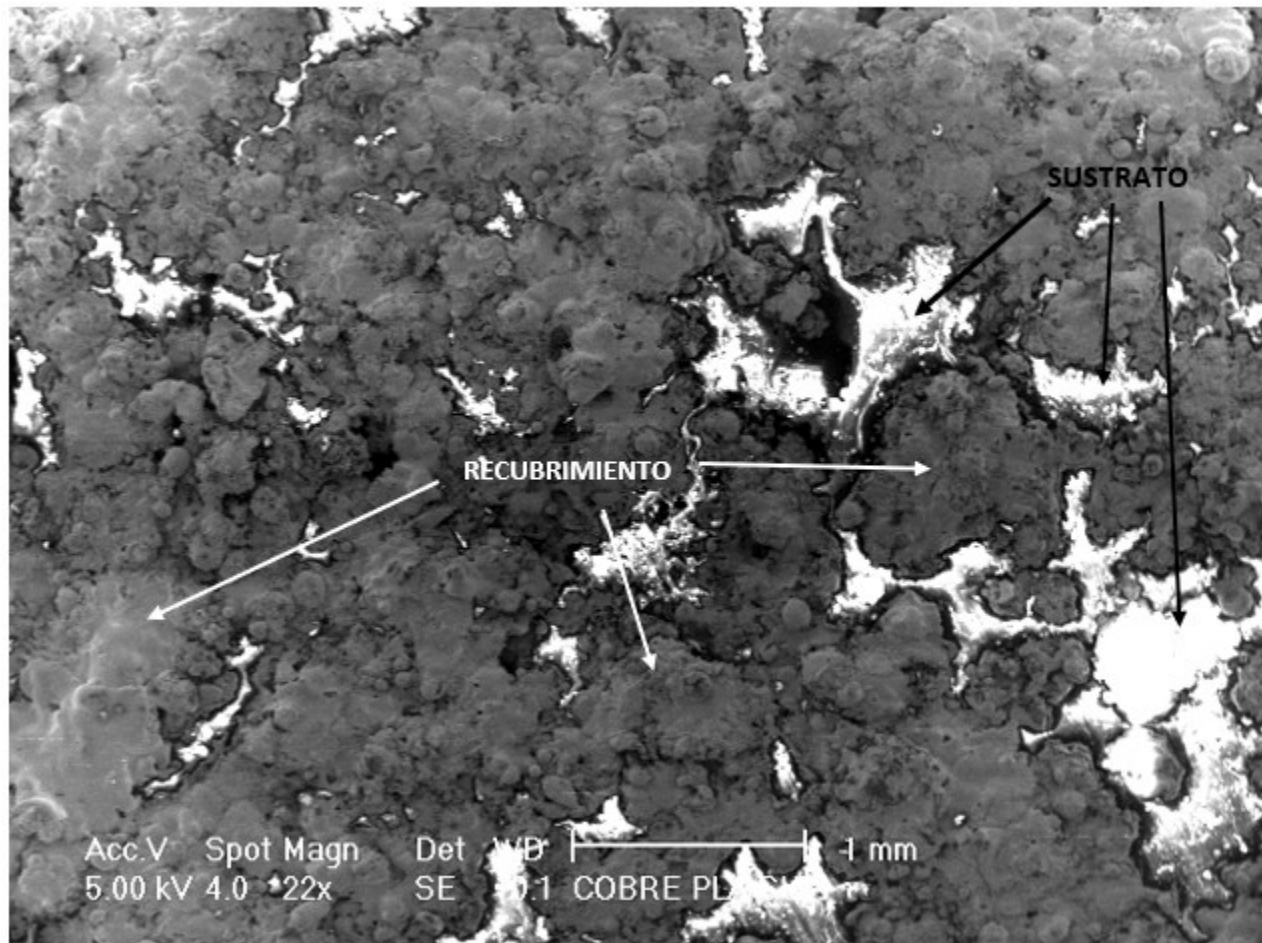
Como se puede observar, los splats se apilan unos sobre otros para generar capas superpuestas que se construyen para formar el recubrimiento.

En la parte inferior de la imagen se observa la interfaz entre sustrato y recubrimiento y se ven discontinuidades que se originan en el sustrato hacia el recubrimiento, las cuales pueden ser ocasionados por los poros que se cierran en el recubrimiento al apilarse los splats unos sobre otros.



*Figura 13: Sección transversal del recubrimiento 150X.*

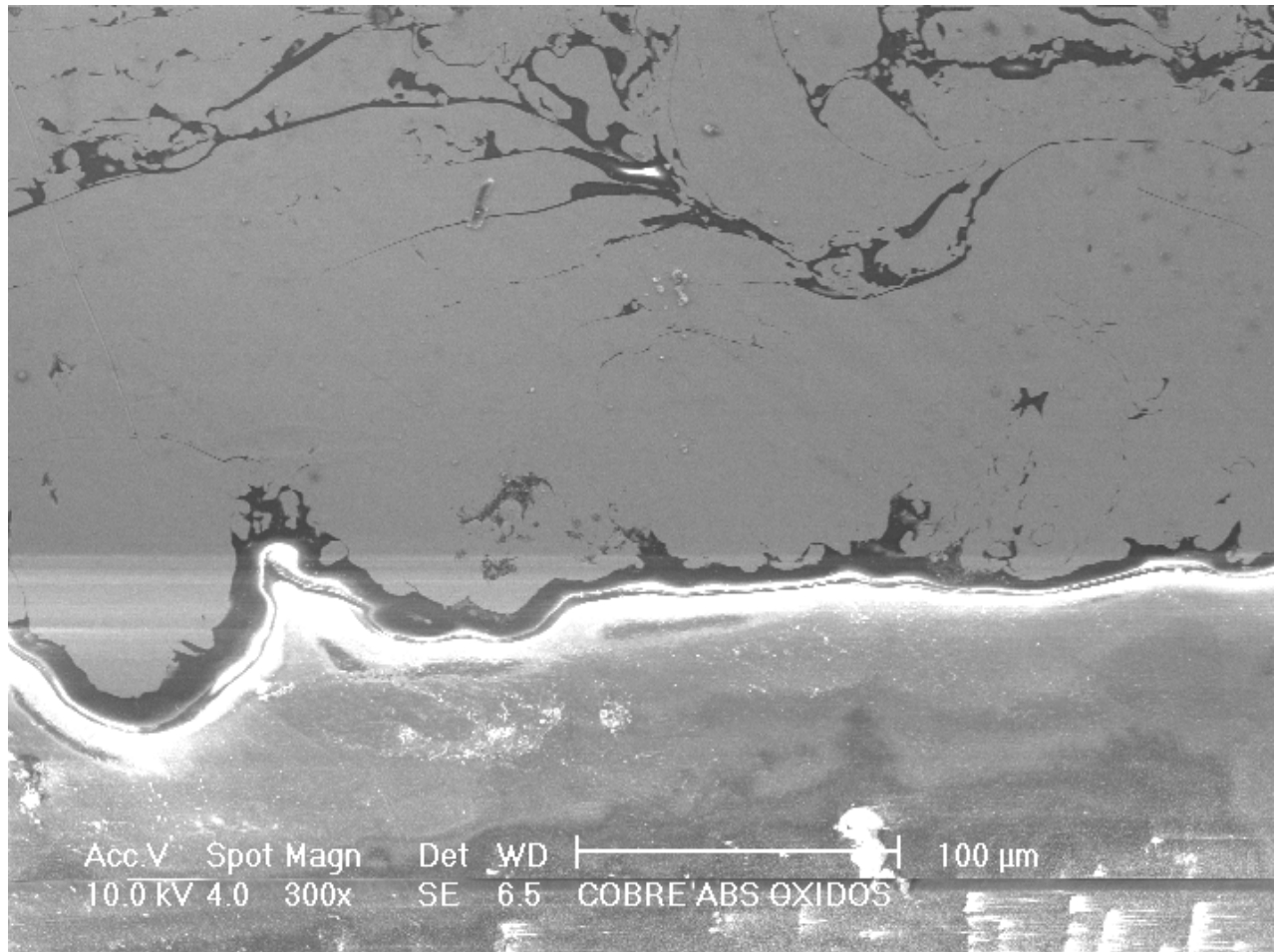
En la Figura 14 se observa en vista superior el recubrimiento de cobre sobre el sustrato termoplástico, donde se aprecia que el cobre empieza a construir el recubrimiento preferentemente sobre el cobre previamente depositado, eso indica que la eficiencia de deposición es mayor sobre el cobre que sobre el sustrato polimérico. Con esta perspectiva es más sencillo identificar los splats y se ve que muchos son relativamente circulares lo que a su vez indica poca deformación y una temperatura de impacto relativamente baja.



*Figura 14: Recubrimiento parcial, vista superior de la superficie 22X.*

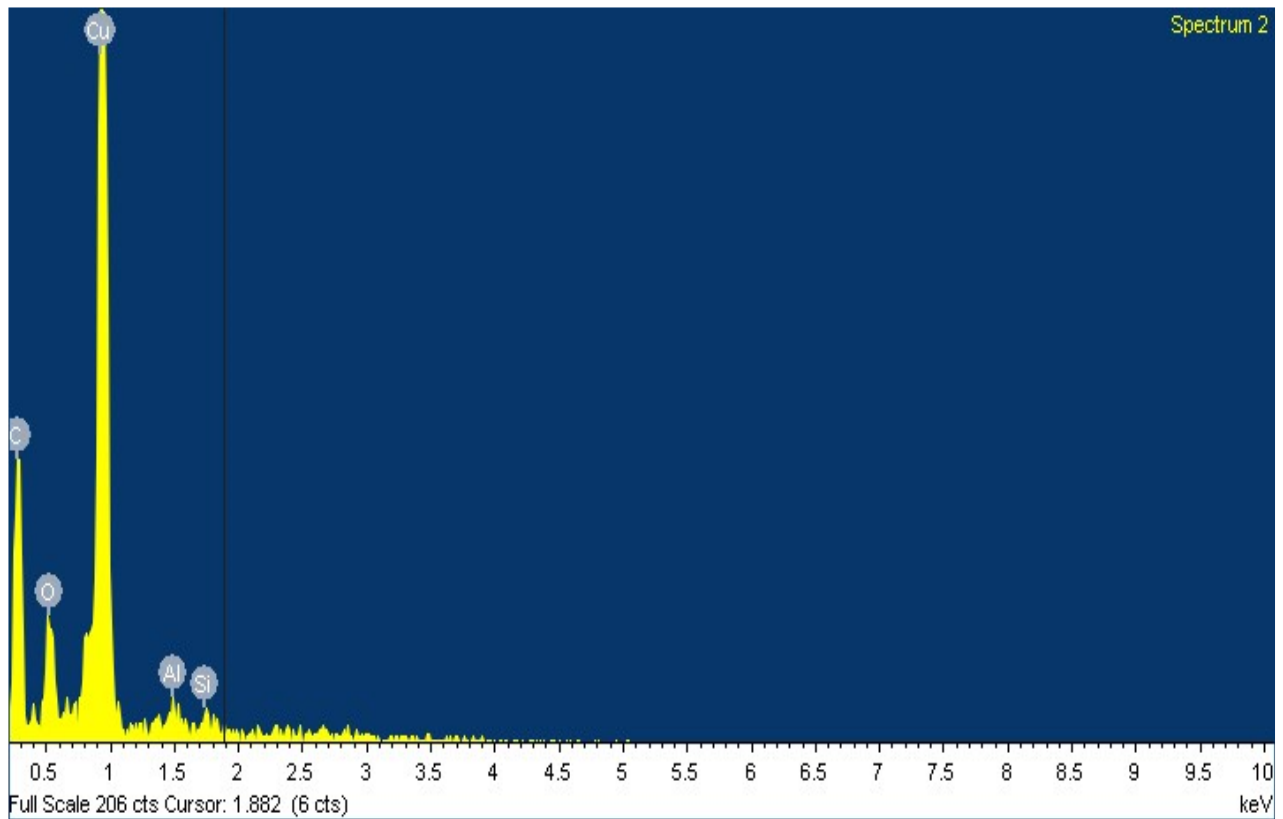
En la Figura 15 se observa la interfaz a mayores aumentos, aún se perciben porosidades que se originan en la intercara del recubrimiento y el sustrato y se cierran hacia el interior del recubrimiento.

En ambos casos el sustrato se ve brillante por ser un sustrato polimérico, lo cual provoca que la carga del haz de electrones no pueda fluir y se quede la superficie cargada, dando esta apariencia mucho más clara.



*Figura 15: Interfaz sustrato-recubrimiento 300X.*

Los óxidos son evidentes en las Figuras 12 y 13. En la ilustración 16 se puede observar la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva que se realizó al recubrimiento en forma global; en ella se observan elementos esperados en los óxidos, como cobre, carbono y oxígeno. Es posible que el carbono provenga de la reacción de combustión de los gases en la flama o del carburo de silicio utilizado como elemento abrasivo en la lija. Además de estos elementos, también se observan en cantidades menores silicio y aluminio, los cuales pueden deberse a la preparación de la muestra con un lijado, dejando alguna partícula abrasiva de la lija (silicio) y un pulido con alúmina. Los óxidos se generan durante la trayectoria descrita por la partícula y en el tiempo entre que un *splat* se deposita y es cubierto por otros, quedando encapsulado en el volumen del material.



*Figura 16: Ensayo EDS del recubrimiento.*

Para complementar el texto y permitir un mayor entendimiento del recubrimiento en la Figura 17 se muestra como luce a simple vista un recubrimiento que no presenta ninguna falla.



*Figura 17 Recubrimiento exitoso, Cobre sobre ABS.*

## 4.2 Adherencia del recubrimiento (Pull-Off).

En los resultados se observa que no toda el área del dollie fue desprendida en la tracción, hay zonas en donde la falla se dio entre el dollie y el adhesivo en lugar del sustrato y el recubrimiento. Por lo que la adherencia del recubrimiento se calculó según la relación de áreas y el esfuerzo medido en el equipo.

Para este análisis se considera que la fuerza en la tracción está dividida entre el recubrimiento y el adhesivo como si fueran elementos en paralelo, el área de recubrimiento desprendido se midió digitalmente y el esfuerzo de adhesión entre el dollie y el adhesivo se obtuvo experimentalmente adhiriendo un par de probetas de acero a dollies con el mismo adhesivo y traccionándolos.

Los resultados del esfuerzo de adherencia y las áreas de los recubrimientos desprendidas se presentan en la Tabla 4

*Tabla 4: Mediciones experimentación de Pull-off*

Lijado malla	Probeta	Medición Mpa	100*Lb/in <sup>2</sup>	Áreas [mm <sup>2</sup> ]			
				Probeta		Dollie	
				Recubrimiento	Adhesivo	Recubrimiento2	Adhesivo2
Acero-dollie	A	3	5				
	B	3	5				
240	A	5	8	73.959	240.200	118.727	195.432
	B	4	6	136.460	177.699	166.197	147.962
600	A	4	6	145.059	169.100	205.558	108.601
	B	3	5	53.829	260.330	95.836	218.323
1000	A	4	5	94.606	219.553	159.821	154.338
	B	4	6	131.893	182.266	144.352	169.807

En la Figura 18 se muestra un correcto montaje de una probeta para ensayo de caracterización de adhesión por tracción. En la Figura 19 se muestra lo que se observa después de realizar un ensayo de caracterización de adhesión por tracción tanto en el dollie como en la probeta.

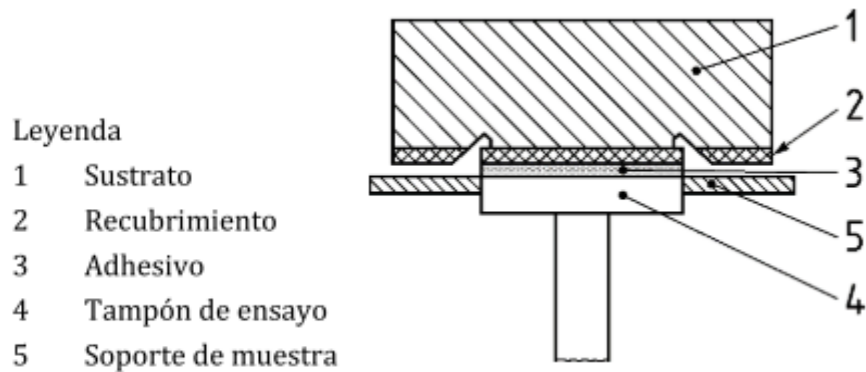


Figura 18: Montaje adecuado de una probeta para ensayo de tracción. Sección transversal (Extraído de la norma UNE 13144)[13] En la norma, el punto 4 (Tampón de ensayo) corresponde a lo que en este texto se denomina "dollie".

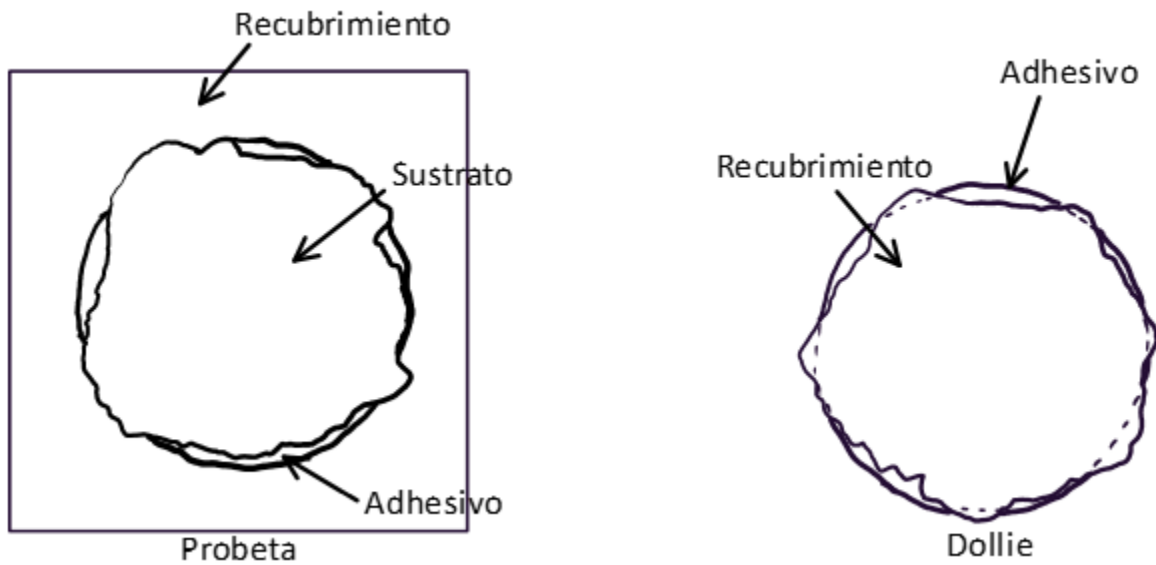


Figura 19: Vista normal de una probeta y un dollie después de un ensayo de caracterización de adhesión por tracción.

Las ecuaciones que se utilizaron para realizar los cálculos son:

Para obtener el esfuerzo medido de cada probeta se usó un promedio de las medidas entre ambas escalas, convirtiendo la medida correspondiente a  $100 * \frac{lbf}{in^2}$  a MPa.

$\sigma_1 \rightarrow$  Esfuerzo medido en MPa

$\sigma_2 \rightarrow$  Esfuerzo medido en  $\frac{lbf}{in^2}$

$\sigma_m \rightarrow$  Esfuerzo medido

$$\sigma_m = \frac{(\sigma_1 + (\sigma_2 * 100 * \frac{1}{0.2248} * (39.3701)^2) * 10^{-6})}{2} \quad (1)$$

El área promedio es el promedio de las áreas medidas del dollie y de la probeta.

$A_{\alpha p} \rightarrow$  Area de  $\alpha$  medido en la probeta

$A_{\alpha d} \rightarrow$  Area de  $\alpha$  medido en el dollie

Donde  $\alpha$  puede ser  $r$  para el recubrimiento

o  $a$  para el adhesivo

$A_{\alpha}$  área promedio de  $\alpha$

$$A_{\alpha} = \frac{(A_{\alpha p} + A_{\alpha d})}{2} \quad (2)$$

La fuerza total es calculada como el esfuerzo por el área:

$A_d \rightarrow$  Área del dollie obtenido del diametro del dollie

$F_t \rightarrow$  Fuerza total

$$F_t = \sigma_m * A_d \quad (3)$$

Similar a la fuerza total, la fuerza de adhesión se calcula con el área medida de adhesivo y el esfuerzo para traccionar el adhesivo.

$\sigma_a \rightarrow$  Esfuerzo de adhesion obtenido mediante la tracción de probetas de acero sin recucubrimeitno

$F_a \rightarrow$  Fuerza de adhesivo

$$F_a = \sigma_a * A_a \quad (4)$$

La fuerza de desprendimiento del recubrimiento se obtuvo como la diferencia entre la fuerza total y la fuerza de adhesión.

$F_r \rightarrow$  Fuerza de recubrimiento

$$F_r = F_t - F_a \quad (5)$$

El esfuerzo resistido por el recubrimiento antes de desprenderse se obtuvo como la fuerza de desprendimiento entre el área de recubrimiento

$\sigma_r \rightarrow$  Esfuerzo del recubrimiento

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_r} \quad (6)$$

Los resultados calculados se muestran en la siguiente Tabla:



Tabla 4: Resultados calculados.

Lijado malla	Probeta	$\sigma_m$ [MPa]	Ar [mm <sup>2</sup> ]	Aa [mm <sup>2</sup> ]	Ft [N]	Fa [N]	Fr [N]	$\sigma_r$ [MPa]
240	A	5.258	96.343	217.816	1651.820	702.172	949.647	9.857
	B	4.068	151.329	162.831	1278.135	524.916	753.219	4.977
600	A	4.068	175.309	138.851	1278.135	447.612	830.523	4.737
	B	3.224	74.833	239.327	1012.752	771.515	241.237	3.224
1000	A	3.724	127.214	186.946	1169.832	602.655	567.177	4.458
	B	4.068	138.123	176.037	1278.135	567.488	710.647	5.145

Los resultados obtenidos muestran una excelente adherencia del recubrimiento con el sustrato, comparable a la esperable con algunos sustratos metálicos o cerámicos [2], en Fr (Fuerza necesaria para desprender el recubrimiento se observa con claridad que la adhesión del recubrimiento depende de la preparación superficial de la probeta, siendo las probetas de mayor rugosidad (las preparadas con un lijas de tamaño de malla menor) las que obtienen un resultado mayor en la prueba de adhesión del recubrimiento.

### 4.3 Caracterización eléctrica.

La medición de “sheet resistance” ( $R_s$ ) obtenida es de  $R_s = 59 * 10^{-3} [\Omega * \square^{-1}]$  en donde las unidades significan Ohms square, algunas veces también se denota como  $\frac{\Omega}{\square} sq$ , esta unidad es dimensionalmente igual a un ohm, pero es usada exclusivamente para “sheet resistance”, como esta unidad es difícil de comparar se realizó la conversión a resistividad según la ecuación:

$$\begin{aligned} \rho &\rightarrow \text{Resistividad} \\ R_s &\rightarrow \text{Sheet resistance} \\ t &\rightarrow \text{Espesor} \end{aligned} \quad \rho = R_s \cdot t \quad (7)$$

Con un espesor aproximado del recubrimiento  $t = 400 [\mu m]$  se obtuvo una resistividad de  $\rho = 23.6 * 10^{-6} [\Omega * m]$ . Se compara con la medición de resistividad para el alambre que se usó en la proyección.

$$\begin{aligned} \rho &= 23.6 * 10^{-6} [\Omega * m] & \rho &= 1.932 * 10^{-6} [\Omega * m] \\ \text{Cobre proyectado (recubrimiento)} & & \text{Alambre de cobre} & \end{aligned}$$

Al momento de comparar la resistividad del recubrimiento con la resistividad del alambre de cobre, es evidente que el proceso de proyección eleva sensiblemente la resistividad

del material, alrededor de 12 veces, posiblemente por la presencia de óxidos, interfaces y porosidades.

#### 4.4 Caracterización microdureza.

Los resultados de las mediciones de microdureza se muestran en la siguiente tabla:

*Tabla 5: Mediciones microdureza Vickers*

Recubrimiento HV0.05	Óxido HV 0.05	Alambre HV0.03
170	175.3	117.2
105	219	93.9
133.7	172.4	111.4
139.1	187.3	117.5
169.1	169.5	113.4

Obteniendo microdureza promedio para los distintos elementos:

- Recubrimiento 143.3 HV 0.05.
- Óxido 184.7 HV 0.05.
- Alambre sin proyectar 110.68 HV 0.03.

Los resultados muestran que el cobre al ser proyectado también aumenta su dureza, probablemente por la disminución del tamaño de grano y que los óxidos encontrados en los recubrimientos son sensiblemente más duros que la matriz en la que se encuentran.

#### 4.5 Tasa de deposición de cobre.

Los resultados de la caracterización de la tasa de deposición de cobre son los mostrados en la Tabla 7

Tabla 6: Resultados tasa de proyección

Grupo	Probeta	Tiempo de proyección [s]	Masa antes de la proyección [g]	Masa después de la proyección [g]	Masa proyectada [mg]
1	A	10	4.331	4.380	49.200
1	B	10	3.672	3.733	60.400
2	A	20	4.373	4.809	435.500
2	B	20	3.677	4.033	356.300
3	A	25	4.318	5.131	812.500
3	B	25	3.681	4.598	917.300
4	A	30	4.397	5.161	764.600
4	B	30	3.555	4.284	729.500
5	A	35	4.325	5.326	1000.800
5	B	35	3.662	4.546	884.000
6	A	40	4.300	5.433	1133.200
6	B	40	3.442	4.447	1005.200
7	A	45	4.307	5.680	1373.100
7	B	45	3.491	4.929	1438.000
8	A	50	4.371	5.864	1493.100
8	B	50	3.404	4.788	1383.600



Gráfica 1: Gráfica Cobre depositado VS Tiempo de proyección

La pendiente del modelo mostrado en la Gráfica 1 indica la tasa de adhesión del cobre, la cual es de 28[mg/s] ajustando los datos a un modelo lineal.

La tasa de deposición es muy baja lo cual puede indicar que la técnica de proyección no es la más adecuada y sugiere que sería útil realizar pruebas con otras técnicas de proyección térmica.

## **4.6 Caracterización de las impurezas.**

Las impurezas se encontraron en dos formas distintas, como regiones pequeñas que tienen en su interior pequeñas cantidades de cobre metálico o como pequeñas zonas con bordes agudos y puntas en el interior de círculos de cobre metálico.

La microdureza obtenida en el precipitado fue de: 184.7 HV 0.05.

Durante la exploración microscópica del precipitado no se encontraron formas distintas a las antes mencionadas en las que se presentara el precipitado. En el microscopio metalográfico a 1000 aumentos del trozo de alambre se encontraron pequeñas zonas de este óxido que se habían formado durante la semana de exposición al ambiente. Aunque en color eran iguales, no lo eran en tamaño, en el cobre expuesto al ambiente los óxidos observados eran notablemente más pequeños.

Durante la revisión de la bibliografía se encontró que la especie de óxido base del precipitado puede ser carbonato de cobre, el cual coincide con su color azul claro característico con lo encontrado en la probeta. [16]

## **4.7 Descripción y análisis de la falla.**

El recubrimiento al momento de fallar presenta zonas delimitadas por fracturas irregulares, estas zonas se curvan ligeramente hacia arriba desprendiéndose del sustrato o en algunos casos arrastrándolo con ellas, formando así especies de “hojuelas” que siguen adheridas en el centro, pero están desprendidas en los bordes.

Se conjetura que la fractura del recubrimiento es generada por los esfuerzos residuales generados durante la solidificación y el enfriamiento del recubrimiento, los cuales son mayores a los máximos tolerados por el sustrato en ese momento del proceso (temperatura y sollicitaciones). Los bordes de las “hojuelas” son irregulares.

Dependiendo del espesor del recubrimiento al momento de la falla las hojuelas tienen distinto tamaño, a mayor espesor del recubrimiento hojuelas más grandes y a menor espesor las hojuelas son más pequeñas.

En algunos casos el sustrato es arrastrado con el recubrimiento al momento de la falla las imágenes muestran que en ese momento el comportamiento del recubrimiento no es precisamente el de un sólido y hace pensar que el sustrato se está comportando como en

un punto medio entre un líquido viscoso y un sólido. Comportamiento que sería consistente con un polímero en temperaturas cercanas a su temperatura de fusión, superior a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), pero inferior a la temperatura de fusión ( $T_m$ ).

Con el fin de poder predecir la falla del recubrimiento es esencial entender como está fallando, para esto mediante la exploración tanto de probetas fallidas como no fallidas se intenta representar los límites en el mecanismo de falla del recubrimiento en un modelo suficientemente simple como para poder ser obtenido mediante datos experimentales, pero sin perder las variables más relevantes.

Después del análisis de las probetas en la Figura 11 se observó la falla del recubrimiento y se hipotetizo que la falla pudiera deberse a los esfuerzos residuales a causa de la solidificación y enfriamiento del cobre, los cuales ya no son soportados por el sustrato polimérico, sustrato que conforme aumenta su temperatura cambia sus propiedades mecánicas. Con esta hipótesis se clasifican variables en tres categorías.

- Propias del sustrato
- Relacionadas con la energía en el proceso
- Relacionadas con los esfuerzos generados durante el enfriamiento

Con estas variables organizadas por categorías en la Tabla 8, se propondrá en el Apéndice A un modelo que aproxime el tiempo máximo de proyección antes de que el recubrimiento falle.

*Tabla 7: Variables relevantes a la falla por categoría.*

Esfuerzo	Energía en el proceso	Sustrato
Módulo de elasticidad sustrato	Punto de fusión sustrato	Rugosidad del sustrato
Módulo de elasticidad recubrimiento	Punto de fusión del recubrimiento	Conductividad térmica del sustrato
Viscosidad del sustrato	Calor específico sustrato	Punto de fusión del sustrato
Coefficiente de expansión térmica sustrato	Calor específico recubrimiento	Módulo de elasticidad sustrato
Coefficiente de expansión térmica recubrimiento	Calor	Calor específico sustrato
	Conductividad térmica del sustrato	Conductividad térmica del sustrato

## *Capítulo 5: Conclusiones.*

Es posible depositar recubrimientos de cobre generados mediante proyección térmica por flama con alimentación de alambre sobre sustratos poliméricos generados mediante impresión 3D.

Para generar recubrimientos homogéneos y continuos se utilizó una técnica de proyección por ciclos que consiste en hacer una proyección intermitente, alternando entre ciclos de proyección cortos y refrigeración de las probetas con aire comprimido.

No es necesaria la preparación química de las superficies, una preparación mecánica de la superficie es suficiente para lograr depositar recubrimientos con excelentes características y comportamiento.

Los mejores resultados para la adhesión del recubrimiento (Pull-Off) se obtuvieron con una preparación de la superficie mediante un lijado con una lija tamaño de malla 240, que se traduce a una rugosidad promedio Ra 2.943 [ $\mu\text{m}$ ].

El proceso de proyección y deposición del cobre tiene efectos importantes en su conductividad eléctrica, obteniéndose una conductividad 12 veces menor después de la proyección comparando con el material base (alambre de cobre sin proyectar). Obteniéndose una resistividad eléctrica de:  $23.6 * 10^{-6} [\Omega * m]$ .

El proceso de proyección también afecta a la dureza del recubrimiento, observándose un aumento en la dureza del cobre y la aparición de óxidos. Se midió una microdureza Vickers promedio del alambre de 110.68 HV0.03, para el recubrimiento se obtuvo 143.3 HV0.05 y para los óxidos observados se midió 184.7 HV0.05.

Los óxidos se encontraron en cúmulos pequeños, en baja proporción y de forma dispersa, en tamaños que no superaron las 10 micras. La presencia de óxidos se confirmó mediante EDS, en donde se observa que también contienen carbono, apoyando la idea de que los óxidos de cobre encontrados son carbonatos generados durante la construcción del recubrimiento

### *Capítulo 5: Consideraciones a futuro.*

Uno de los mayores inconvenientes de la proyección térmica alimentada por alambre sobre termoplásticos es la baja tasa de deposición inicial en el proceso. Se propone para contrarrestar este inconveniente analizar la tasa de deposición métodos de mayor energía cinética como puede ser HVOF (High-Velocity Oxy-Fuel) o Cold Spray, ambas técnicas de alta energía cinética.

Se propone para futuros trabajos el desarrollo del modelo matemático considerando datos experimentales provenientes de otras técnicas de proyección.

Para la implementación de la proyección térmica de metales sobre termoplásticos en la industria se proponen distintas aplicaciones como:

- Protección contra el desgaste y la abrasión en elementos que estén expuestos o en contacto con polvos o gravas duras. Como puede ser la parte inferior de un automóvil.
- Aumentar la rigidez estructural, permitiendo adelgazar los espesores de otros elementos o absorbiendo energía en condiciones de impacto.
- Apantallamiento electromagnético protegiendo dispositivos sensibles a interferencias electromagnéticas.
- Disipación de calor generando disipadores con geometrías complejas y espesores variables.

## *Apéndice A: Modelo matemático para aproximar el tiempo máximo de proyección.*

Uno de los retos más grandes de este trabajo fue estimar el tiempo máximo de proyección para evitar la falla del recubrimiento, con este problema como motivación se busca obtener un modelo capaz de predecir los límites en los parámetros de proyección para evitar un fallo del recubrimiento, en vista de que el mecanismo de falla ha sido el mismo para todas las probetas y a falta de información experimental sobre otros mecanismos de falla, el modelo a proponer se debe limitar a evitar ese particular modo de falla sobre termoplásticos con recubrimientos metálicos.

El objetivo de este modelo es ser un punto de partida para la obtención de parámetros en un proceso. Derivado de este objetivo se han tomado decisiones sobre la morfología y las tolerancias de las variables de entrada.

Se concluyó que para generar un modelo que sea útil y aplicable en la industria debe de ser fácil de calcular en una herramienta sencilla sin cálculos iterativos o la necesidad de una gran capacidad de cálculo y debe de tolerar errores o imprecisiones relativamente grandes en las variables de entrada sin gran pérdida de precisión en el resultado final.

En cuanto a la morfología del modelo se evaluaron las ventajas y desventajas de construir un modelo desde los fundamentos teóricos del proceso o construir un modelo que se pueda ajustar con datos experimentales obtenidos durante este trabajo. Se tomó la decisión de construir un modelo ajustable con datos experimentales por la facilidad de cálculo, la simplicidad del modelo obtenido y la posible capacidad de extrapolar los resultados a otras técnicas de proyección simplemente ajustando el modelo general a un set de datos experimentales distintos. Es importante aclarar que al ser un modelo ajustado a datos experimentales entre más se alejen las variables de los datos ajustados el error del modelo puede crecer sensiblemente, lo cual afecta el rango dentro del cual el modelo arrojará resultados útiles y aplicables.

El tiempo máximo de proyección es una variable dependiente de muchas variables en el proceso, como las listadas en la Tabla 8, aunque no se limita únicamente a ellas. El objetivo del modelo es aproximar esta función del "tiempo máximo de proyección" en un rango amplio y con un error relativo pequeño, permitiendo que el modelo sea útil y aplicable tanto en la industria como en investigación aplicada.

Un enfoque común para la aproximación de funciones es el uso de series, como las series de Fourier o de Taylor. En estos casos particulares, la serie es igual a la función cuando se consideran un número infinito de términos. Cada serie tiene términos con una forma



característica, y la elección de esta forma es crucial tanto para determinar la cantidad de términos necesarios para lograr una buena aproximación, como para identificar el dominio en el que la serie proporciona una aproximación adecuada. Esto plantea la necesidad de determinar cuál debe ser la forma de los términos y cuántos de ellos deben incluirse para obtener una aproximación precisa.

Los procesos de proyección térmica pueden ser muy complejos e incluir muchas variables, contemplarlas todas generaría un modelo muy complejo y no necesariamente más preciso o aplicable. Por un lado, tener muchos términos puede permitir ajustar un modelo más complejo que represente de mejor manera el comportamiento del “tiempo máximo de proyección” en el proceso, mientras que por otra parte un modelo de menos términos puede perder algo de precisión, pero ser mucho más aplicable.

Para este modelo se optó por que cada uno de los términos provenga de un concepto o un subproceso relacionado a la falla del recubrimiento, formado por las variables más relevantes para ese subproceso y un factor de escalamiento adimensional ajustado con los datos experimentales que sirve para escalar la magnitud del término de las variables en el subproceso y para ponderar entre los distintos subprocesos.

Para que el modelo no sea excesivamente grande se decidió que constara solo de 3 términos, para decidir a qué conceptos o subprocesos se relaciona cada uno de estos términos se tomaron los 3 que se consideraron que tendrían más relevancia en la falla de los recubrimientos. Estos 3 conceptos ya se mencionaron en la sección 4.7 donde se hipotetizo cuáles eran las categorías más relevantes para la falla del recubrimiento y se presentó una tabla (Tabla 8) con las variables más relevantes a ese subproceso.

Sintetizando lo anterior, se va a construir un modelo de 3 términos, cada término relacionado con un subproceso concepto relacionado a la falla del recubrimiento. Cada termino se formará por dos partes, una ensamblada con las variables relevantes a la falla de esa categoría y la otra parte es un factor de escalamiento adimensional que se deberá ajustar con datos experimentales.

La primera parte de cada término es ensamblada con las variables relacionadas a la falla de una categoría dictara las dimensiones que arrojará el modelo, al ser una serie en donde todos los términos se suman todas las dimensiones deben de ser iguales entre sí y deben de obtener las dimensiones de las variables que están tratando de aproximar.

Para construir la primera parte de cada termino se ensamblaron todas las variables en un producto, no se puede asegurar que este producto tenga las mismas dimensiones fundamentales que el tiempo máximo de proyección (tiempo  $[T]$ ), para obligar a este producto a que adopte las dimensiones deseadas se elevó cada una de las variables a un

exponente, el cual se procuró fuera un número entero cercano a cero o en su defecto una fracción propia con denominador entero cercano a cero y se procuró que su signo fuera definido como positivo si la variable tiene una relación directa con el tiempo máximo de proyección y negativo si la relación es inversa.

A continuación, se muestra la ecuación matricial que se utilizó para obtener la familia de soluciones que obligan al término a tomar las dimensiones de la variable objetivo:

$$\bar{u} = \bar{a} * A \quad (8)$$

Donde:

$\bar{u}$  = *vector de dimensiones fundamentales del término*

$\bar{a}$  = *vector de exponentes de variables*

$A$  = *Matriz de dimensiones fundamentales de cada variable*

El vector  $\bar{u}$  es un vector columna con 0 en todas sus posiciones menos en la correspondiente a la dimensión de tiempo, en la cual toma el valor de 1 para obligar a que la familia de soluciones que arroje la solución de esta ecuación tenga la característica de producir tiempo como dimensión en el término. Este vector va a ser igual para cada uno de los 3 términos.

En la matriz  $A$  cada columna representa una variable y cada fila está relacionada con una dimensión fundamental, al existir 7 dimensiones fundamentales esta matriz es de 7 x n donde n es el número de variables. Esta matriz es distinta para cada uno de los 3 términos, depende de las variables relevantes para ese concepto.

En esta ecuación todos los elementos son conocidos excepto  $\bar{a}$  el vector de exponentes de las variables, el cual se obtuvo reduciendo la familia de soluciones arrojadas por la ecuación 8 tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas.

Los resultados de esta solución particular de la familia de ecuaciones antes mencionada se plasmaron en el producto convirtiendo el producto en un cociente de variables donde en el dividendo está formado por un producto de las variables directamente relacionadas y el divisor está formado por un producto de las variables inversamente relacionadas.

Este proceso se repitió para cada uno de los 3 términos y a cada uno de estos cocientes se les agrego la segunda parte de cada término, la cual como se mencionó antes es un factor de escalamiento adimensional. Los 3 términos ya completos se ensamblaron una sumatoria y se muestran a continuación.

$$T_{mp} = \gamma\sigma * \left( \frac{Vis * CTEs * Eys}{CTEr * Eyr^2} \right) + \gamma e * \left( \frac{FQ * (Pfs * Ces)^{\frac{1}{2}}}{Pfr^2 * CTs * Cer} \right) + \gamma S * \left( \frac{Rs * CTs * Pfs}{Eys} * \left( \frac{CTEs}{Ces} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

#### Variables

$T_{mp}$  → Tiempo máximo de proyección

$\gamma\sigma$  → Constante relacionada con los esfuerzos

$\gamma e$  → Constante relacionada con la energía del proceso

$\gamma S$  → Constante relacionada con el sustrato

$Eys$  → Módulo de Young del sustrato

$Eyr$  → Módulo de Young del recubrimiento

$CTEs$  → Coeficiente de expansión térmica del sustrato

$CTEr$  → Coeficiente de expansión térmica del recubrimiento

$Pfs$  → Punto de fusión del sustrato

$Pfr$  → Punto de fusión del recubrimiento

$Vis$  → Viscosidad media del sustrato

$Ces$  → Calor específico del sustrato

$Cer$  → Calor específico del recubrimiento

$CTs$  → Conductividad térmica del sustrato

$Rs$  → Rugosidad media del sustrato

$FQ$  → Flujo de Calor en la deposición

Para realizar el ajuste de los 3 factores de escalamiento adimensionales se construyó un set de datos partiendo de los valores que se pudieron obtener para las variables en el modelo.

Para el flujo de calor aproximado en la deposición se consideró que la tasa de adhesión del material llega a la temperatura de fusión del recubrimiento.

Para la rugosidad se utilizó la rugosidad medida después de la preparación superficial con lija.

Para la viscosidad media se consideró el valor obtenido en [17] donde se considera un promedio para las temperaturas entre 140 – 210 °C las cuales son temperaturas comunes en inyección de plásticos en impresión 3D.

Los demás valores fueron encontrados en Matweb en intervalos esperables para el material tanto del sustrato como del recubrimiento.

Este set de datos considera una desviación aleatoria del valor de la variable entre los rangos encontrados en Matweb y para las variables de las cuales solo se encontró o calculó un valor se generaron los datos partir de una desviación aleatoria del valor con un

margen de 5%. Para el tiempo máximo de proyección se utilizó el valor observado en las experimentaciones y no se le generó ninguna desviación.

Después de ajustar el set de datos al modelo se obtuvieron las constantes. A continuación, se muestran las constantes y el modelo con las constantes sustituidas.

$$\gamma_{\sigma} \rightarrow 6.103 \times 10^{13} \qquad \gamma_e \rightarrow 20.163 \qquad \gamma_s \rightarrow 3.155 \times 10^7$$

$$T_{mp} = 6.10 \times 10^{13} * \left( \frac{Vis * CTEs * Eys}{CTEr * Eyr^2} \right) + 20.16 * \left( \frac{FQ * (Pfs * Ces)^{\frac{1}{2}}}{Pfr^2 * CTs * Cer} \right) + 3.15 \times 10^7 * \left( \left( \frac{Rs * CTs * Pfs}{Eys} * \left( \frac{CTEs}{Ces} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (9.1)$$

El modelo 9.1 fue obtenido mediante el ajuste del set de datos construido como se menciona anteriormente, con las variables propias de un recubrimiento de cobre sobre un sustrato de PLA ajustando a un tiempo máximo de proyección de 5 [s], a continuación, se presentan en la Tabla 9 los tiempos máximos de proyección para otras parejas de materiales calculados con el modelo 9.1.

*Tabla 9: Pruebas modelo para parejas sustrato-recubrimiento*

Sustrato	Recubrimiento	Tiempo [s]
PLA	Acero	2.77
PLA	Bronce	9.86
ABS	Acero	3.1
ABS	Cobre	6.66
ABS	Bronce	32.59

Los resultados de este modelo se pudieron probar para las parejas ABS-Acero (3.1) y ABS-Cobre (6.6).

Donde para la pareja ABS-Acero no fallaron al ser proyectados con ciclos de 3 segundos, pero fallaron al ser proyectados con ciclos de 3.5 segundos y para la pareja ABS-Cobre no fallaron al ser proyectados en ciclos de 6 segundos y la mitad fallo al ser proyectada en ciclos de 7 segundos.

Se propuso un modelo simple formado por los primeros 3 términos de una serie que busca aproximar la variable objetivo (tiempo máximo de proyección), se escogieron solo 3 términos para evitar un modelo muy extenso, cada uno de estos términos es dimensionalmente coherente con la variable que buscan aproximar y fue escalado mediante una constante adimensional para escalar la magnitud del término y ponderar entre los distintos términos.

***Bibliografía.***

- [1] Diaz, D. G. A., Navarro, R. G. V., Godoy, N. O., Barba-Pingarrón, A., Parra, J. R. G., Flórez, J. J. O., Barragán, M. T., Moncaleano, I. A., & Ortíz, C. (2020). Flame-sprayed Zn-Al coatings on ABS without chemical surface preparation. *Materials Letters*, 280, 128574. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128574>
- [2] Davis, J. R. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International.
- [3]Kostin, A. (2022). Cold Spray: DOE SBIR/STTR Exchange Meeting 2022. U.S. Department of Energy, Office of Science. [https://science.osti.gov/-/media/np/pdf/sbir-sttr/SBIR-STTR-2022/day-2/Kostin\\_Cold-Spray\\_DOE\\_SBIR-STTR\\_ExchangeMeeting\\_2022.pdf](https://science.osti.gov/-/media/np/pdf/sbir-sttr/SBIR-STTR-2022/day-2/Kostin_Cold-Spray_DOE_SBIR-STTR_ExchangeMeeting_2022.pdf)
- [4] Presentación sobre proyección térmica, de TMCOMAS. Sitio web: <http://es.slideshare.net/TMCOMAS/tmcomas-proyeccion-trmica-55464905>
- [5] *campana de acero fábrica de fábrica de China*. (s. f.). <http://chinathermalspraying.com/es/steel-hood-p.html>
- [6] Karoonboonyanan, S., Salokhe, V. M., & Niranatlumpong, P. (2007). Wear resistance of thermally sprayed rotary tiller blades. *Wear*, 263(1-6), 604-608. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.072>

- [7] Cutting Edge Engineering Australia. (2023, 11 agosto). Metal Spray REPAIR Caterpillar Engine crank pulley | Thermal Spray Welding [Vídeo]. YouTube. [https://www.youtube.com/watch?v=kyqh\\_KIzthc](https://www.youtube.com/watch?v=kyqh_KIzthc)
- [8] Vaßen, R., Bakan, E., Mack, D.E. et al. A Perspective on Thermally Sprayed Thermal Barrier Coatings: Current Status and Trends. *J Therm Spray Tech* 31, 685–698 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2>
- [9] Victor, L, M (2017) Evaluación de un electrodo para electroerosión proyectado térmicamente con una aleación Cu-Al [Tesis licenciatura, Facultad Ingeniería (UNAM)] Repositorio institucional Facultad de Ingeniería <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/handle/132.248.52.100/13954>
- [10] Arturo, B. P., Ricardo, G. C., Luis, E. R. J., Pingarrón, A. B., Barragán, M. T., Corvera, R. G., & Reyes, J. L. E. (2010). Metalizado electrolítico sobre polímeros de ingeniería. <http://hdl.handle.net/11285/628185>
- [11] Romani, A., Mantelli, A., Tralli, P., Turri, S., Levi, M., & Suriano, R. (2021). Metallization of Thermoplastic Polymers and Composites 3D Printed by Fused Filament Fabrication. *Technologies*, 9(3), 49. <https://doi.org/10.3390/technologies9030049>

- [12] Irontime Sales Inc. (2021, 20 julio). *WIREJET '96 WIRE METTALIZING GUN WITH SOME SPARE PARTS : IRONTIME SALES INC.* IRONTIME SALES INC. <https://irontime-sales.com/product/wirejet-96-wire-mettalizing-gun-with-some-spare-parts/>
- [13] AENOR Método para la medición cuantitativa de la adherencia mediante el ensayo de tracción UNE-EN 13144:2020 Génova, 6 – 28004 Madrid  
AENORM 2020
- [14] Organización Internacional de Normalización. (2016). ISO 4624:2016 Paints and varnishes — Pull-off test for adhesion. Ginebra, Suiza: ISO.
- [15] Ltd, O. (s. f.). Calculate Sheet Resistance Using the Four-Probe Method. Ossila. <https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory>
- [16] Tamayo Diaz, A. (1981). Diseño de una planta para producción de carbonato básico de cobre  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://132.248.9.195/pmig2019/0018029/Index.html>
- [17] Nuñez, M. (2019). Planta de producción de ácido poliláctico (PLA) a partir de ácido láctico [Tesis Ingeniería Química, Universidad de Sevilla Departamento

de Ingeniería Química y Ambiental].

<https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/92571/fichero/TFG-2571-NU%C3%91EZ.pdf>

[18] Gonzalez, R., Ashrafizadeh, H., Lopera, A., Mertiny, P., & McDonald, A.

(2016). A Review of Thermal Spray Metallization of Polymer-Based Structures. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 25(5), 897-919.

<https://doi.org/10.1007/s11666-016-0415-7>

[19] Ramaraju, R. V., & Chandra, S. (2022). Additive Manufacturing of Metal

Components by Thermal Spray Deposition on 3D-Printed Polymer Parts. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 31(8), 2409-2421.

<https://doi.org/10.1007/s11666-022-01450-9>

[20] Devaraj, S., Anand, B., Gibbons, M., McDonald, A., & Chandra, S. (2020).

Thermal spray deposition of aluminum and zinc coatings on thermoplastics. *Surface & Coatings Technology*, 399, 126114.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126114>

[21] Rezzoug, A., Abdi, S., Kaci, A., & Yandouzi, M. (2018). Thermal spray

metallisation of carbon fibre reinforced polymer composites: Effect of top surface modification on coating adhesion and mechanical properties. *Surface*



Bibliografia

& Coatings Technology, 333, 13-23.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.066>