



DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA E INDUSTRIAL



TEXTO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE SUPERFICIES

EDITOR: ARTURO BARBA PINGARRÓN

EDITORES ASOCIADOS:

ALBA COVELO VILLAR · MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS

RAÚL VALDEZ NAVARRO · RAFAEL GONZÁLEZ PARRA

CENISA

CENTRO DE INGENIERÍA DE SUPERFICIES Y ACABADOS



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

TEXTO
IBEROAMERICANO
DE INGENIERÍA
DE SUPERFICIES

EDITOR:
DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN

EDITORES ASOCIADOS:
DRA. ALBA COVELO VILLAR
DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
M. en C. RAÚL VALDEZ NAVARRO
M. en C. RAFAEL GONZÁLEZ PARRA

CENTRO DE INGENIERÍA DE SUPERFICIES Y ACABADOS (CENISA)

BARBA PINGARRÓN, Arturo (Editor).
Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies.
México, Universidad Nacional Autónoma de México,
Facultad de Ingeniería, 2019, 450 p.

TEXTO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE SUPERFICIES

Primera edición, febrero de 2019

D.R. © 2019, Universidad Nacional Autónoma de México
Avenida Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

FACULTAD DE INGENIERÍA
<http://www.ingenieria.unam.mx/>

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad
Nacional Autónoma de México. Prohibida la reproducción total
o parcial por cualquier medio sin la autorización
escrita del titular de los derechos patrimoniales.

Impreso y hecho en México.

UNIDAD DE APOYO EDITORIAL
Cuidado de la edición: María Cuairán Ruidíaz
Formación editorial: Nismet Díaz Ferro

PRÓLOGO

La Ingeniería de Superficies es una rama de la Ingeniería orientada a la mejora de la respuesta superficial de un material, dado que en esa zona ocurren mayormente los procesos que deterioran a los materiales y en virtud de las importantes repercusiones de tipo económico, técnico y social que generan mecanismos de deterioro tales como la corrosión, el desgaste o la fatiga.

A partir de esta realidad y con el afán de colaborar a reducir esta problemática, la Ingeniería de Superficies ha adquirido en fechas recientes un importante impulso a través, por un lado, del desarrollo de tecnologías que, aunque varias de ellas se practican industrialmente desde hace más de 100 años, han venido evolucionando a través de desarrollos tecnológicos al tiempo que, por otro lado, se han generado nuevos procedimientos y tecnologías que han abierto el abanico de posibilidades para la protección de los materiales lo que ha permitido alargar la vida útil de piezas y componentes industriales.

La Ingeniería de Superficies tiene ahora nuevos retos por cumplir, tales como generar nuevas tecnologías cada vez más eficientes energéticamente hablando y ambientalmente más amigables con el medio ambiente, y desarrollar nuevos métodos de caracterización que permitan obtener resultados más confiables y de mayor precisión.

En Iberoamérica se han venido realizando una serie de trabajos en varios de nuestros países, dirigidos a promover el crecimiento de este campo de la Ingeniería y a apoyar la preparación de recursos humanos de alto nivel. En ese

sentido, este I *Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies* (I TIBIS) reúne una serie de textos producidos por profesionales e investigadores de Argentina, Cuba, España y México, provenientes de diferentes universidades y centros de investigación sobre varias de las tecnologías de superficie más importantes y algunas técnicas de caracterización empleadas en la Ingeniería de Superficies. Consideramos que la elaboración de este I TIBIS en español cubre una necesidad importante en el ámbito iberoamericano, dado que es aún escasa la literatura en este sentido disponible para nuestros estudiantes e investigadores, aunque evidentemente conviene destacar el antecedente del volumen *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, editado por el Dr. Alfonso J. Vázquez y el Dr. Juan J. de Damborenea del CENIM^[1], con el apoyo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, que sin duda, constituye el punto de partida de este esfuerzo común complementario.

Este I TIBIS contiene una primera sección que aborda las dos principales formas de deterioro de materiales, estos son la corrosión y el desgaste, con cuyas bases se presentan a continuación algunas de las tecnologías de superficie convencionales, esto es, los procesos de conversión, los tratamientos termoquímicos y los procesos por inmersión en caliente, técnicas que se complementan y actualizan con los capítulos relativos a la proyección térmica y al niquelado químico.

Más adelante el TIBIS se refiere a tecnologías de más reciente aparición tales como la implantación de iones y los recubrimientos por la vía sol gel, a los que se añade un capítulo sobre los recubrimientos empleados en un campo de creciente actualidad, que son los requeridos para los biomateriales. Finalmente, este volumen incluye dos de las principales herramientas para la caracterización de recubrimientos que son las técnicas electroquímicas y la microscopía electrónica, en particular la microscopía electrónica de barrido.

Deseamos que este primer esfuerzo sea un punto de partida para que en un futuro cercano nuevas ediciones de este TIBIS se puedan enriquecer con las aportaciones de otros investigadores y de otros países y que este trabajo en común iberoamericano contribuya a los procesos de preparación de recursos humanos y al desarrollo de la Ingeniería de Superficies en Iberoamérica.

Los editores desean agradecer el apoyo de todos los autores de las diversas entidades participantes que han contribuido con su aportación a este tomo y en especial al Proyecto PAPIME de la DGAPA de la UNAM PE100218 «Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y el Aprendizaje de Temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies a estudiantes de Ingeniería» y al Proyecto IT101318 «Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas».

REFERENCIA

- [1] A. Vázquez y J.J. Damborenea. *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*. Volumen 31 de los Textos Universitarios. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2000.

Los editores desean expresar su agradecimiento a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por su apoyo a la elaboración de este texto a través de los proyectos: PAPIIT IT101318 «Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas» y PAPIME PE100218 «Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies».

ÍNDICE

PRÓLOGO	3
1. INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN	15
Fundamentos de la corrosión	15
Termodinámica de la corrosión	17
Serie electromotriz	22
Serie galvánica	24
Diagramas de Pourbaix	25
Cinética de la corrosión	27
Reacciones en los electrodos	27
Velocidad de los procesos electródicos	28
Polarización por activación	32
Polarización por concentración	39
Cálculo de la velocidad de corrosión	40
Bibliografía	41
2. FUNDAMENTOS DE DESGASTE	43
Introducción	43
Interacciones entre superficies	45
Características de las superficies	45
Tipos de movimiento relativo	46
Rugosidad superficial	47
Contacto entre sólidos	49
Geometría del contacto	49
Contacto elástico puntual	50
Contacto elastoplástico	53
Mecanismos de desgaste	53
Concepto de desgaste mecánico y fricción	53
Clasificación de los mecanismos de desgaste	54
Desgaste adhesivo	55
Teoría de desgaste adhesivo de Archard	57
Desgaste por abrasión	58
Teoría de desgaste abrasivo por deformación plástica	61
Fatiga de contacto	62
Desgaste corrosivo	64
<i>Fretting</i>	66
Desgaste erosivo	68
Impacto	69
Comportamiento en desgaste	70
Desgaste en sistemas lubricados	71
Medición del desgaste	74
Mediciones por pérdida de masa	75
Mediciones lineales de desgaste	75
Mediciones de volúmenes de desgaste	75

Otras medidas del desgaste.	76
Resumen y tendencias futuras	77
Bibliografía	78
3. GALVANIZADO POR INMERSIÓN EN CALIENTE	81
Introducción	81
Fundamento de la protección de los recubrimientos de zinc.	82
Distintos tipos de protección mediante zinc	83
Pinturas ricas en zinc.	83
Sherardizado	84
Plaqueado mecánico	85
Recubrimiento electrolítico de zinc.	86
Zincado por proyección	88
Deposición física en fase vapor	90
Galvanización por inmersión en caliente	91
Tipos de procesos de galvanización por inmersión en caliente.	91
Recubrimientos en discontinuo: Descripción de las etapas	91
Pretratamiento	92
Desengrase	93
Decapado	95
Fluxado	96
Galvanización propiamente dicha	97
Cuestiones operativas	97
Velocidad de inmersión y extracción	99
Parámetros de proceso.	100
Intervalo bajo de temperatura	100
Intervalo de temperatura elevada	103
Manipulación de los materiales	104
Materiales centrifugados.	106
Metalurgia del recubrimiento.	106
La formación de la capa de difusión	106
Los aceros reactivos	111
Galvanizado en continuo	114
Galvanización de alambres.	115
Galvanización de bandas.	116
Acabados superficiales.	118
Recubrimientos diferenciales.	120
Aceros galvanizados duplex	122
Vida en servicio de aceros galvanizados	124
Corrosión en medios acuosos	125
Corrosión en medios al aire libre	126
Ambientes rurales	126
Ambientes marinos	127
Ambientes urbanos	128
Ambientes industriales	128
Corrosión en suelos	129

Conclusiones.....	133
Referencias	133
4. NIQUELADO QUÍMICO	135
Niquelado químico.....	136
Descripción del proceso de niquelado químico.....	136
Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de níquel químico.....	139
Referencias	141
Recubrimientos de niquelado químico sobre compactos de polvos de hierro atomizado y hierro esponja	142
Resultados y discusión	144
Conclusiones.....	150
Referencias	150
Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de partículas de alúmina en recubrimientos de niquelado químico	152
Condiciones experimentales.....	153
Resultados y discusión.....	154
Sistema de suspensión por agitación mecánica.....	154
Sistema de suspensión por agitación con aire	157
Sistema de suspensión por adición de agente surfactante	158
Conclusiones.....	160
Bibliografía	161
Generación de recubrimientos Ternarios Ni-P-Mo	162
Generalidades de los depósitos ternarios Ni-P-Mo.....	162
Depósitos de Ni-P-Mo.....	165
Composición de los baños	166
Mecanismos de deposición.....	169
Efecto de los factores de operación	172
Apariencia.....	175
Cristalinidad.....	176
Estructura	178
Dureza	182
Resistencia a la corrosión	184
Referencias	186
5. TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA	193
Protección anticorrosiva de metales	193
Medidas de protección	194
Recubrimientos anticorrosivos	195
Recubrimientos de conversión química	200
Historia y evolución de los procesos de conversión	200
Cromatado	202
Fosfatado.....	206

Capas de conversión con lantánidos	212
Pavonado	218
Recubrimientos de conversión base molibdato	221
Silanos	224
Tecnología sol-gel	233
Tendencias futuras	234
Desarrollos recientes	234
Desarrollos recientes en la tecnología de silanos	236
Referencias	237
6. TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE MATERIALES	
METÁLICOS	245
Carburización	247
Carbonitruración	249
Carbonitruración gaseosa	249
Nitruración	250
Nitruración gaseosa	250
Nitruración iónica	252
Nitruración con láser	252
Nitruración auxiliada por implantación de iones	253
Teoría del proceso	254
Profundidad de la capa nitrurada	255
Nitruración de aleaciones de titanio	256
Nitruración de aluminio y sus aleaciones	256
Borurado	257
Cromizado	259
Aluminizado	259
Tratamientos híbridos	260
Otros procesos	261
Control de las capas obtenidas	263
Reflexiones finales	263
Referencias	263
7. FUNDAMENTOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA	267
Introducción	267
Materiales usados para recubrimientos por rociado térmico	269
Métodos para la producción de polvos	269
Métodos de caracterización de polvos	270
Tratamientos previos al rociado térmico	271
Tecnologías de proyección térmica	275
Proyección térmica por flama (fs)	276
Proyección térmica por plasma atmosférico (aps)	281
Proyección térmica por arco (as)	283
Proyección térmica (oxígeno-combustible) por flama a alta velocidad (HVOF)	285
Aplicaciones de los recubrimientos	291

Ejemplos de la aplicación de los recubrimientos por proyección térmica en diversas industrias	292
Medicina	292
Industria química.....	293
Tanques en las refinerías químicas	293
Construcción de máquinas industriales	293
Minería industrial	294
Ingeniería civil	294
Aeronáutica e industrias espaciales.....	294
Referencias	295
8. LA IMPLANTACIÓN DE IONES.....	299
Introducción	299
¿Qué es la implantación de iones?	300
Control de los parámetros.....	303
Otras particularidades.....	307
Limitaciones	312
Conclusión	313
Apéndice: los implantadores de iones.....	313
Referencias	316
9. RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL.....	317
Introducción	317
Aplicaciones	324
Recubrimientos resistentes al desgaste y a la abrasión para sustratos plásticos	324
Recubrimientos decorativos y funcionales para sustratos de vidrio	325
Recubrimientos con propiedades ópticas activas	327
Recubrimientos resistentes a la corrosión	328
Recubrimientos dopados en aleaciones de aluminio	333
Sol-gel híbrido	333
Sol-gel híbrido - Caracterización.....	339
Conclusiones.....	346
Bibliografía	348
10. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE ENERGÍA SOLAR CONCENTRADA.....	353
Sobre el cambio climático	353
Fuentes renovables.....	354
Tecnologías solares.....	355
Colectores solares.....	356
Concentradores solares	356
Funcionamiento del concentrador solar.....	357
Ventajas y desventajas de los concentradores solares	358
Concentrador solar cilíndrico parabólico o enfoque en línea.....	359
Concentrador solar de torre central	361

Evolución del desarrollo de sistemas de torre central	362
Proyecto SSPS-CRS	362
CESA-I.	363
Proyecto Solar Two	364
Planta de torre central a escala comercial PS10.	365
Concentrador solar de disco parabólico	365
Concentradores solares de disco parabólico con membrana tensionada	366
Distal I.	368
Distal II	369
Eurodish	370
Mediciones de flujo radiativo realizadas a los concentradores de disco parabólico	371
Horno solar	373
Ventajas de las tecnologías de horno solar	374
Instalaciones de hornos solares	375
Horno solar CNRS, en Odeillo, Francia	375
Horno solar en la Plataforma Solar de Almería, España	376
Ejemplos de aplicación de concentradores solares en procesamiento de materiales	377
Aplicación en plásticos	378
Aplicación en metalurgia	379
Aplicación en cerámicos	379
Otras aplicaciones	381
Perspectivas del uso de la energía solar.	383
Agradecimientos.	383
Bibliografía	383
11. TÉCNICAS PARA FORMAR RECUBRIMIENTOS PARA BIOMATERIALES	391
Introducción	391
Métodos para recubrir implantes y prótesis	394
Conclusiones.	404
Bibliografía	404
12. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	407
Introducción	407
Ventajas y aplicaciones	407
Fundamentos de EIS	408
Principio de la técnica.	408
Instrumentación.	409
Representación gráfica de EIS	411
Diagramas de Nyquist	411
Medición experimental de impedancia.	413
Espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada al estudio de recubrimientos.	421

Técnicas electroquímicas locales en el estudio de recubrimientos	423
Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS)	424
Principio de una medición electroquímica local.	424
Impedancia electroquímica local.	426
Instrumentación empleada en impedancia local.	427
Aplicaciones de la impedancia local LEIS	427
Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)	428
Principio del SECM	429
Instrumentación empleada en el microscopio electroquímico	429
Aplicación del SECM.	430
Bibliografía	432

13. BASES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y SU APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.

Generación de los electrones	436
Lentes en los microscopios electrónicos.	439
Electrones retrodispersados	442
Contraste por número atómico	443
Contraste topográfico	444
Ejemplos de aplicación al estudio de recubrimientos y tratamientos superficiales.	446
Referencias bibliográficas	452

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN

Dr. Joan Genescá y M. en C. Vianey Torres
Facultad de Química, UNAM, México

FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN

Los metales se encuentran en la naturaleza en su forma más estable, desde el punto de vista termodinámico, es decir, en su estado de más baja energía y eso corresponde a los óxidos, sulfatos, carbonatos, cloruros, etcétera. Para obtener los metales a partir de los minerales, se debe aplicar una gran cantidad de energía de modo que los metales salgan de su estado combinado a su estado libre. Un ejemplo de estos procesos extractivos es la tostación, la electrólisis y, por supuesto, el uso del alto horno, en donde queda clarísima la cantidad de energía que debe aplicarse para obtener el metal. De esta manera, el hombre obtiene metales que puede trabajar, deformar y aprovechar en la elaboración de piezas de distintas geometrías, composiciones y características. Pero el metal en su forma útil resulta altamente inestable y regresará tarde o temprano a su estado de baja energía. Hay una gran tendencia del metal a volver a su estado combinado, en otras palabras, a corroerse. Puede entonces afirmarse que la corrosión es el proceso inverso a la metalurgia extractiva. También se ha dicho

que la corrosión es un gran “desperdicio” de energía, ya que toda la energía que se emplea en la extracción de metales a partir de los minerales se libera durante la corrosión sin que pueda ser empleada.

La corrosión puede dividirse en dos tipos de acuerdo con el mecanismo de acción:

- * Corrosión seca u oxidación directa
- * Corrosión húmeda o electroquímica

Ambos tipos de corrosión ocurren a temperatura ambiente, pero la primordial, la que produce mayores daños es la corrosión húmeda, mientras que a alta temperatura, la que predomina es la corrosión seca. En este capítulo solamente se abordará la corrosión electroquímica o húmeda, es decir, aquella en la que existe un electrolito líquido entre ánodo y cátodo. A veces el electrolito se presenta como monocapas de agua adsorbida, pero este nivel de agua superficial es suficiente para que el proceso se inicie.

Cuando se ponen en contacto dos metales distintos, aquel que tenga potencial de reducción más negativo hará las veces de ánodo, mientras que aquel que tenga potencial de reducción más positivo será el cátodo. Debe existir un contacto eléctrico entre ellos para que los electrones puedan fluir, pero también un contacto a través de un electrolito, de modo que el circuito eléctrico se cierre por un transporte de carga con los iones presentes en el medio. En otras palabras, se tiene una celda electroquímica, que se forma con cuatro elementos indispensables:

- * Cátodo
- * Ánodo
- * Conductor eléctrico
- * Conductor electrolítico

Algunos autores incluyen un quinto elemento, que sería una diferencia de potencial, pero esta se establece de manera natural si se puede distinguir el cátodo del ánodo, es decir, es condición *sine qua non*.

Y en este ejemplo se han mencionado dos metales cortocircuitados, pero pudiera tratarse de una pieza metálica que presente zonas anódicas y catódicas en función de las fases metalográficas que conforman la aleación. Pero también se distinguen zonas anódicas y catódicas simplemente porque el borde de grano, que se define al solidificar el líquido, es altamente energético en referencia al grano de metal.

Lo importante es que a partir de este esquema de celda electroquímica bastaría con eliminar cualquiera de estos elementos para que la corrosión se detenga. Dicho de otra forma, la protección anticorrosiva es sumamente simple. Cuando se eliminan los ánodos de una superficie metálica volviendo cátodo toda la superficie, nos encontramos ante la llamada protección catódica. Pero si lo que se eliminara de la superficie fueran los cátodos, volviendo ánodo toda la superficie, se tiene protección anódica, que no se puede aplicar sobre todos los metales y que es más difícil de controlar que la catódica, por eso se emplea menos. El electrolito, por su parte, no puede eliminarse la mayor parte de las veces ya que se tienen plataformas petroleras en agua de mar o tuberías enterradas, y ni el mar ni el suelo pueden eliminarse, pero puede evitarse el contacto directo con el metal si se emplean recubrimientos protectores, sean metálicos, inorgánicos u orgánicos. El electrolito, cuando se encuentra confinado y el sistema es cerrado, puede modificarse disminuyendo su agresividad mediante el uso de inhibidores, aunque estas sustancias también pueden actuar sobre la superficie metálica. Por supuesto que la principal manera de evitar la corrosión es realizar una buena selección de material de acuerdo con el medio agresivo que se va a emplear, pero la mayor parte de las veces el material ya se ha establecido por otros criterios (resistencia mecánica, por ejemplo) y no se puede modificar esta selección.

TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

Los metales en general, salvo los metales nobles, se encuentran en estado natural combinados con otros elementos químicos formando minerales como: óxidos, carbonatos, sulfuros, etc. Para obtener los metales en estado puro se recurre a la separación de sus minerales, lo que en muchos casos

requiere de un gran aporte energético. La tendencia de los metales a volver a su estado natural de óxido metálico es más fuerte en cuanto la energía necesaria para extraer el metal del mineral es mayor.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre (G). Se pueden presentar tres casos:

- * La energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- * La energía libre es positiva. Pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin ser atacado. Se dice que el metal está pasivado.
- * La energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Se entiende por corrosión a la reacción de un metal o una aleación con el medio o ambientes reactivos teniendo como consecuencia el deterioro o destrucción de las propiedades metálicas. A causa de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado (formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, etc.) de origen. Los componentes químicos de los productos de corrosión constituyen la misma composición química de los minerales. En la actualidad el término corrosión se aplica solamente al ataque electroquímico de los metales aunque algunos autores opinan que no es muy estricto y se puede considerar también a los no metales como cerámica, plásticos, goma, etc.

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología de ataque: ataque uniforme, ataque localizado, ataque intergranular, etc. Por el medio atacante: corrosión por ácidos, corrosión aerobia, atmosférica, corrosión de estructuras enterradas, etc. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan al deterioro del metal: corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, corrosión por cavitación, corrosión por corrientes vagabundas, etc. Por los mecanismos de reacción: oxidación directa y corrosión electroquímica (figura 1).

Es bien sabido que metales diferentes poseen tendencias diferentes a corroerse en un medio dado. La corrosión representa el proceso opuesto por el cual el metal es producido a partir del mineral en el cual aquel existe en forma natural como óxido, sulfuro, cloruro, etc. Se puede decir que entre más difícil sea el proceso de extracción del metal de su forma natural, mayor será la tendencia a regresar a esa forma por medio de la corrosión, pero la velocidad con que esto ocurre dependerá del medio.

El estudio de los cambios energéticos asociados con las reacciones químicas cae dentro del dominio de la termodinámica y así es posible hacer determinaciones de las cantidades de energía encerradas. Esto puede ser utilizado para indicar si un proceso de corrosión natural puede ocurrir bajo ciertas condiciones.

Una reacción de corrosión (figura 1) es del tipo electroquímica y puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se pierden). Dicha entidad cargada constituye un ion positivo o catión. De tal manera que:

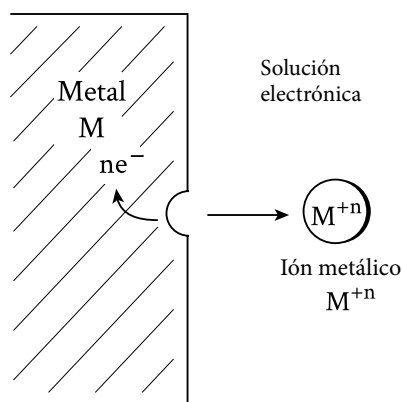
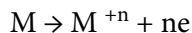


FIGURA 1. Reacción electroquímica



donde M es un metal de valencia n, M^{+n} su forma iónica y ne el número de electrones.

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales, se deben conocer los cambios energéticos asociados con la reacción. La energía que poseía el metal antes y después de corroerse.

El cambio de energía libre está dado por:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i (\text{Estado final}) - \sum n_i \mu_i (\text{Estado inicial})$$

donde $\sum n_i \mu_i$ es la sumatoria de los potenciales químicos del iésimo compuesto en sus estados final e inicial. Cuanto mayor sea el cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra.

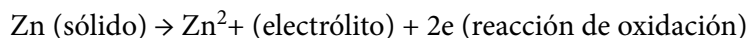
Si el signo del balance es negativo implica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por sí solo liberando energía. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = W$$

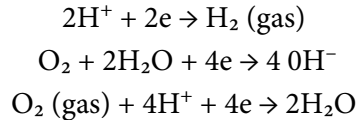
donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea, W es cualquier tipo de trabajo (eléctrico, expansión, gravitacional, etc.).

Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies eléctricas en un medio electrolito en equilibrio termodinámico. La corrosión es un proceso espontáneo irreversible (alejado del equilibrio) de reacciones electroquímicas que involucra corrientes eléctricas con la aparición de diferencias de potencial, que se lleva a cabo en un medio acuoso con la existencia de una zona anódica de oxidación (corrosión) y una zona catódica o de reducción y un electrolito; siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que exista la corrosión. Se requiere también además que haya contacto eléctrico entre el ánodo y el cátodo.^[1]

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la disolución (corrosión) del metal y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. En el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución; para el caso del Zn, por ejemplo, la reacción que se lleva a cabo en el ánodo, es:



El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Las reacciones catódicas o de reducción más comunes en presencia de agua son:



En el cátodo la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo. Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos que pueden constar de dos diferentes tipos de metal, o bien en zonas diferentes sobre la superficie de un mismo metal y la solución que conduce la electricidad es un electrolito; su cualidad para conducir electricidad es debida a la presencia de iones. Para que exista corrosión deben existir las siguientes condiciones:

- * Un ánodo y un cátodo.
- * Un potencial eléctrico entre los dos electrodos.
- * Un conductor metálico que conecte eléctricamente los electrodos.
- * Los electrodos deben estar sumergidos en un electrolito, el cual está ionizado.

La diferencia de potencial creada entre los electrodos provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo y constituye lo que se conoce como pila galvánica, como se muestra en la figura 2:

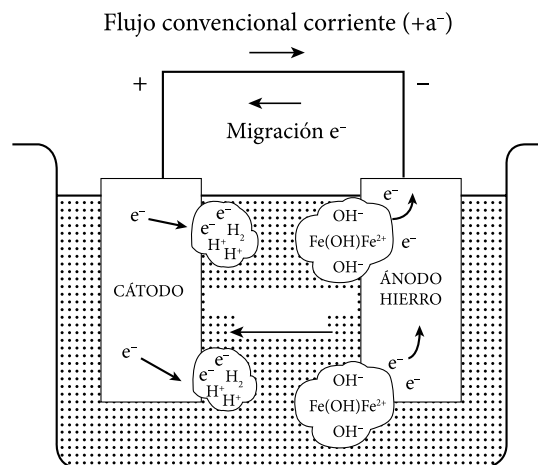


FIGURA 2. Pila galvánica

A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda o electrodo. Al haber transporte de cargas tiene que existir un trabajo para transportarlas; a este trabajo se le llama trabajo eléctrico que se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las fases *E* y se tiene:

$$W_e = nF\Delta E^\ominus$$

donde n es el número de electrones involucrados y F es la constante electroquímica de Faraday.

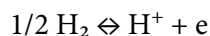
Como es el único tipo de trabajo que se obtiene en una reacción electroquímica la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se ha transformado en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases. Sustituyendo en la fórmula que relaciona la energía libre y el trabajo:

$$\Delta G = -nF\Delta E^\ominus$$

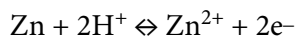
El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial electroquímico o de celda generado.

Serie electromotriz

Para poner una base cuantitativa a lo anteriormente expuesto, se constituye el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocan en soluciones que contienen sus mismas sales, para iguales condiciones de temperatura, presión y concentración de los electrolitos. Cada metal se observa en una reacción electroquímica en equilibrio, en una solución de sus propios iones, a una concentración de un gramo ion por litro de solución, 25°C y una presión atmosférica estándar. No es posible medir el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal-solución, ya que para esto se requiere cerrar el circuito eléctrico de medición, con lo que se introduce así una segunda interfase cuyo potencial absoluto también se desconoce; por lo tanto, se selecciona una interfase como patrón de referencia contra la cual se puedan medir todos los demás potenciales de electrodo. Para esto se seleccionó la reacción de equilibrio de hidrógeno:



Llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares, designándosele un valor de 0.00 volts. Para comprender mejor lo anteriormente expuesto se considera el ejemplo de celda electroquímica de un electrodo de Zn y un electrodo de H₂.



Se construye una celda electroquímica que contiene electrodos de Zn y platino (ya que no es posible hacer un electrodo de H₂ y el electrodo de platino actúa como un sustrato inerte para la reacción electroquímica, sólo sirve como una interfase sólida y ocurre la transferencia de electrones más fácil), en equilibrio con sus iones separados por una membrana porosa en condiciones estándar. Si conectamos un voltímetro de alta impedancia entre los electrodos de Pt y Zn, se observará una diferencia de potencial de 0.763 volts. Como el electrodo de Zn es negativo con respecto al electrodo de H₂ y por definición este tiene 0.00 volts entonces el potencial del Zn es -0.76 volts. A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicados de la siguiente manera: E^oH (potencial estándar).

Tabla 1. La serie electromotriz

Reacción en equilibrio	E ^o H (volts)
NOBLE	
Au ⁺² + 2e	⇌ Au +1.7
1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e	⇌ H ₂ O +1.23
Pt ⁺² + 2e	⇌ Pt +1.20
Ag ⁺¹ + 1e	⇌ Ag +0.80
Cu ⁺² + 2e	⇌ Cu +0.34
2 H ⁺ + 2e	⇌ H ₂ 0.00 (Por definición)
Ni ⁺² + 2e	⇌ Ni -0.13
Fe ⁺² + 2e	⇌ Fe -0.44
Cr ⁺³ + 3e	⇌ Cr -0.70
Zn ⁺² + 2e	⇌ Zn -0.76
Al ⁺³ + 3e	⇌ Al -1.66
BASE	

A esta escala se le conoce como serie electroquímica o electromotriz de potenciales estándar (tabla 1). Cuanto más negativo sea el valor del potencial, mayor será la tendencia a corroerse. Se puede decir que todos los metales que se encuentren por debajo de la reacción del hidrógeno se disuelven siempre que estén en contacto con un medio que contenga H^+ , tal como el agua o las soluciones ácidas. Los metales que se encuentran por encima de esta reacción, son solo susceptibles a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno.

Serie galvánica

Cuando un metal con alta energía de reacción se encuentra en un electrólito y se conecta por medio de un conductor electrónico a otro metal con una energía de reacción más baja estando situado este en el mismo electrólito, existirá un flujo de electrones del nivel de energía más alto al nivel más bajo. El flujo de electrones constituye una corriente eléctrica que puede ser medida por un amperímetro colocado en serie con la unión eléctrica entre los metales. Si en lugar de un alambre conductor se colocara un voltímetro de resistencia infinita, este registraría una diferencia en potencial (E) entre los dos metales.

A través de estas mediciones de laboratorio es posible construir una tabla de metales y aleaciones, de acuerdo a su tendencia de corroerse. Estas mediciones se basan en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrólito común. En este caso los materiales no se encuentran en equilibrio termodinámico ya que el electrólito no contiene necesariamente a las sales de los metales.

Los metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles y aquellos metales con potenciales más negativos se corroen más rápidamente y se les conoce como metales base. Existen metales que aparecen dos veces en la serie galvánica (tabla 2) dependiendo de la condición de su superficie, ya sea esté en estado pasivo o activo. El término *pasivo* se refiere a un metal que posee alguna forma de película natural protectora sobre su superficie, mientras que el término activo

se refiere a un metal sin película. Es importante establecer la concentración específica del electrólito y también de la temperatura ya que la tendencia de un metal a corroerse puede cambiar si las condiciones ambientales se alteran o varían, es decir, se tendrá un nuevo arreglo de los metales en la tabla mostrada.

TABLA 2. Serie galvánica para agua de mar

Extremo noble	Oro
	Acero inoxidable (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Cobre
	Bronce al aluminio
	Níquel (activo)
	Latón naval
	Estaño
	Acero inoxidable (activo)
	Hierro forjado
	Aluminio
	Cinc
	Extremo base

Diagramas de Pourbaix

La serie de fuerza electromotriz posee limitaciones como:

- * No considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio. La serie solo considera sus estados activos, es decir, no pasivos.
- * Otras reacciones que la serie no considera son las reacciones entre el metal y un medio acuoso.

Muchas de estas reacciones dependen no solamente del potencial sino también del pH, es decir, de la concentración de iones H^+ (la acidez del medio). Estas reacciones son importantes para saber el estado del metal, si hay

tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse o si bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto.

Fue necesario contar con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre el metal y el agua, obtenidos por el investigador belga Marcel Pourbaix, quien no solo obtuvo los equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH. Los diagramas de Pourbaix (figura 3) contienen una división del campo gráfico en tres regiones que son clasificadas de acuerdo a su comportamiento de corrosión en: pasividad, corrosión e inmunidad. Estas son:

- * La zona de pasividad, se aplica cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión.
- * La zona de corrosión, el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.

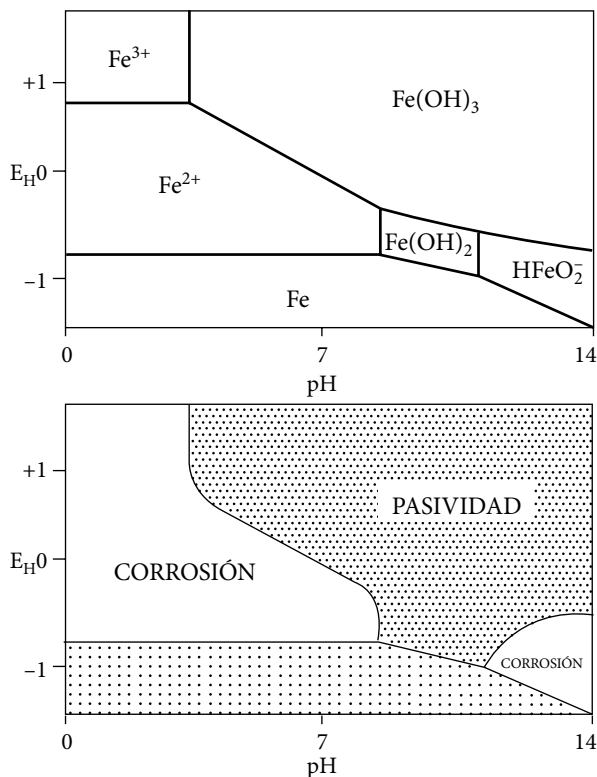


FIGURA 3.
Diagramas de Pourbaix

- * La zona de inmunidad, el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH.

Los principales usos de los diagramas son:

- * Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
- * Estimar la composición de los productos de corrosión.
- * Predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

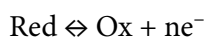
CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La corrosión de los metales en un medio ambiente acuoso es un proceso de naturaleza electroquímica, es decir que involucra procesos de reducción y oxidación heterogénea los cuales ocurren simultáneamente en la superficie del metal. Como no es posible tener una transferencia de carga eléctrica dentro o fuera de un metal que se corroe estando este eléctricamente aislado, las reacciones de oxidación asociadas con la disolución del metal o la formación del óxido deben de estar balanceadas por las reacciones de reducción para consumir los electrones producidos en las reacciones de oxidación.

La cinética predice la velocidad a la cual el metal se va a corroer, y para realizar esto se necesita incluir factores cinéticos. Se necesita saber qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando el sistema esté desplazado de una situación de equilibrio.

Reacciones en los electrodos

Una reacción de electrodo puede definirse como una reacción química heterogénea durante la cual tiene lugar una transferencia de carga entre un sustrato eléctricamente conductor (metal) y un electrólito o solución electrolítica. Esta reacción reversible puede ser escrita en la siguiente forma general:



El sistema Red-Ox puede consistir de:

- ❖ Un electrodo metálico sumergido en una solución que contiene iones del metal. La transferencia de carga tiene lugar en la forma de iones metálicos. En este caso Red son los átomos metálicos en la superficie del electrodo y Ox los iones en la solución.
- ❖ Un electrodo conductor inerte en contacto con iones o moléculas en solución en un estado diferente de oxidación. La transferencia de carga se efectúa en forma de electrones. A este tipo de electrodo se le conoce como un electrodo Redox.

Las implicaciones del proceso de transferencia de carga en una reacción de electrodo son: una transformación química en la cual el electrodo metálico puede tomar parte, y una corriente eléctrica a través de la interfase. La velocidad de reacción de una reacción de electrodo se expresa no como “v” en moles/cm² como es usual es cinética de reacciones químicas heterogéneas, sino como densidad de corriente eléctrica “i” en A/cm².

Velocidad de los procesos electródicos

La teoría de la velocidad de los procesos postula que cada etapa de un proceso químico se caracteriza por: colisiones moleculares; formación de complejos intermedios de alta energía y corta vida en equilibrio con las moléculas; la descomposición de estos complejos y subsecuente formación de los productos. Un proceso global consta de una secuencia de varios pasos; pero solo la más lenta de estas es la que determina la velocidad de reacción como se observa en la siguiente figura:

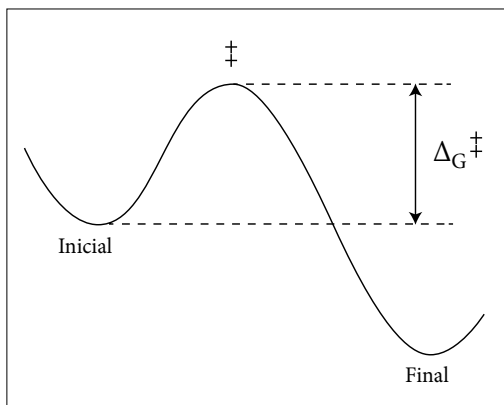


FIGURA 4.
Perfil del cambio de energía

La fuerza electromotriz (fem) de un metal que se encuentra en contacto con una solución que contiene sus propios iones a una actividad a_M^{z+} es igual a la diferencia entre el gradiente de potencial de media celda del metal y el gradiente de potencial del electrodo estándar de hidrógeno:

$$fem = M_{\Delta}^{s\Phi} - M_{\Delta}^{s\Phi} H = E_M$$

donde E_M representa el potencial de la interfase metal-ion metálico en solución de la serie electromotriz (potencial estándar del electrodo E_M^\ominus).

El cambio de energía libre y el trabajo eléctrico se relacionan por medio de la siguiente ecuación:

$$E_M = -\Delta G / zF$$

donde z es el número de valencia de la reacción.

De aquí se obtiene la ecuación de Nernst para la oxidación:

$$E_M = E_M^\ominus + (RT / zF) \ln a_M^{z+}$$

Esta ecuación se puede extender a cualquier proceso que involucre procesos de oxidación-reducción (por ejemplo cobre en una solución de sulfato de cobre):

$$E = E^\ominus + (RT / nF) \ln (a_{ox} / a_{red})$$

Existen reacciones de oxidación por las que se disuelve el metal y reacciones de reducción por las que se deposita como metal. Estas reacciones ocurren simultáneamente siendo iguales en la magnitud de la carga transferida aunque de sentido contrario; esto es que la velocidad con que se disuelve es igual a la velocidad con que se deposita el metal y se le conoce con el nombre de equilibrio termodinámico. En el equilibrio termodinámico no existe flujo de electrones ni transformación química neta (figura 5).

En electroquímica a este flujo de electrones generados en las reacciones de disolución (oxidación), el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama densidad de corriente de intercambio i_0 , y es una característica de un metal en equilibrio.

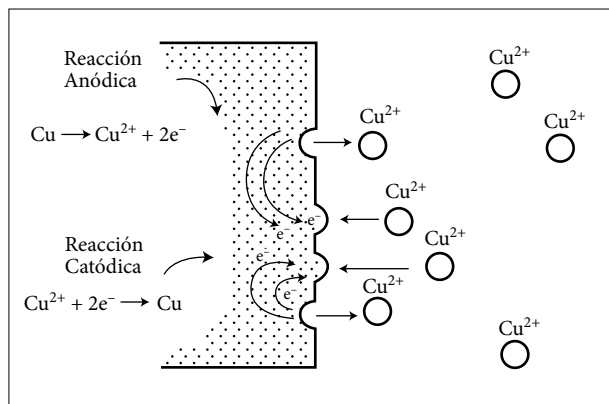


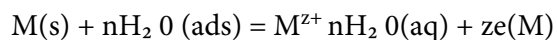
FIGURA 5. Reacción de oxidación-reducción en equilibrio

Como las velocidades de oxidación y reducción son iguales en magnitud pero de signo opuesto, no habrá un flujo de electrones neto, por lo tanto es imposible medir la i_o en un instrumento. Si la corriente anódica se representa por i^{\rightarrow} y la catódica por i^{\leftarrow} , en el equilibrio:

$$i_o = i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow}$$

Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones.

Cuando los metales activos se exponen al agua a temperatura ambiente; tienden a disolverse en una reacción de oxidación como la siguiente:



Muy cerca de la superficie del metal se forma una capa hidratada acompañada de un cambio negativo de la energía libre:

$$\Delta G^{ox} < 0$$

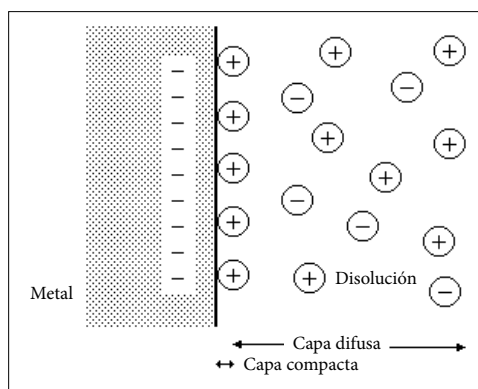
Teóricamente el metal no se disuelve ya que la reacción de oxidación previa ocurriría de manera limitada; estableciéndose un gradiente eléctrico de potencial debido a los iones positivos que entran en solución dejando atrás electrones en el metal. El arreglo de cargas en la interfase es lo que se conoce como la doble capa eléctrica (figura 6). Si se considera el cambio total de

energía, incluyendo el trabajo eléctrico realizado al mover las partículas cargadas a través de la doble capa, en el equilibrio entonces:

$$zF\Delta E^{\ominus} = -\Delta G_{\text{eq}}^{\text{red}} = \Delta G_{\text{eq}}^{\text{ox}}$$

donde $-\Delta G_{\text{eq}}^{\text{red}} = \Delta G_{\text{eq}}^{\text{ox}}$ es el cambio de la energía libre en el equilibrio que acompaña a la reacción de reducción de la descarga del ion y ΔE^{\ominus} es el potencial estándar, como caída de potencial a través de la doble capa eléctrica.

FIGURA 6.
Doble capa eléctrica



La disolución continúa solo hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado, cuando los iones cruzan la doble capa eléctrica, se balancea por la liberación de energía libre química que acompaña a la disolución. Por lo tanto, las velocidades de disolución y reducción son iguales y no hay transferencia neta de carga. Si conectamos el metal a una lámina de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder, y se establece una diferencia de potencial entre ambos manipulando la fuente, esto hará fluir electrones entre los metales modificando las condiciones de equilibrio reinantes en las interfases del metal y del platino.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. A esta desviación del potencial de equilibrio de cada una de las fases hacia otro valor, por medio de un flujo de corriente eléctrica, se le conoce como polarización. Mediante una fuente de poder se eleva el potencial eléctrico del metal a un cierto valor con respecto a su potencial de equilibrio:

$$E^M = E^M_{\text{eq}} + \eta \quad (\eta > 0)$$

Se ha incrementado la diferencia de potencial (polarización) por una cantidad η llamada sobrepotencial.

$$\eta_a = E_a^M - E_{eq} \quad \text{Sobrepotencial anódico}$$

$$\eta_c = E_c^M - E_{eq} \quad \text{Sobrepotencial catódico}$$

La magnitud de la diferencia de potencial eléctrico entre dos fases diferentes dependerá de la velocidad de los electrones que fluyen. La magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excederá a la de reducción, es decir, indica la corriente neta del proceso.

La corriente de disolución anódica (neta) es igual al valor de corriente en un sentido, menos el valor absoluto de corriente que fluye en sentido opuesto, de tal manera que:

$$i_{a(neta)} = i^{\leftarrow} - |i^{\rightarrow}|$$

Existen dos aspectos en los mecanismos de reacción de un electrodo que toman parte en el proceso de corrosión: la reacción de transferencia de carga o polarización por activación y el transporte de las especies reaccionantes desde y hacia el electrodo o polarización por concentración.

Polarización por activación

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico que es controlado por la transferencia de carga cuando el proceso de transporte opere con velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga, el cual depende de las etapas de reacción en la interfase metal-electrólito. Esto se ilustra con el desprendimiento de hidrógeno durante la corrosión del Zn en una solución ácida; como se muestra en la figura 7. La polarización por activación usualmente es el factor controlante durante la corrosión en un medio con alta concentración de especies activas (por ejemplo, en ácidos concentrados).

Si el proceso de transferencia no es muy rápido, la concentración de las especies reaccionantes será la misma en el electrodo que en el seno de la solución. Butler y Volmer desarrollaron la teoría de la cinética electroquímica obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico. La relación de Butler-Volmer constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para la transferencia de carga en los electrodos.

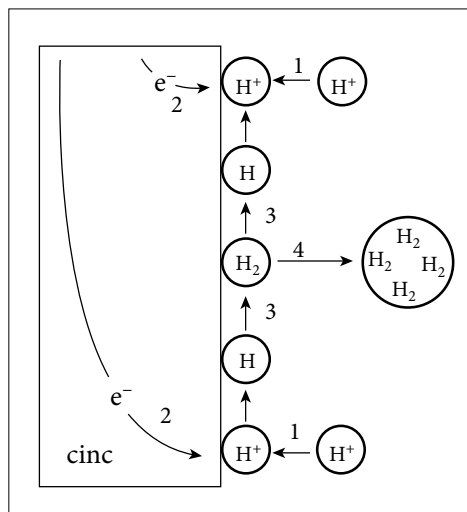


FIGURA 7. Reacción de reducción de hidrógeno

$$i = i_0 \exp(1 - \beta)\eta F/RT - \exp(-\beta)\eta F/RT$$

donde i es la corriente neta, i_0 es la corriente de intercambio, η es el sobrepotencial, β el coeficiente de simetría (toma valores entre 0 y 1, pero en reacciones monoelectrónicas normalmente se toma un valor de 0.5) y R , T y F son constantes. El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ion vaya desde la solución hasta el electrodo). La curva de i vs η (figura 8), obtenida al graficar la ecuación de Butler-Volmer se asemeja mucho al gráfico de una función de seno hiperbólico.

Esta ecuación se puede representar en una gráfica de potencial en función de la corriente la cual se conoce como curva de polarización (figura 9).

Esta función de seno hiperbólico tiene dos casos límites. El primero cuando el sobrepotencial η es numéricamente pequeño y se llama aproximación de bajo campo y el segundo caso límite constituye la aproximación de alto campo.

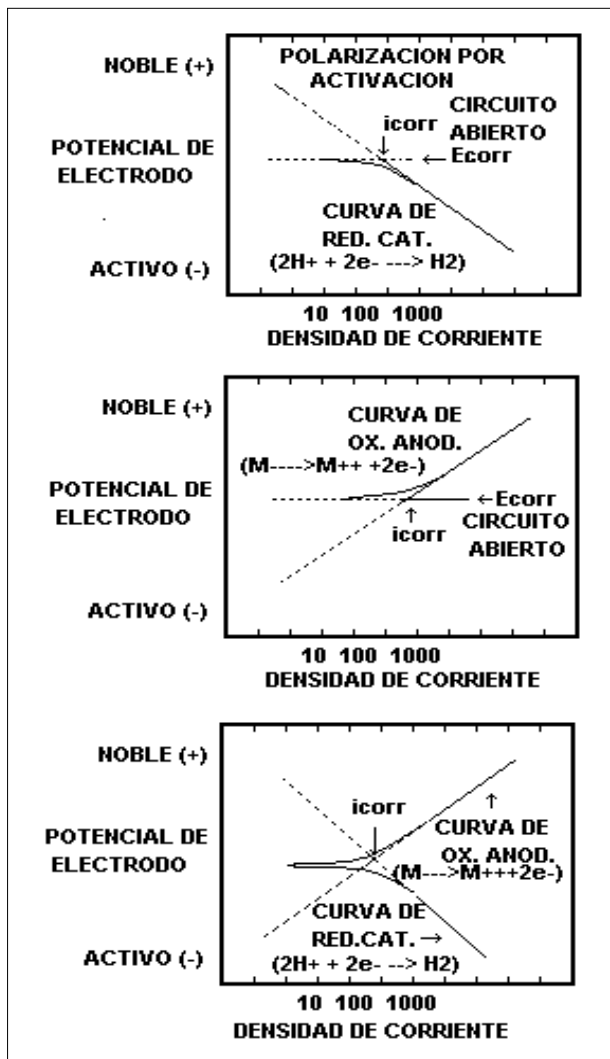


FIGURA 8.
Rama anódica
y catódica

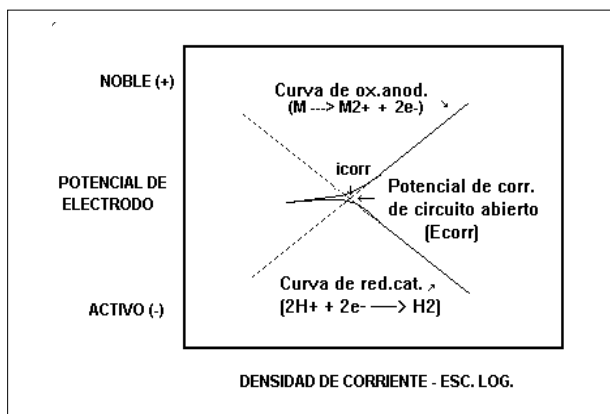


FIGURA 9.
Curva de polarización

a) Aproximación de bajo campo

Para valores bajos de sobrepotencial η ($|\eta| < 0.05$ volts), la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar como:

$$i = i_0 \eta nF/RT$$

$$\eta = iRT / i_0 nF$$

Así que, para sobrepotenciales pequeños la curva se puede considerar lineal. La pendiente de la curva de polarización ($d\eta / di$) tiene dimensiones de una resistencia eléctrica y se conoce como resistencia de polarización R_p , que es la resistencia a la transferencia de carga.

Un valor de i_0 grande significa un valor de resistencia de transferencia de carga pequeño y una velocidad de reacción grande o viceversa.

$$R_p = RTi / nFi_0$$

b) Aproximación de alto campo

La técnica electroquímica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) y la reacción catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones, esto se expresa como sigue:

$$i = i_c - i_a$$

Cuando la corrosión es espontánea, la contribución anódica y catódica son iguales pero de signo contrario, lo que da una corriente neta igual a cero. Lo que se expresa como sigue:

$$i_c = i_a = i_{\text{corr}}$$

Como no se puede medir la velocidad de corrosión de forma directa se tiene que utilizar la ecuación de Butler-Volmer. Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, la ecuación de

Butler-Volmer puede ser simplificada por otra aproximación. Para sobrepotenciales muy positivos (mayores a 0.100 volts) la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada, esto es:

$$\exp(-\beta)nF / RT \rightarrow 0$$

Siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde la reacción anódica se desprecia. Esta aproximación se aplica para cuando $\eta \geq 0.100$ volts.

La ecuación de Butler-Volmer, para la reacción anódica, despejando η , se expresa:

$$\eta_a = -2.303RT [\log i_o / (1-\beta)F] + 2.303 RT [\log i_a / (1-\beta)F]$$

Para la reacción catódica:

$$\eta_c = -2.303RT [\log i_o / \beta F] - 2.303 RT [\log i_c / \beta F]$$

Estas ecuaciones en forma general se consideran análogas a:

$$\eta = a \pm b \log i(\text{neta})$$

que es precisamente la ecuación de Tafel (figura10).

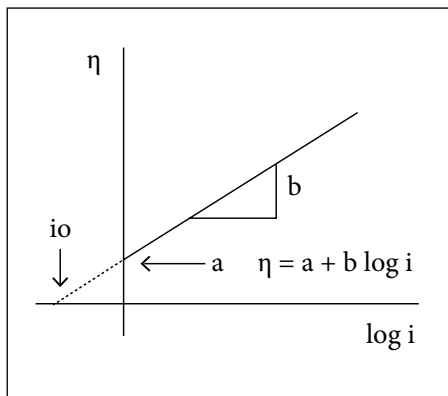


FIGURA 10. Ecuación de Tafel

Tafel halló en forma experimental que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio.

Donde η se le conoce como sobrepotencial, i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica, a y b son las constantes de Tafel.

Para propósitos generales η se define como:

$$\eta = E \text{ aplicado} - E \text{ equilibrio}$$

El valor de la constante a está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i_0) bajo condiciones de equilibrio, cuando η es cero. Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva (+), se dice que el proceso es anódico, el metal se oxida o se disuelve. Si la desviación es negativa (-), el potencial toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, habiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico.

La figura 11 representa la relación de η contra $\log i$ para la reacción anódica de disolución (corrosión) metálica de la pieza del metal cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación en la dirección positiva (+ η) (cuadrante superior derecho). Al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución del metal ($\log i$). En la misma figura se aprecia la conducta que sucedería en el caso de que el metal se desvíe del equilibrio pero ahora en la dirección negativa o catódica (- η).

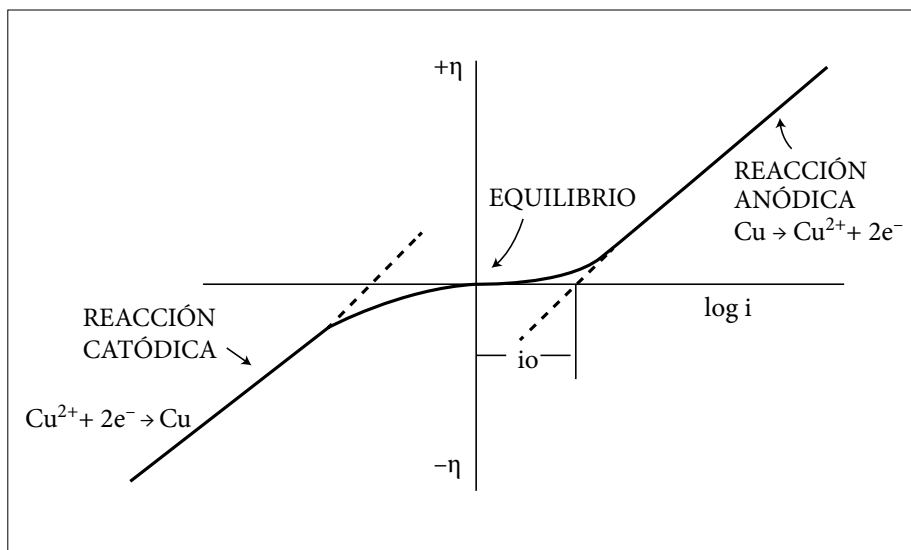


FIGURA 11. Relación seno hiperbólico del sobrepotencial vs. Log. de la corriente.

Es difícil interpretar la figura anterior especialmente cuando se trata con la magnitud de i_o , por lo que una manera más fácil de interpretar esta misma relación es como se representa a continuación y se obtiene al doblar el lado izquierdo sobre el derecho, tal y como se muestra en la figura siguiente.

A este tipo de diagramas se les conoce con el nombre de diagramas de Evans (figura 12). Un ejemplo de un diagrama de Evans de un proceso de corrosión sencillo es el siguiente:

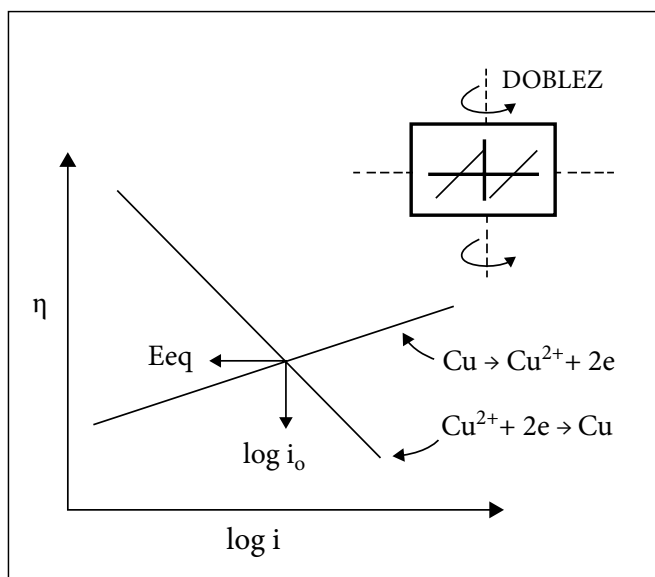


FIGURA 12. Diagrama de Evans

A las partes lineales de esta gráfica (figura 13) se le conocen como pendientes de Tafel que se usan para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga. A la intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje de potencial denominado potencial libre o de corrosión E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes i_{corr} que es la denominada corriente de corrosión o velocidad de corrosión que, dividida por el área del metal, da la densidad de corriente de corrosión. La velocidad de corrosión puede ser convertida a pérdida de peso usando las leyes de Faraday.

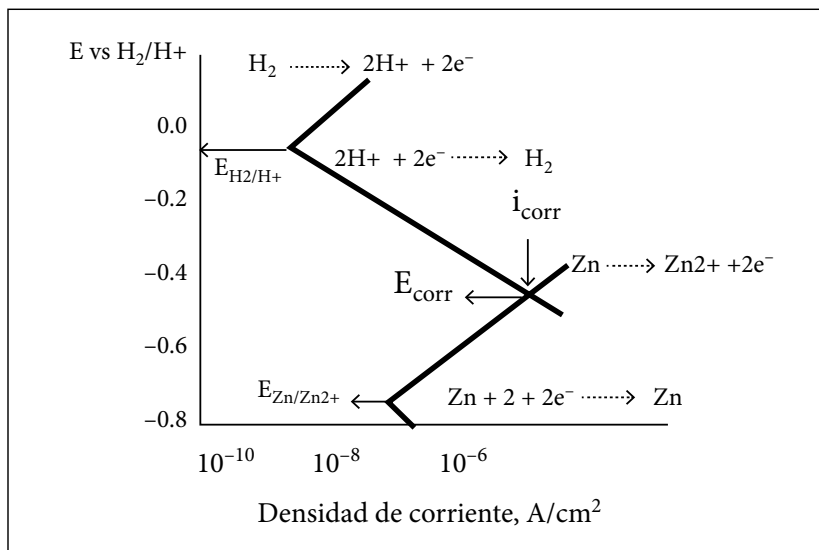


FIGURA 13. Diagrama de Evans para dos reacciones electrónicas

Polarización por concentración

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de reactivos en el electrolito. Por ejemplo, en el caso del desprendimiento de hidrógeno, la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones hidrógeno hacia la superficie del metal. En este caso, la velocidad de reducción está controlada por procesos llevados a cabo dentro del volumen de la solución más que en la superficie del metal, como se muestra en la siguiente figura 14:

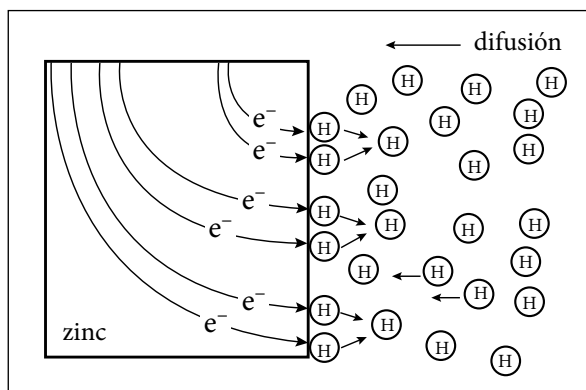


FIGURA 14. Polarización por concentración

La polarización por concentración predomina generalmente cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña (por ejemplo ácido diluidos, soluciones aireadas y/o salinas, etc.). Este tipo de control es muy común en medios neutros y en especial en corrosión atmosférica, por la difusión del oxígeno a través de la película húmeda, controlando el proceso (ver más adelante).

Cálculo de la velocidad de corrosión

Las técnicas gravimétricas consisten en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición una muestra metálica (probeta), una vez que se han eliminado los productos de corrosión. Por diferencia de peso se determina la velocidad promedio de pérdida de masa en el período de tiempo considerado; una vez determinada, la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{\rho A t}$$

en donde V_{corr} , es la velocidad de corrosión (mm/año), m_i es el peso inicial (mg), m_f el peso final (mg), ρ es la densidad del material (mg/mm^3), A el área de exposición (mm^2) y t es el tiempo de exposición (años).

Esta técnica de pérdida de peso es la más ampliamente utilizada en los estudios de ingeniería de corrosión, dado que es relativamente simple y precisa. Se debe asegurar que los productos de corrosión se puedan retirar de la muestra sin gran ataque del metal base. Para ello, se emplean distintas soluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en estas soluciones. Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión. El método de inmersiones sucesivas, aunque lento, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión, permite diferenciar la pérdida de peso del metal debida a la corrosión de la debida al ataque por la solución empleada en la limpieza.

También se puede calcular la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas, convirtiendo la densidad de corriente a velocidad de corrosión por medio de la ley de Faraday.

$$\text{Velocidad de corrosión (mm/año)} = 0.00327 i W_{eq} / \rho$$

donde i es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, W_{eq} es el peso equivalente de la probeta (g/coul) y ρ es la densidad de la probeta (g/cm^3).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Günter Schmitt. *Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration Control*. The World Corrosion Organization. 2009.
- [2] LA. Godínez, Y. Meas, R. Ortega Borges y A. Corona. «Los inhibidores de la corrosión». *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 140-158.
- [3] L. Gil, R. Hahn. «Vinculación de los problemas industriales con la enseñanza de la ingeniería de corrosión». *Second LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI' 2004)*. "Challenges and Opportunities for Engineering Education, Research and Development" 2-4 June 2004, Miami, Florida, USA. Engineering Education Track – Paper No. 096.
- [4] NACE International. *Curso de corrosión básica*. 2007.
- [5] S. R. Francia, J.C. Yácono. *Materiales, la corrosión, su tradición y alcances*. Documento Interno Universidad de Lima, Perú. p. 1-7 2007.

CAPÍTULO 2

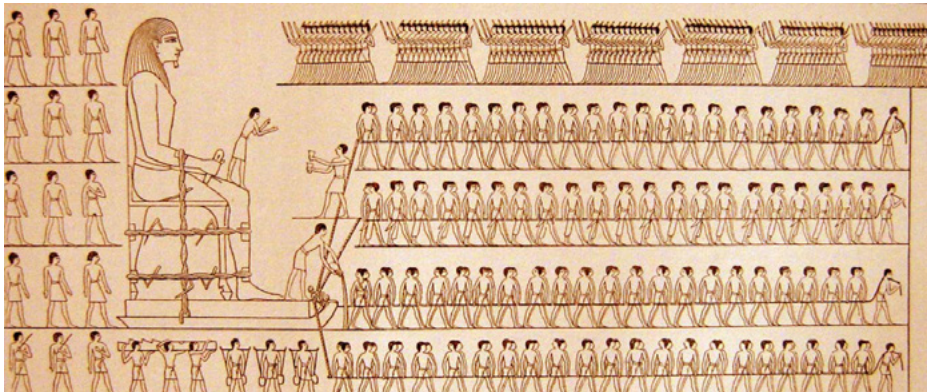
FUNDAMENTOS DE DESGASTE

Dr. Walter Tuckart

Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

1. INTRODUCCIÓN

El hombre ha estudiado la interacción de las superficies desde tiempos muy remotos, principalmente el conocimiento de la fricción y el efecto de la lubricación. Por ejemplo: Un dibujo que data 1880 a.C. encontrado en una gruta de El Bersheh, Egipto, muestra a una figura humana suministrando un líquido (presumiblemente grasa animal) sobre los rodillos de un trineo de madera que traslada un coloso, mediante el esfuerzo de 172 esclavos (ver figura 1)^[1].

FIGURA 1. Dibujo egipcio El Bersheh, Egipto, fechado en 1880 a.C. ^[1].

El movimiento de una superficie sólida sobre otra es muy importante en el funcionamiento de muchos tipos de mecanismos, tanto naturales como artificiales. En tales condiciones puede producirse desgaste y en general resulta en la pérdida de material (aunque no necesariamente).

El estudio del desgaste comienza a cobrar importancia a partir de la Revolución Industrial del siglo XVIII, durante la cual fue incrementándose el interés por extender la vida útil de componentes, tendiendo a la optimización de los recursos.

Ya en el siglo XX, un impulso significativo se produjo con posterioridad a la segunda guerra mundial, debido al surgimiento de equipamiento con requerimientos de servicio altamente severos. Un ejemplo de esto es el desarrollo de las turbinas de gas, que introdujo un nuevo rango de problemas tecnológicos, con superficies que tienen que rotar a alta velocidad, alta temperatura y bajo extremas condiciones de corrosividad. Para comienzos de los sesenta, el requerimiento de modernos motores de combustión interna, reactores nucleares, pruebas espaciales, plantas de producción continua, etc., dejó en evidencia que se sabía muy poco acerca de los procesos de desgaste^[1].

En ese contexto el Department of Trade and Industry (Departamento de Comercio e Industria) del Gobierno de la Gran Bretaña, encargó un estudio a H. Jost, el que fue presentado en agosto de 1966, y se tituló “Introduction of a New Technology”. En el mismo se enfatizó la importancia de la implementación de un programa coherente de educación e investigación en desgaste, fricción y lubricación, que son las tres ramas de la *tribología*. Tribología (del griego “*tribos*” que significa, “frotamiento”), se define como la ciencia y la tecnología de las superficies que interactúan con movimiento relativo y de las prácticas relacionadas con ellas. Esta definición fue introducida por primera vez en el documento denominado “Jost Report” previamente mencionado, que es considerado el primer antecedente del movimiento tribológico^[1-4].

2. INTERACCIONES ENTRE SUPERFICIES

2.1 Características de las superficies

Las propiedades de un tribosistema son fuertemente afectadas por la presencia de capas superficiales sobre el metal. En general, un metal no-lubricado en ambiente industrial se encuentra cubierto por una serie de películas, como muestra la figura 2, que tienen distinto origen.

Desde el interior hacia la superficie, se pueden encontrar: inicialmente capas endurecidas por trabajado mecánico; posteriormente, capas de óxidos que se producen por la reacción del oxígeno contenido en el aire con el metal, y que está presente en todos los metales. La siguiente es una capa adsorbida derivada de la atmósfera, cuyos constituyentes principales son moléculas de vapor de agua y oxígeno. Finalmente, la capa más externa corresponde usualmente a grasas o películas de aceite^[3].

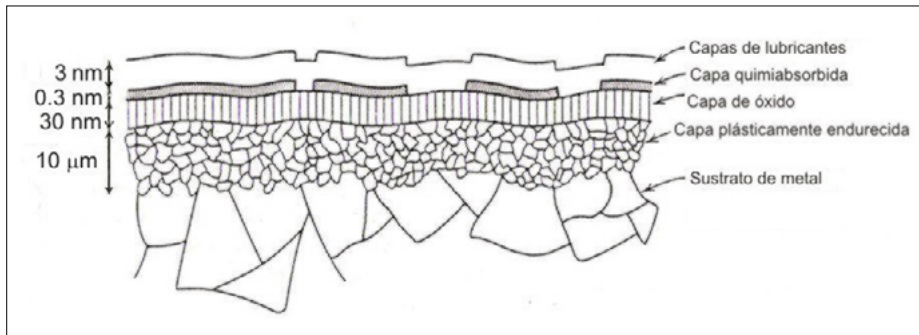


FIGURA 2. Vista esquemática de una interfaz, mostrando el área real y aparente de contacto^[3]

Si dos materiales sólidos están en contacto entre sí, algunas regiones de su superficie estarán más cercanas y otras más alejadas (ver figura 3). Asumiendo que algunos átomos van a interactuar con átomos correspondientes a la otra superficie y que estas fuerzas de unión son de muy corto alcance (del orden de magnitud de solamente algunos Angstroms), que es aproximadamente el tamaño promedio de un átomo, es posible referir que en estas regiones el contacto es, prácticamente, átomo/átomo. Estas interacciones son denominadas

“uniones”, y la suma de las áreas de todas las uniones constituye el “área real de contacto” (A_r). El área total interfacial está compuesta por el área real de contacto y las demás regiones en donde aparentemente hay contacto (pero no lo hay), y es referida como “área aparente de contacto” (A_a)^[3].

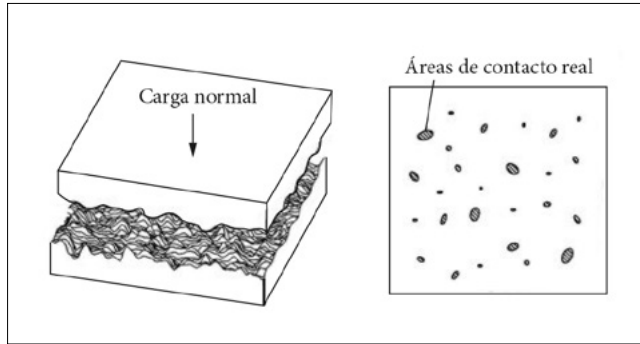


FIGURA 3. Vista esquemática de una interfaz, mostrando el área real y aparente de contacto

Durante el deslizamiento, a medida que las crestas superficiales se deforman plásticamente, el área real tiende al área aparente de contacto.

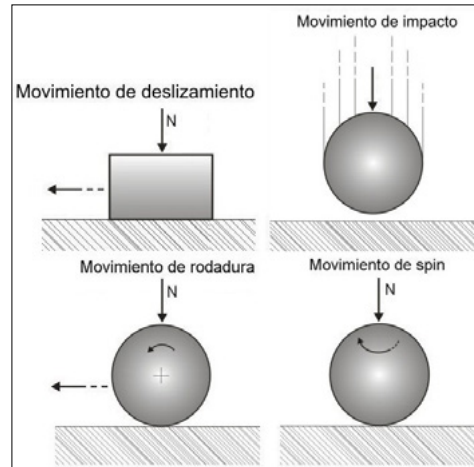
2.2 Tipos de movimiento relativo

En los procesos de fricción o desgaste, la resistencia al movimiento (fricción) o al desgaste de un cuerpo, está determinada por la acción cinemática respecto de otro cuerpo. Esta interacción como se presenta en la figura 4, puede ser:

- * Deslizamiento: una tensión de corte en la interfaz provoca el desplazamiento relativo de superficies en contacto.
- * Rodadura: una superficie rueda sobre la superficie de otro cuerpo.
- * Impacto: cuando dos superficies colisionan entre sí, con una gran velocidad normal en su interfaz.
- * Giro: cuando un cuerpo gira sobre su propio eje sobre otra superficie en la misma ubicación.

Frecuentemente, en las situaciones reales pueden producirse superposiciones de los tipos de movimiento. Además, la acción cinemática puede desarrollarse en forma continua, intermitente, reversible u oscilante.

FIGURA 4. Esquema de las distintas variantes de cinemática entre superficies sólidas



3. RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Las superficies sólidas contienen irregularidades de varios órdenes, debidas a desviaciones de la forma (ver figura 5).

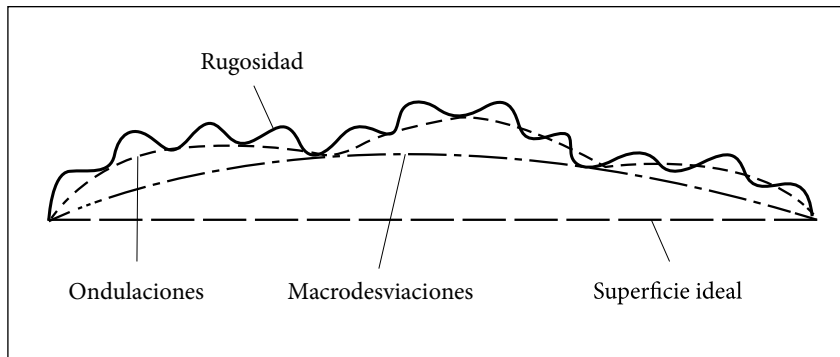


FIGURA 5. Vista esquemática de los distintos tipos de desviaciones relativas a una superficie sólida ideal^[5]

Las características de la geometría de una superficie pueden dividirse en:

- * **Macrodesviaciones:** que son las desviaciones con un patrón definido debido al proceso de manufactura.

- ❖ Ondulaciones: variaciones de largo alcance causadas por la vibración no deseada del sistema de maquinado.
- ❖ Rugosidad: irregularidades inherentes a los procesos de corte y/o pulido.

La rugosidad se define como las desviaciones en altura de una superficie respecto a un plano de referencia. A partir de un perfil topográfico, y empleando distintas metodologías, es posible sustraer las ondulaciones y las macrodesviaciones, obteniendo en el registro solo el perfil rugosidad.

Dado que la topografía de una superficie es geoméricamente muy compleja, también lo es su descripción cuantitativa.

Para ponderar la rugosidad, comúnmente se emplea un palpador esférico de diamante de pequeño diámetro ($\sim 4 \mu\text{m}$ o menos), que se mueve a través de la superficie sólida (con una carga vertical del orden de $\leq 5\text{mN}$), y en ese recorrido se eleva sobre las protuberancias y desciende en los valles.

En tribología el parámetro de rugosidad más empleado para especificar los componentes de máquinas es el llamado “rugosidad promedio” o bien R_a .

El parámetro R_a es definido como la desviación media de la altura de la superficie respecto de la línea media. Asimismo, la línea media es definida como la que genera en el perfil, iguales áreas por debajo y por encima de ella (ver figura 6).

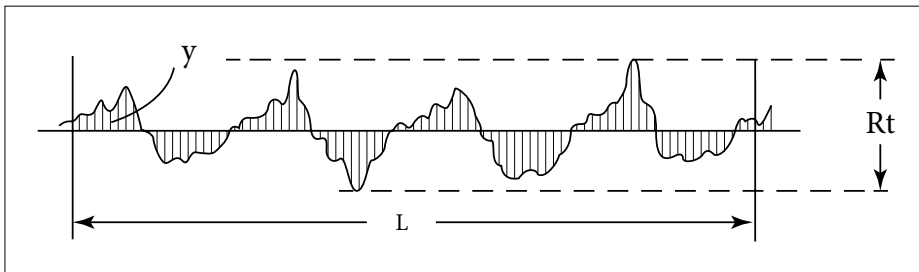


FIGURA 6. Esquema de un perfil topográfico en términos de la altura “y” relativa a la línea media, respecto de la distancia examinada “L”^[6]

En términos matemáticos, el R_a se puede definir de acuerdo a la ecuación siguiente, como:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde y es la altura de la superficie respecto de la línea media a través de una distancia x del origen. L es longitud total del perfil medido.

Otro parámetro empleado es el R_v , que se define como la distancia entre la protuberancia más alta y el valle más profundo.

4. CONTACTO ENTRE SÓLIDOS

4.1 Geometría del contacto

El contacto entre dos superficies sólidas puede producirse con distinto grado de conformidad.

Cuando los cuerpos tienen alto grado de conformidad geométrica entre sí, se dice que el contacto es “conforme” (ver figura 7). Esta condición comprende una distribución más uniforme de las tensiones de contacto involucradas. Un ejemplo de contacto conforme son los cojinetes de fricción o de descanso.

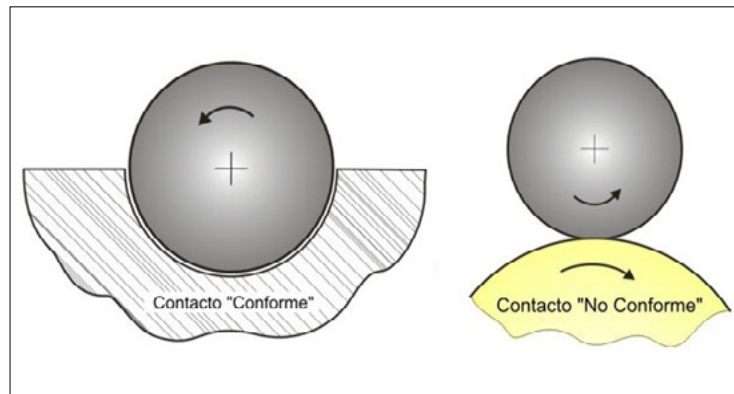


FIGURA 7. Esquema de los tipos de geometrías de contacto entre sólidos

Por otra parte, cuando las superficies sólidas interactúan mediante un contacto puntual o lineal, la geometría se denomina “no conforme”. En tales condiciones, las tensiones de contacto son concentradas, dado que son soportadas por una pequeña región de la superficie de la contraparte. Las levas, dientes de engranajes o elementos rodantes sobre las pistas de rodadura, son ejemplos de contactos no conformes.

4.2 Contacto elástico puntual

El contacto elástico entre una esfera y un plano ha sido ampliamente estudiado. Cuando la esfera de radio “ R ” es presionada contra el plano bajo una carga normal N , el contacto ocurre a través de un área circular de radio “ a ”. Aplicando la teoría de Hertz este puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{NR^*}{E^*}} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde E^* es el módulo de contacto:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (\text{Ec. 3})$$

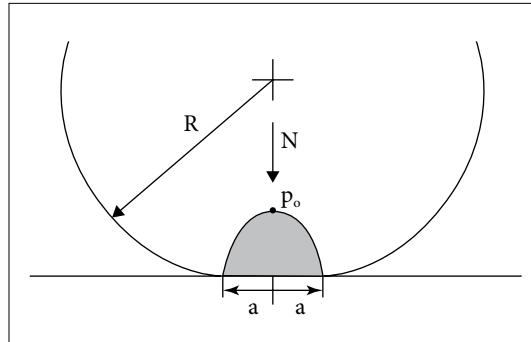
y R^* es el radio de curvatura reducido:

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (\text{Ec. 4})$$

Cuando las superficies tienen una geometría conforme, “ R_2 ” es negativo. Esto revela la significativa influencia que tiene la geometría de contacto sobre la distribución del contacto.

La presión de contacto no se distribuye uniformemente sobre el área circular de contacto, sino que es semielíptica, con un máximo en el centro, y se reduce a cero en los extremos (ver figura 8).

FIGURA 8. Distribución de la presión de contacto bajo una esfera cargada elásticamente sobre una superficie plana



Si “ p_m ” es la presión media, la máxima presión “ p_0 ” que ocurre sobre el eje de simetría está dada por:

$$p_0 = \frac{3}{2} p_m = \frac{3}{2} \frac{N}{\pi a^2} \quad (\text{Ec. 5})$$

La distribución de tensiones de corte τ para un medio espacial con $\nu = 3$, tiene un valor máximo $\tau_{\max} / p_0 = 0.35$, a una profundidad de $0.48a$ por debajo de la superficie.

Esta característica es muy importante para comprender mecanismos de daño en los cuales las fisuras crecen subsuperficialmente, tal es el caso del desgaste por fatiga de contacto.

En la figura 9 se presentan los contornos de las tensiones de corte respecto de las tensiones hertzianas “ p_0 ” por debajo del contacto nominal circular puntual de radio “ a ”.

Si la fuerza de fricción aumenta, también incrementa la relación τ_{\max} / p_0 , alcanzando un máximo de 0.55. Este punto además progresivamente se acerca a la superficie, tal como se puede observar en la figura 10.

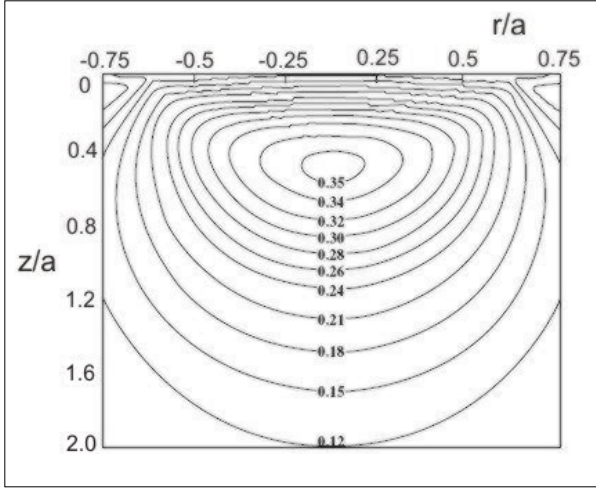


FIGURA 9. Contornos de las máximas tensiones de corte normalizadas con tensiones de Hertz “ p_0 ” por debajo de un punto de contacto circular de radio “ a ” en un material con $\nu=0.3$ ^[6]

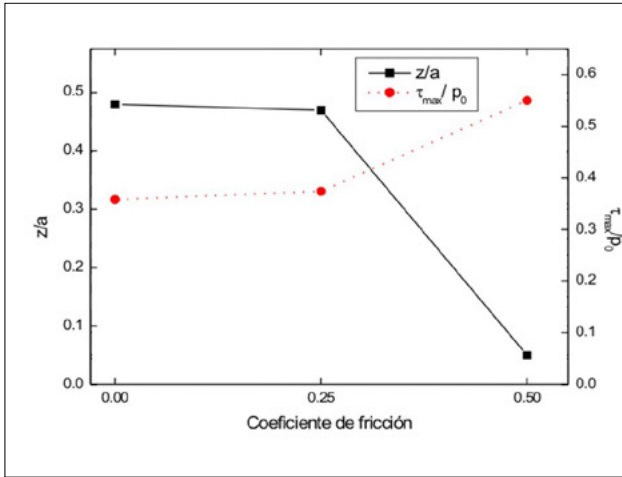


FIGURA 10. Influencia de la fuerza de fricción sobre la profundidad y amplitud de la máxima tensión de corte en un contacto “esfera sobre superficie plana”^[7]

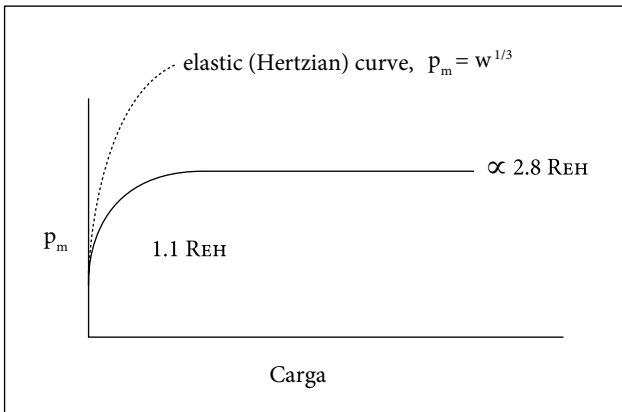


FIGURA 11. Esquema del estado de tensiones del nivel de carga que produce deformación plástica

4.3 Contacto elastoplástico

Cuando la presión de contacto en un sistema esfera sobre plano se incrementa, uno de los componentes puede comenzar a deformarse plásticamente.

Si se considera a la esfera como un rígido, la deformación plástica comienza cuando la presión de contacto media es 1.1 del límite elástico (R_{EH}) a una profundidad de $0.47a$ (ver figura 11), el área de contacto es extremadamente pequeña (con un radio típico del 1% del diámetro de la esfera).

La presión media sobre el área de contacto, en esta etapa, puede crecer hasta $2.8 R_{EH}$ y se mantiene en ese valor, aun cuando la carga continúa creciendo^[8].

La independencia de la presión de contacto media respecto de la carga, una vez que la plasticidad ha sido completamente alcanzada y la constante de proporcionalidad entre la presión y el límite elástico del material blando, provee los conceptos fundamentales del ensayo de dureza por indentación.

5. MECANISMOS DE DESGASTE

5.1 Concepto de desgaste mecánico y fricción

El desgaste mecánico puede definirse como el daño a una superficie como resultado del movimiento relativo con respecto a un sólido o sustancia.

En esta definición se destaca el término “daño” superficial, que implica: la pérdida o ganancia de masa de un cuerpo, la formación de redes de fisuras, así como el cambio geométrico o dimensional de una parte, como resultado de deformación plástica. Por otra parte, al considerar al desgaste como el movimiento de una superficie con respecto a una sustancia y no con respecto a otro cuerpo, la definición no se limita a la interacción entre cuerpos sólidos, sino que se piensa al desgaste en términos de todo cambio que afecte el desempeño de una pieza o parte de una máquina, con respecto de su condición de diseño, por algún tipo de interacción con un cuerpo o fluido.

Numerosas situaciones que involucran movimiento de deslizamiento (tipo de desgaste que involucra el deslizamiento de una superficie sólida con respecto a otra superficie) o rodadura (movimiento de dos cuerpos con curvatura opuesta), el término “fricción” acompaña generalmente al “desgaste” y se define como la fuerza que se opone al movimiento relativo entre dos superficies. Esta fuerza actúa paralela al contacto superficial y en dirección opuesta a la del movimiento o al movimiento incipiente. La magnitud de la fuerza de fricción se describe en términos de un coeficiente de fricción “ μ ”, que es el cociente entre la fuerza de fricción F y la carga normal N , que presiona dos cuerpos entre sí:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (\text{Ec. 6})$$

Es frecuente asociar a estos dos términos (fricción y desgaste) como sinónimos, en el sentido que una alta fricción es equivalente a una alta velocidad de desgaste o un pobre comportamiento en desgaste. Si bien hay elementos comunes entre ambos fenómenos y por esa razón están interrelacionados, se trata de fenomenologías distintas.

Un elemento diferenciador entre fricción y desgaste es la disipación de energía. La fricción está asociada con la pérdida de la energía de un sistema deslizante, principalmente en forma de calor. La energía asociada con el movimiento o daño del material de la superficie, por el desgaste, es generalmente pequeña en comparación con la energía térmica disipada^[9].

5.2 Clasificación de los mecanismos de desgaste

El desgaste es un fenómeno complejo, debido a que numerosas variables están involucradas en el proceso. La determinación del mecanismo responsable de controlar la velocidad de desgaste resulta vital en tribología. Bajo ciertas condiciones, un solo mecanismo puede ser el dominante. Sin embargo, en la generalidad de las situaciones, las condiciones de servicio promueven el desarrollo de varios mecanismos que operan simultáneamente^[9].

La clasificación de los tipos de desgaste es arbitraria, y esto se puede comprobar en una rápida revisión bibliográfica, debido que varios investigadores clasifican los mecanismos de distinta forma. Sin embargo, la mayoría de los tribologistas tienden a dividir los mecanismos de desgaste en cinco categorías^[9]. Así, se pueden establecer cuatro mecanismos “básicos”:

- * Adhesión
- * Abrasión
- * Fatiga de contacto
- * Desgaste corrosivo

y una quinta categoría llamada “mecanismos combinados”, dado que los procesos de desgaste mecánico que la integran se desarrollan involucrando uno o más mecanismos “básicos”. Los mecanismos combinados son los siguientes:

- * Fretting
- * Erosión
- * Impacto

Cabe destacar que esta clasificación no tiene en cuenta la importancia industrial de los mecanismos, sino que solo se tiene en cuenta el/los mecanismos incluidos en el proceso. Así por ejemplo, el desgaste por impacto, puede describirse en términos de mecanismos de abrasión y fatiga de contacto.

5.2.1 Desgaste adhesivo

Este tipo de desgaste ocurre cuando dos sólidos son presionados entre sí (sin lubricación o lubricación marginal) y se impone un desplazamiento tangencial en uno de los cuerpos. En tales condiciones, puede ocurrir que la fuerza requerida para separar las dos superficies a través de la interfaz original, sea mayor que la necesaria para producir la separación a partir de la creación de una nueva superficie en el sustrato de uno de los materiales. En este último material, se desarrollará una fisura que resultará en la transferencia de una

partícula a su contraparte (ver figura 12). Al desgaste adhesivo también se le suele denominar “desgaste por deslizamiento”.

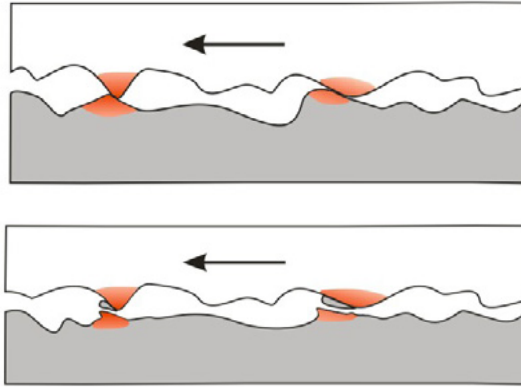


FIGURA 12. Esquema del proceso de desgaste adhesivo, por el cual, al poner en contacto dos superficies, una arrastra material de la contraparte

La tendencia a formar una unión adhesiva entre dos superficies en contacto, crece a partir de las fuerzas atractivas que existen entre los átomos de la superficie dos materiales.

En tal sentido, todos los cuerpos sólidos tienen cierta energía superficial debida a la energía no compensada de los átomos más externos de su superficie. Esto además se vincula con la compatibilidad metalúrgica de los materiales en contacto, que puede ser convenientemente evaluada a partir del diagrama de fase binario.

Si un par de materiales a y b tienen energías superficiales “ γ_a ” y “ γ_b ” respectivamente, cuando se contactan lo hacen en puntos discretos, que forman una interfaz de energía γ_{ab} (ver figura 13).

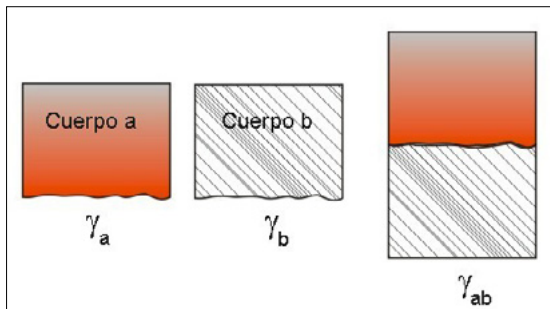


FIGURA 13. Los cuerpos a y b , estando separados, poseen energías superficiales γ_a y γ_b , mientras que al unirse la interfaz tiene energía superficial γ_{ab}

La energía (W_{ab}) que debe ser aplicada para separar 1 cm^2 de la interfaz entre los cuerpos a y b puede evaluarse a través de la ecuación de Dupré:

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (\text{Ec. 7})$$

De acuerdo con McLean (1957) los valores de γ_{ab} tienen generalmente en el orden $0.25 - 0.5$ de $(\gamma_a + \gamma_b)$. Los valores más pequeños son atribuidos al caso de material con alta compatibilidad metalúrgica. En estos casos, la interfaz entre materiales a y b no constituye una discontinuidad drástica, siendo el caso más extremo cuando a y b son el mismo material $\gamma_{ab} = 0$. En el caso en que a y b son insolubles, el valor de γ_{ab} es bastante alto.

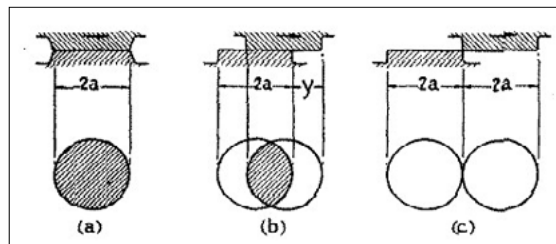
A partir de esta descripción, se deduce que para minimizar el desgaste adhesivo preferentemente las superficies deben ser convenientemente separadas (utilizando lubricante) y evitar poner en contacto materiales idénticos o con alta compatibilidad metalúrgica^[3].

5.2.2 Teoría de desgaste adhesivo de Archard

Una teoría semiempírica de desgaste adhesivo fue propuesta por J. Archard en 1953, con base en un postulado previo de R. Holm.

El modelo propone una ecuación cualitativa del desgaste por adhesión, que se deduce que a partir de asumir que durante el deslizamiento se produce una continua formación y destrucción de contactos entre asperezas^[10]. El área real de contacto está formada por la deformación plástica local de esas asperezas superficiales y cada vez que dos asperezas están en contacto (durante todas las etapas del deslizamiento), forman una unión circular de radio " a " (ver figura 14).

FIGURA 14. Representación idealizada de un contacto simple en superficies con deslizamiento^[10]



El desgaste está asociado al desprendimiento de material a partir de las asperezas en contacto y el volumen desprendido es proporcional al cubo de la dimensión del contacto = a^3

La ecuación de Archard para la determinación del volumen desgastado por unidad de distancia de deslizamiento W , se expresa de la siguiente manera:

$$W = k \frac{Px}{p} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde P es la carga normal; x , la distancia de deslizamiento; p , la dureza del material más blando y k representa 1/3 de la probabilidad de que se forme una partícula de desgaste. El valor de k depende de los materiales en contacto y la condición de lubricación (será siempre menor a la unidad) y usualmente se le conoce como “coeficiente de desgaste”.

Varios investigadores establecieron, mediante distintos ensayos, que la “ecuación 8” no siempre se obedece perfectamente.

5.2.3 Desgaste por abrasión

El desgaste abrasivo ocurre cuando una superficie rugosa dura, o una superficie blanda que contiene partículas duras, desliza sobre una superficie blanda y produce una serie de surcos en ella.

El proceso de desgaste abrasivo puede además ser clasificado según la cantidad de cuerpos que están involucrados. Si la abrasión se desarrolla entre dos sólidos, entonces el proceso se conoce como “abrasión de dos cuerpos”, mientras que si entre las superficies existen terceros cuerpos, entonces se denomina “abrasión de tres cuerpos”.

En el desgaste abrasivo de dos cuerpos pueden desarrollarse distintos tipos de procesos tales como: corte (en inglés *cutting*), surcado (*plowing*), formación de cuña (*wedge formation*) que son procesos dúctiles y escamado (*flaking*), que es un daño que se produce en materiales frágiles.

El proceso de corte es el más perjudicial dado que involucra pérdida de material, el que a partir de los surcos, es desplazado en forma de partículas de desgaste (ver figura 15), algunas de ellas son apartadas de la zona de contacto y separadas del tribosistema, constituyendo lo que se denomina partículas perdidas o en inglés *debris*^[3].

En el proceso de formación de surcos, el material es desplazado de una ranura hacia los lados. Este mecanismo se produce con bajos niveles de cargas aplicadas y resulta en el daño de la superficie, pero no en la pérdida de material.

Cuando la resistencia por corte en la interfaz respecto de la resistencia al corte del sustrato alcanza una relación entre 0.5 –1.0, es posible que se desarrolle una cuña en el frente de la protuberancia abrasiva. En este caso, la cantidad total de material desplazado desde la ranura es mayor que el material desplazado hacia los lados. La formación de cuña es aun una forma de desgaste por abrasión moderada.

Por otra parte, el “escamado” o *flaking* está asociado con la remoción de material en forma de escamas particularmente en superficies de alta fragilidad o baja tenacidad.

Durante el desgaste por abrasión de materiales dúctiles, es posible que se desarrolle el corte, surcado o la formación de cuña. El desarrollo de uno u otro proceso depende del nivel de presión entre superficies, el ángulo de ataque de la superficie abrasiva y la dureza y tenacidad de las superficies en contacto.

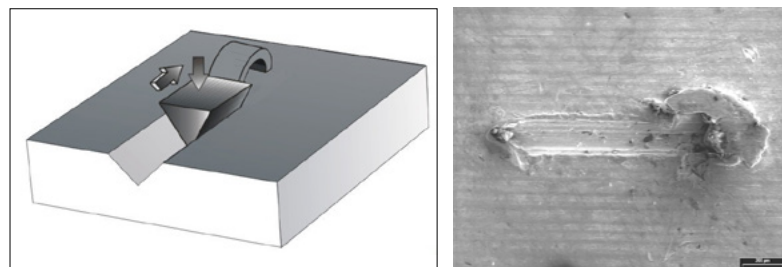


FIGURA 15. Izq. Ilustración del mecanismo de abrasión de dos cuerpos (corte). Der. Imagen de SEM de daño por abrasión con formación de cuña, en cojinete de Sn-Al contaminado con Si

El desgaste por abrasión de dos cuerpos puede reducirse optimizando la geometría del contacto (reduce las tensiones involucradas) y también otorgando igual o mayor la dureza a la superficie del material, que el de la protuberancia abrasiva. Un diagrama esquemático de esta condición se presenta en la figura 16.

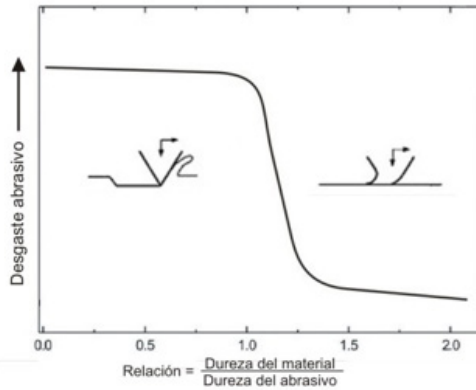


FIGURA 16. Diagrama esquemático del efecto de la dureza relativa entre los cuerpos en contacto en desgaste abrasivo^[6]

En el desgaste de tres cuerpos, las partículas son atrapadas en la zona de contacto e interactúan con las superficies que deslizan. Estas partículas son las que transmiten la carga entre las superficies, lo que resulta en un incremento de la presión de contacto.

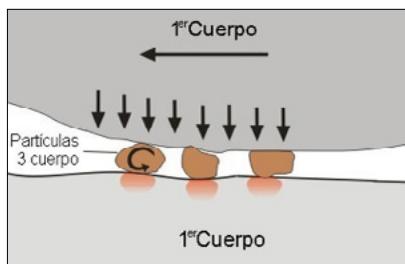


FIGURA 17. Ilustración de la interacción de las partículas tercer cuerpo en mecanismo de abrasión de tres cuerpos

La velocidad de desgaste está vinculada con la dureza de las superficies (primeros cuerpos) y también la forma, tamaño y dureza de las partículas.

Es posible reducir la influencia del desgaste por abrasión de tres cuerpos en un sistema, minimizando la exposición a las partículas abrasivas (utilizando filtros o sellos) y/o otorgando mayor dureza a las superficies primer cuerpo que las que tengan las partículas.

5.2.4 Teoría de desgaste abrasivo por deformación plástica

Para derivar una expresión cuantitativa del desgaste abrasivo, puede considerarse un modelo simple, en el cual las asperezas de la superficie dura son cónicas, tal como se muestra en la figura 18, de manera tal que cuando una aspereza se desplace con una carga ΔL , se tendrá:

$$\Delta P = p \Delta A = p \pi r^2 \quad (\text{Ec. 9})$$

donde p es la dureza de la superficie más blanda.

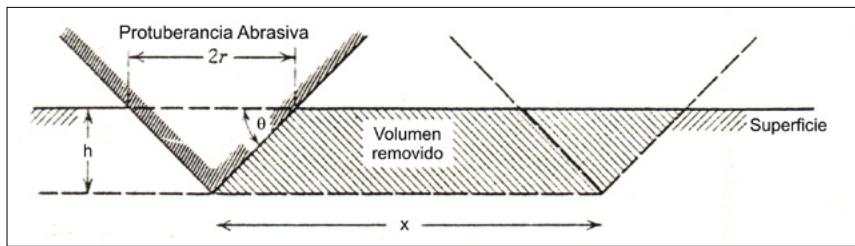


FIGURA 18: Modelo de desgaste abrasivo simplificado que muestra cómo un cono remueve material a partir de la superficie^[3].

Cuando el cono se mueve una distancia dx , barrerá un volumen dV , dado por:

$$dV = \frac{\Delta P \tan \theta dx}{\pi p}; \quad \frac{dV}{dx} = \frac{\Delta P \tan \theta}{\pi p} \quad (\text{Ec. 10})$$

Si se suman las contribuciones de todas las asperezas, se puede obtener la siguiente expresión:

$$V = \frac{P x \tan \theta}{\pi p} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde $\tan \theta$ es un promedio ponderado de los valores $\tan \theta$ de todos los conos individuales.

Esta ecuación tiene la misma forma que la de la Ec. 8, con el término $\tan \theta/\pi$ que se reemplaza por $k/3$, de manera que la ecuación finalmente adquiere la siguiente expresión:

$$V = k_{abr} \frac{Px}{p} \quad (\text{Ec.12})$$

Donde el coeficiente de desgaste abrasivo “ k_{abr} ” representa físicamente la tangente promedio del ángulo de la rugosidad dividido por π .

Los valores típicos de “ k_{abr} ” para abrasión de dos cuerpos son del orden de 6×10^{-2} a 6×10^{-3} , mientras que en la abrasión de tres cuerpos tienen un “ k_{abr} ” de un orden de magnitud menor 3×10^{-3} a 3×10^{-4} . Esto sugiere que la geometría de la abrasión es diferente en los dos casos, dado que en el caso de tres cuerpos, las partículas están el 90% del tiempo rodando, lo cual no produce partículas de desgaste abrasivo^[3].

5.2.5 Fatiga de contacto

Este tipo de desgaste es observado durante el deslizamiento y/o rodadura repetida sobre una superficie, usualmente denominada pista o *track*. Las variaciones de carga y descarga repetidas a las que está expuesta la región de material cercana a la superficie, pueden inducir la formación de redes de fisuras subsuperficiales que se intersectan entre sí y con la superficie, generando fragmentos o promoviendo la formación de un daño superficial denominado picadura o *pit*.

Cuando este tipo de daño es generalizado, y por lo tanto el desgaste por fatiga superficial es severo, se denomina *spalling*.

El mecanismo de daño por fatiga de contacto por rodadura se inicia por la acumulación de dislocaciones causada para las tensiones repetidas. El aumento local de densidad de dislocaciones puede producirse en la subsuperficie (bordes de grano, interfaz inclusiones-matriz, etc.), dado que en esa región se producen las máximas tensiones hertzianas de corte (ver figura 19).

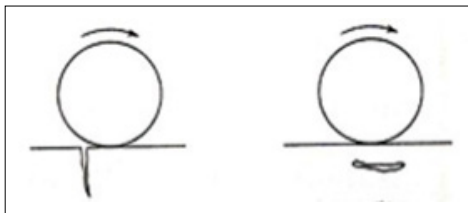


FIGURA 19. Ilustración de la apariencia de las fallas típicas por fatiga superficial en su etapa inicial. (Izq.) fisura superficial. (Der.) fisura subsuperficial^[3]

No obstante, si la superficie presenta marcas (por ejemplo por vibración), la fisura se originará en la superficie y se propagará hasta la profundidad de las máximas tensiones de corte.

El aumento local de dislocaciones produce cavidades (en inglés: *voids*), que actúan como concentradores de tensión promoviendo el desarrollo de microfisuras, las cuales se propagan en la dirección en las que las tensiones de corte son más altas. Posteriormente, las microfisuras coalescen entre sí y con la superficie libre. Esto crea una partícula y una cavidad en la superficie (ver figura 20). Finalmente, el daño se propaga a otras porciones de la superficie.

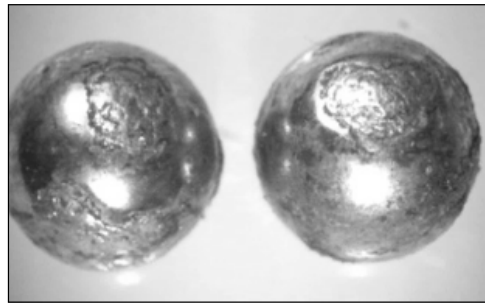


FIGURA 20. Imagen de bolillas de rodamiento con daño superficial por fatiga de contacto

Cuando las fisuras son paralelas a la superficie, al daño se le asigna un nombre específico: delaminación. En 1973, N. Suh^[11] propuso una teoría de delaminación durante el desgaste por deslizamiento, que ocurre por el crecimiento del daño repetido por deformación plástica de las protuberancias superficiales.

Esto promueve el crecimiento de fisuras paralelas a la superficie, en sistemas con deslizamiento bajo cargas normales, diferenciándolo del proceso de fatiga superficial, que ocurre en sistemas con rodadura.

N. Suh, además, postuló que las fisuras se nuclean alrededor de inclusiones en el acero y si bien al momento de su presentación este modelo fue muy criticado, posteriormente se le realizaron correcciones con sucesivas discusiones y hasta la actualidad ha sido utilizado por numerosos investigadores.

En el caso del proceso de fatiga superficial, no se conoce una ecuación válida para determinar cuantitativamente el volumen desgastado. En cambio, se

emplea un criterio de vida útil del sistema. Esta forma de ponderación es fuertemente dependiente de la carga. Una relación entre el tiempo de vida útil y la carga puede expresarse de la siguiente manera^[3]:

$$t = \frac{\text{constante}}{N^3} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde t es el tiempo de falla y N la carga. Dado que para la deformación elástica de contacto esférico, las máximas tensiones varían con la carga elevada a la novena potencia, la ecuación 14 se puede escribir:

$$t = \frac{\text{constante}}{p_0^9} \quad (\text{Ec. 14})$$

5.2.6 Desgaste corrosivo

Este proceso es diferente de los otros tres, dado que no es el resultado directo de una pérdida o desplazamiento de material, sino que está relacionado con la reactividad química de la tribosuperficie. El desgaste por corrosión ocurre cuando el deslizamiento tiene lugar en un ambiente corrosivo. En ausencia de movimiento relativo, los productos de la corrosión forman una capa superficial. Esta tiende a disminuir y en algún caso frenar la velocidad del proceso corrosivo. Sin embargo, la acción deslizando de desgaste remueve la película y el ataque corrosivo continúa (ver figura 21)^[12].

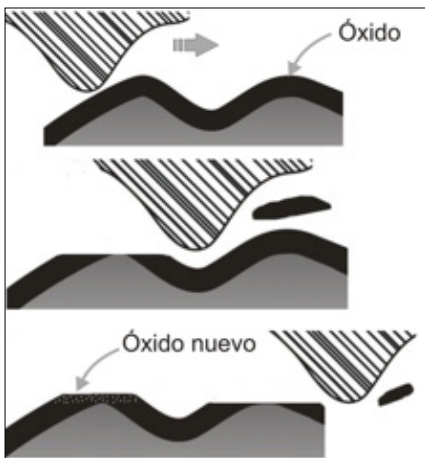


FIGURA 21. Ilustración del mecanismo de renovación del óxido superficial en daño de desgaste por corrosión

En particular, durante procesos de deslizamiento en atmósfera de aire y sin lubricación, adquiere relevancia una variante del mecanismo corrosivo, que bajo ciertas condiciones domina la velocidad de desgaste, debido al crecimiento de óxidos superficiales, es el llamado desgaste oxidativo. Este modo de desgaste ha sido intensamente estudiado desde los años sesenta, a partir de un trabajo de T. Quinn de 1962^[12], donde planteó que la “temperatura flash” (temperatura que ocurre en microsegundos, en áreas de contacto debido al calor disipado por fricción), causa la oxidación en los puntos de contacto. El óxido aumenta de grosor hasta que alcanza un espesor crítico ($\sim 10 \mu\text{m}$ para el acero) y es eyectado de la tribosuperficie. La velocidad de crecimiento del óxido es función de la temperatura y del tiempo de exposición del área desnuda.

El modelo teórico de desgaste oxidativo desarrollado por Quinn^[12], y posteriormente modificado ligeramente por Lim y Ashby^[13] para desgaste de aceros de bajo carbono, se puede resumir de la siguiente manera:

Si se asume que la oxidación del hierro sigue una cinética parabólica, entonces la masa de oxígeno adquirida por la capa de óxido por unidad de tiempo “ t ”, es:

$$m^2 = K(p) t \quad (\text{Ec. 15})$$

$K(p)$ es la constante parabólica de velocidad de crecimiento del óxido,

$$K(p) = B \exp - \left[\frac{Q}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde B es un factor preexponencial o constante de Arrhenius, Q es la energía de activación para la oxidación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Como en el régimen de desgaste oxidativo se asume que la oxidación es causada por el calor de fricción confinado a las asperezas en contacto, entonces el tiempo para el crecimiento hasta el espesor crítico del óxido, x_c , está dado por:

$$t_c = \frac{x_c^2}{C^2 B \exp\left[\frac{-Q}{RT_f}\right]} \quad (\text{Ec. 17})$$

donde C es una constante y T_f es la temperatura flash.

El desgaste es originado cuando este óxido es eyectado y un volumen $A_r \cdot x_c$ (donde A_r es el área de contacto) es desprendido en un cierto tiempo t_c . Durante este período, la distancia de deslizamiento es $v \cdot t_c$ (donde v es la velocidad). El volumen desgastado W será:

$$W = \frac{A_r x_c}{v t_c} = \frac{A_r C^2 B}{v x_c} \cdot \exp\left[-\frac{Q}{RT_f}\right] \quad (\text{Ec. 18})$$

5.2.7 Fretting

Se produce cuando dos superficies en contacto están sometidas a movimiento oscilatorio de pequeña amplitud (1-100 μm). En general, se reconocen dos tipos de movimiento relativo: deslizamiento o impacto.

El *fretting* por impacto es causado por cargas de impacto repetidas de baja amplitud. Una forma de daño usualmente desarrollada en pistas de rodadura de rodamientos (ver figura 22), es conocida como *false brinelling*, este daño puede que no cause la falla inmediata del componente.



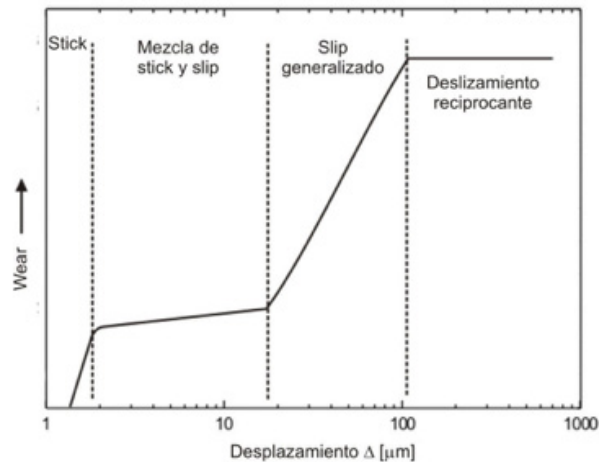
FIGURA 22. Imagen de pista externa de rodamiento, con numerosas marcas de *fretting* por impacto.

No obstante, puede ser el precursor para el desarrollo de otros mecanismos, tales como fatiga de contacto debido a la concentración de tensiones superficiales causadas por la deformación plástica provocadas por la indentaciones. En tanto que el mecanismo de daño causado por *fretting* deslizante puede reconocerse formalmente como desgaste por deslizamiento recíprocante con muy pequeño desplazamiento.

Este tipo de daño es usualmente estudiado en geometría esfera-plano o bien cilindros cruzados. Ambas geometrías tienden a producir áreas de contacto circular que alcanza un máximo en el centro del contacto y se reduce a cero en los extremos.

Cuando una pequeña fuerza cíclica tangencial (fricción) se superpone a la fuerza normal, algunos desplazamientos pueden ocurrir entre las superficies, en los bordes del contacto (*microslip*), formando una zona central sin movimiento relativo y una zona anular en la que se produce *microslip*. Este patrón se modifica, aumentando la región de *microslip*, cuando se incrementa la carga normal o la amplitud del movimiento relativo, tal como se presenta en la figura 23.

FIGURA 23. Gráfico de variación de la velocidad de *fretting* con la amplitud del desplazamiento Δ en aceros



Es habitual, bajo esta forma de desgaste, la reacción química o electroquímica de la superficie con el entorno. Cuando la remoción de óxido es el mecanismo predominante en el proceso, este se denomina *fretting -corrosion*.

5.2.8 Desgaste erosivo

Es la pérdida progresiva de material de una superficie sólida por el impacto de un fluido o de partículas sólidas y el mecanismo puede presentar diversas variantes:

- * *Erosión por impacto de partículas sólidas:* Es la forma más universal de este mecanismo y puede describirse considerándolo como un proceso dinámico que produce un adelgazamiento de los componentes, aumento de la rugosidad y degradación superficial. En esta forma de daño es muy importante la velocidad de impacto, además de la forma, dureza y la cantidad de partículas que impactan la superficie. También el ángulo de impacto, que se define como la inclinación entre la superficie erosionada y la trayectoria de la partícula. El efecto del ángulo de impacto depende de la tenacidad del material de la superficie y de la velocidad de impacto. Los materiales dúctiles y tenaces (ejemplo: elastómeros) exhiben un daño máximo entre 20-30°, mientras que los materiales frágiles (ejemplo: fundición gris), presentan un máximo en ángulo de impacto normal a la superficie. Una curva típica del modo de daño en función del ángulo de impacto, se presenta en la figura 24.

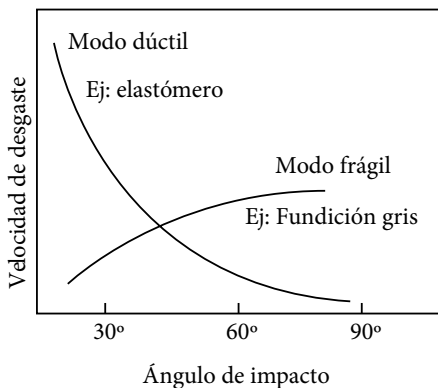


FIGURA 24. Representación esquemática de la influencia del efecto del ángulo de impacto sobre la velocidad de desgaste dúctil o frágil

- * *Erosión por impacto de gotas de líquidos:* Esta forma de desgaste es frecuente en álabes de turbinas de vapor de baja presión, debido a que por un pobre título de vapor, este contiene gotas de agua que impactan sobre la superficie, dañándola.

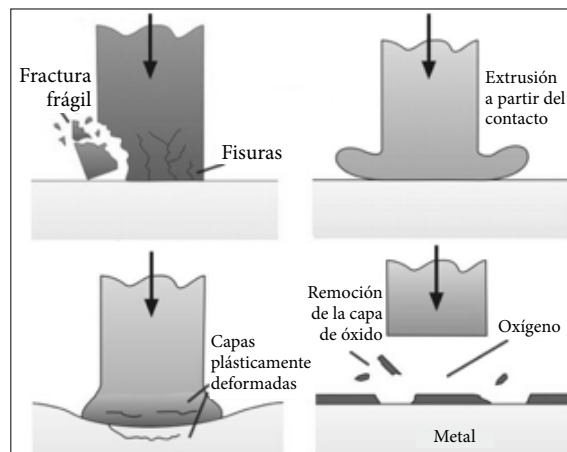
- * *Erosión-cavitación*: Se produce cuando por condiciones operativas o geométricas de la cañería, el fluido alcanza la presión de vapor, generándose burbujas que luego al implotar, provocan la progresiva pérdida de material de la superficie.

5.2.9 Impacto

Es el desgaste de una superficie sólida expuesta a contacto dinámico repetitivo con otro cuerpo. Este mecanismo es marcadamente influenciado por las propiedades mecánicas de los materiales en contacto, aunque también tienen influencia el nivel de las cargas aplicadas (masa y velocidad de los componentes) y la topografía y el coeficiente de fricción de las superficies en contacto.

En general, el desgaste por impacto repetitivo en órganos metálicos de máquinas, se desarrolla en dos etapas. El primer período es de “incubación”, dado que se produce deformación y se crea la escara de desgaste sin pérdida de material medible. El final de esta etapa, es llamado “límite de desgaste cero” y constituye el punto inicial del “período de desgaste medible”. La progresión del desgaste en esta etapa, puede tener distintas formas de acuerdo al mecanismo operativo: desgaste oxidativo, adhesión, abrasión, fatiga superficial o deformación plástica (ver figura 25)^[5].

FIGURA 25. Diagramas esquemáticos de diferentes variantes del mecanismo de desgaste por impacto^[5]



6. COMPORTAMIENTO EN DESGASTE

Durante el proceso de desgaste de un sistema, en general pueden identificarse varias etapas, las que son presentadas en la figura 26, en función del tiempo de servicio del tribosistema.

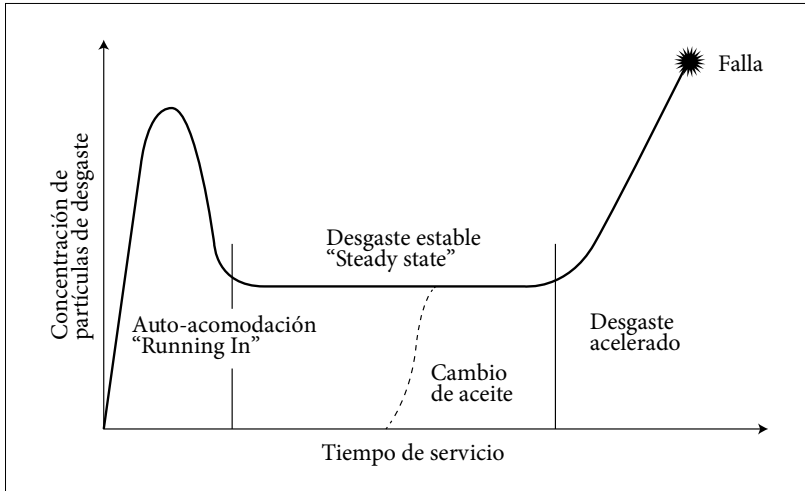


FIGURA 26. Ilustración esquemática de las etapas durante el servicio de un componente en función de la concentración de partículas

El desgaste se inicia en una etapa caracterizada por presentar un nivel de desgaste elevado, que se denomina régimen inestable o de autoacomodación (en inglés: *running-in*, *breaking-in* o *wearing-in*). Durante esta etapa los componentes del sistema (ejemplo: dientes de engranajes, levas, etc.) alcanzan compatibilidad topográfica, friccional y la conformidad de contacto. Por esta causa, el área real de contacto aumenta, con lo cual la tensión de contacto disminuye.

El desarrollo de esta fase es muy importante, debido a que si prevalece y se extiende en el tiempo, el nivel de desgaste puede conducir directamente a una falla catastrófica.

En cambio, cuando el sistema se autorregula, la etapa del régimen inestable puede ser superada y se reduce el nivel de desgaste. Se inicia así otro período al que se le denomina como régimen estable o *steady state*.

Esta etapa se desarrolla hasta que finalmente el daño superficial conduce a la aceleración del desgaste, que promueve la falla del sistema.

Algunos componentes, tales como los rodamientos (correctamente seleccionados, montados y operados), no presentan período inestable y el desgaste se inicia directamente en el régimen estable.

7. DESGASTE EN SISTEMAS LUBRICADOS

Para reducir el desgaste de un sistema frecuentemente se suministra algún tipo de lubricante para minimizar el contacto entre las protuberancias de las superficies.

El uso de líquido o gas como lubricante es denominado como lubricación por película fluida. En tal sentido, la lubricación entre dos superficies que deslizan entre sí, puede clasificarse como:

- * *Lubricación de película gruesa (que puede ser hidrodinámica o hidroestática):* las protuberancias superficiales son completamente separadas por una película de lubricante varias veces mayor que el tamaño de las moléculas del lubricante.
- * *Lubricación elastohidrodinámica (por su siglas en inglés EHD):* parte de la carga es soportada por la película gruesa de lubricante, mientras una película de lubricante molecularmente delgada soporta otra porción de la carga, separando ligeramente entre sí las protuberancias.
- * *Lubricación marginal:* completamente toda la carga es soportada por asperezas lubricadas con películas superficiales delgadas de líquidos, gases o sólidos.

El desarrollo de uno u otro régimen de lubricación depende de la carga, velocidad, viscosidad del lubricante, geometría de contacto y rugosidad superficial de ambas superficies.

Esta dependencia fue reconocida por Stribeck (1902), quien observó la variación del coeficiente de fricción con un parámetro “S”, que es proporcional a la viscosidad y la velocidad e inversamente proporcional a la presión de contacto.

Una típica curva de Stribeck es presentada en la figura 27. Hacia la derecha de esta representación, las superficies son completamente separadas por una película gruesa de lubricante (régimen hidrodinámico), en la que la fricción se incrementa ligeramente con el valor de S debido a la fricción viscosa. Para el régimen de lubricación hidrodinámica las superficies opuestas deben tener una geometría conforme (ejemplo: cojinetes de fricción).

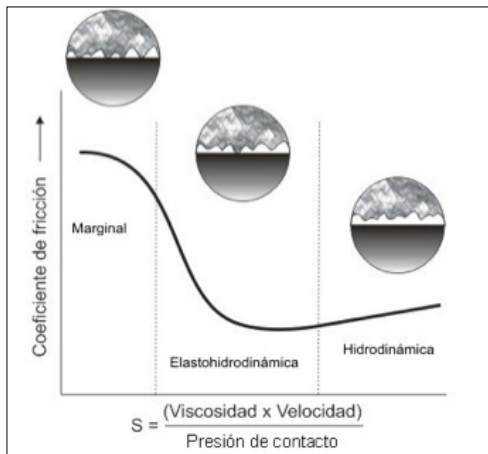


FIGURA 27. Curva de Stribeck en la que vincula el coeficiente de fricción con respecto al valor “S” y en el que se muestra al rango de los regímenes de lubricación

En centro de la figura 27 el coeficiente de fricción alcanza un mínimo y hacia menores valores de S, este parámetro se incrementa significativamente. La lubricación en esta región es *elastohidrodinámica* y solo puede desarrollarse en superficies con contacto no conforme (dientes de engranajes, levas y bolilla y pista de rodamientos). Este tipo de geometría involucra cargas concentradas en un área muy pequeña y por lo tanto las presiones de contacto locales entre componentes alcanza a varios GPa. En tales condiciones la dependencia de la viscosidad del lubricante con la presión (efecto piezoviscoso) a partir de la cual el lubricante puede considerarse un semisólido, tiene un rol tan importante como el que juega la deformación elástica de la superficie.

Bajo cargas de contacto extremas, baja velocidad o deficiencias en la viscosidad (ejemplo: contaminación o exceso de temperatura del lubricante), no

puede mantenerse un régimen EHD entre las superficies y ocurre el contacto entre las asperezas. Esta condición desarrolla el régimen de lubricación marginal, en el que pueden esperarse altos niveles de desgaste si las superficies no son protegidas. Para ello se utilizan lubricantes que limitan la interacción metal-metal y que actúan por formación de películas superficiales, que se adhieren por la adsorción química de largas cadenas de moléculas polares (tales como ácido carboxílico).

Asimismo, un parámetro que define la severidad del contacto y por lo tanto también el nivel de lubricación de las protuberancias es el denominado parámetro λ , que vincula el espesor de la película lubricante, con la rugosidad de las superficies, como se presenta en la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{Ra_{1-2}} = \frac{h}{\sqrt{(Ra_1^2 + Ra_2^2)}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde h es el espesor de la película de lubricante y Ra_{1-2} es la rugosidad R_a normalizada de ambas superficies 1 y 2.

Para valores de $\lambda > 3$ se dan condiciones de completa separación de las protuberancias superficiales y la severidad del contacto es despreciable. Muchos componentes con geometría conforme de máquinas operan en esta condición.

Cuando el valor de $1 < \lambda < 3$ se dan condiciones de lubricación elastohidrodinámica, aunque con valores más próximos a la unidad, ocurre el contacto en algunas protuberancias.

El espesor del lubricante se reduce, lo cual puede ocurrir por varias causas, tales como la reducción de la viscosidad, de la velocidad relativa o por aumento de excesivo de la carga, el valor de $\lambda > 1$ con lo cual crece el riesgo de daño por desgaste adhesivo, debido a condiciones de lubricación marginal.

El otro factor importante, la rugosidad de ambas superficies, también afecta el valor de “ λ ”, bien sea causado por una gran rugosidad inicial o también si la misma aumenta durante el servicio de los componentes por abrasión

causada por la contaminación del lubricante (ejemplo partículas de silicio, metálicas, etc.).

A partir de esto se destaca que si no se controla tanto la contaminación del lubricante, como las condiciones de servicio para las cuales fue seleccionado, el parámetro λ puede reducirse y debido a que no se pueden mantener condiciones de lubricación elastohidrodinámica, se promueve el contacto entre las superficies.

7.1 Medición del desgaste

El análisis de los datos de fricción y desgaste de un tribosistema o de un ensayo de laboratorio, requieren especial atención debido a las numerosas características, parámetros y factores que deben ser tomados en cuenta.

Diferentes aproximaciones han sido propuestas para ponderar el desgaste, tanto cualitativa como cuantitativamente, en virtud de que el tipo de daño por desgaste puede tener formas muy diversas.

Un método comúnmente utilizado es medir la cantidad de material removido (por ejemplo, por pérdida de peso), como se utiliza en el campo de la corrosión. Alternativamente, si el proceso de desgaste tiende al daño de la superficie de algún componente, entonces puede ser medida la rugosidad superficial o el fisuramiento de la misma.

La intensidad de desgaste es influenciada por la selección del método de medición. Si se experimenta gran cantidad de desgaste, entonces es relativamente simple (mediante cambio de volumen o masa). Si en cambio, la cantidad de desgaste es muy pequeña, las técnicas utilizadas para medir el desgaste serán más sensibles y costosas, debido a que se deberán detectar diminutas cantidades de masa o volumen.

El tipo de investigación también es otro factor que influye en la elección del método de medición. En una investigación de laboratorio, las mediciones

pueden hacerse con alta precisión, de manera que se pueden identificar correctamente las diferentes cantidades de cualquiera de los efectos de los parámetros de la investigación o de los materiales involucrados. En contraste, en un estudio de campo se requiere determinar las cantidades básicas de cambios producidos en condiciones de uso para un tribosistema^[5].

7.1.1 Mediciones por pérdida de masa

El daño por desgaste que genera una pérdida sustancial de masa, es la situación más evidente para describirlo en forma cuantitativa. En el desarrollo de la técnica es necesario que la parte original o probeta sea pesada antes del ensayo y después del mismo, de manera que al hacer la diferencia entre las dos mediciones, se obtiene la diferencia de peso (o cambio de masa). Una desventaja de esta técnica es que bajo ciertas condiciones, la probeta puede ganar material de su contraparte y por lo tanto incrementar su masa, de manera que la medición no siempre resulta fiable^[5].

7.1.2 Mediciones lineales de desgaste

Son una alternativa común a la medición por pérdida de peso. Consisten en el monitoreo del cambio dimensional antes de la pérdida de la integridad o función del sistema. Frecuentemente, algunos estudios conducen a establecer el criterio en servicio o para el reemplazo de la parte. Ejemplos: el estudio del desgaste de ejes y retenes de cojinetes de rodamiento.

7.1.3 Mediciones de volúmenes de desgaste

Esta es la mejor técnica para la comparación de la cantidad de desgaste en materiales que tienen diferente densidad. Muchas de las normas de ensayos de desgaste requieren la cuantificación del desgaste, en unidades de volumen (mm^3). Por ejemplo: bronces con aceros, o aceros y polímeros.

7.1.4 Otras medidas del desgaste

En muchos sistemas mecánicos, ciertas superficies de contacto son fabricadas con un estricto control de terminación y rugosidad superficial. Estas superficies, pueden estar lubricadas con aceite durante la operación, requiriendo un acabado superficial apropiado para mantener adecuadamente una delgada capa de lubricante en la zona de contacto. Durante el servicio, estas superficies pueden volverse rugosas y ranuradas, tendiendo a regiones donde la película de lubricante no puede llegar a cubrir los picos en la topografía, de manera tal que en estas regiones pueden promoverse adhesión y soldadura en frío. En este caso, la medición del estado de desgaste puede involucrar la inspección visual de la superficie y del valor de la rugosidad superficial^[5].

Otra manera de cuantificar el nivel de desgaste está asociada con la cantidad y el tamaño de las partículas producidas durante un proceso tribológico.

Un método muy empleado en el monitoreo del desgaste de componentes lubricados (ejemplo cajas reductoras, sistemas hidráulicos, etc.) es el filtrado de una muestra de aceite a través de una membrana microporosa (de porosidad 0.8 μm o 5 μm), de modo que las partículas sólidas presentes en la muestra son retenidas en la membrana y a través de un análisis microscópico elemental es posible clasificar la cantidad de partículas en distintos rangos de tamaño.

Empleando esta metodología, la norma ISO 4406^[14] define un código de seis dígitos, con el cual se cuantifica la cantidad de partículas en tres rangos de tamaño (<5 μm , entre 5 -15 μm y >15 μm). De esta manera, es posible identificar mediante el monitoreo sistemático del componente, un cambio en la tendencia de la velocidad de desgaste, vinculada a la variación del código ISO 4406. Un aumento del código está asociado al desarrollo de un proceso de desgaste que promueve la formación de partículas. Cuando se identifica una mayor cantidad de fragmentos >15 μm , las condiciones operativas de desgaste resultarían ser más severas, tendiendo hacia una situación catastrófica.

8. RESUMEN Y TENDENCIAS FUTURAS

En este capítulo son presentadas las características fundamentales del desgaste mecánico, donde se destaca la influencia de diversos factores, los cuales pueden promover el desarrollo de algún tipo de daño (mecanismo de desgaste) a nivel superficial.

En resumen, el desgaste de un sistema es influenciado por el tipo de movimiento, la geometría del contacto y sobre todo por las propiedades mecánicas del material y el campo de tensiones involucradas. Tanto la fricción como el desgaste no son propiedades intrínsecas de los materiales, sino que deben relacionarse con el resto del sistema, el material que conforma el par de desgaste, el medio ambiente y los lubricantes interfaciales. Un esquema de estos factores es presentado en la figura 28.

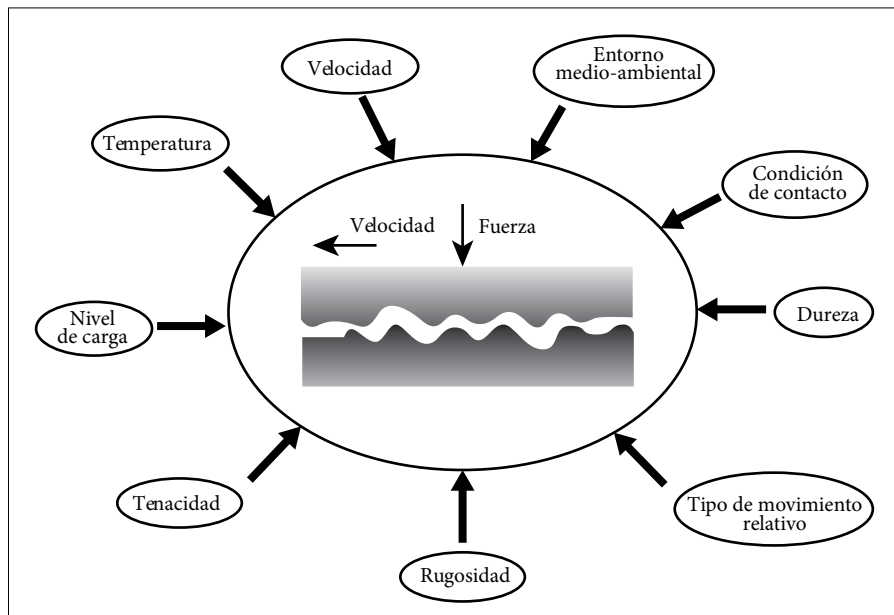


FIGURA 28. Esquema de los parámetros que pueden afectar al comportamiento tribológico de un tribosistema

Las tendencias futuras en cuanto al estudio del desgaste podrían dividirse en términos de macrotribología y microtribología.

En la primera, una línea interesante es la del desarrollo de recubrimientos autolubricados con lubricante microencapsulado, de modo que el sistema utiliza lubricante a demanda. Este, además del aspecto técnico de mejorar las propiedades tribológicas, posee otra condición muy importante, que es la de protección al medioambiente, dado que en numerosas aplicaciones el suministro externo del lubricante resulta nocivo para el entorno (ejemplo: cursos de agua).

En microtribología, varias líneas tienen áreas vinculadas al estudio del desgaste y la fricción a escala micro-nanométrica a través de microscopía de fuerza atómica (AFM) de materiales para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de información. El estudio a este nivel puede ayudar a obtener condiciones de ultra baja fricción y/o niveles de desgaste cuasi-cero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Quinn: "Tribology", *Physics Education*, Vol 12, (3), pp 141-143, (1977).
- [2] P. Blau: "Friction Science and Technology", Ed. Marcel Dekker, (1995), NY.
- [3] E. Rabinowicz: "Friction and Wear of Materials", Ed. Wiley & Sons, (1995), NY.
- [4] P. Blau: *Glossary of terms*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, (1995), Ohio.
- [5] ASM Handbook Vol 18: "Friction, Lubrication and Wear Technology", Ed. ASM International (1995), Ohio.
- [6] *Modern Tribology Handbook*, Vol I, Ed. Bharat Bhushan, Cap. 3. Ed. CRC Press (2001), Ohio.
- [7] Bharat Bhushan: "Contact mechanics of rough surfaces in tribology: multiple asperity contact", *Tribology Letters* 4 (1998) pp 1-35.
- [8] K. Ludema: "Friction, Wear, Lubrication A Textbook in Tribology", CRC Press (1996), Ohio.

- [9] R. Bayer; *Mechanical wear prediction and prevention*, Ed. Marcel Dekker, (1994), NY.
- [10] J. Archard; "Contact and rubbing of flat surfaces", *Journal Applied Physics*, Vol 24, (8), pp 18-28 (1953).
- [11] N. Suh, "The Delamination Theory of Wear" *Wear*, Vol 25 (1), pp 111- 124, (1973).
- [12] T. Quinn, J. Sullivan y D. Rowson; "Origins and developed of oxidational wear at low ambient temperatures, *Wear*", Vol 94, pp 175-191, (1984).
- [13] S. Lim y M. Ashby; *Wear-mechanism maps*, Vol. 35 (1), pp 1-24, (1987).
- [14] International Standard ISO 4406:1999 (E); "Hydraulic Fluid Power-Fluids-Method for Coding the Level of Contamination by Solid Particles".

CAPÍTULO 3

GALVANIZADO POR INMERSIÓN EN CALIENTE

Dr. Alfonso José Vázquez Vaamonde
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España

INTRODUCCIÓN

La galvanización por inmersión en caliente es un procedimiento tradicional de protección contra la corrosión medioambiental de materiales férreos, aceros y fundiciones consistente en su recubrimiento por una capa de zinc mediante inmersión de la pieza en un baño de zinc fundido.

La importancia industrial de la galvanización por inmersión en caliente como elemento de protección es muy elevada como se deduce del hecho de que, aproximadamente, el 50 % del consumo de zinc se invierte en esta aplicación.

Este sistema de protección mantiene un constante incremento en relación con el consumo de acero, sobre todo en los países más industrializados donde se valora adecuadamente el mayor coste que tiene esta protección frente a otros sistemas alternativos. Al hacerlo, incluyendo como un elemento del coste el que deriva de valorar la vida en servicio, que es muy elevada y el coste del mantenimiento, que es nulo, la galvanización por inmersión en

caliente resulta un procedimiento mucho más barato que otros que tienen un coste inicial más económico, pero que llevan implícitos costes adicionales de mantenimiento.

En el presente trabajo, para entender mejor las características de los distintos sistemas de protección por galvanización por inmersión en caliente se partirá de una breve referencia a los distintos sistemas de protección con zinc, pues su fundamento intrínseco es el mismo aunque sus características, composición, espesor, etc., presentan notables diferencias.

FUNDAMENTO DE LA PROTECCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ZINC

El fundamento de la protección descansa en tres mecanismos básicos:

El primero, denominado *efecto barrera*, es el de la separación del medioambiente corrosivo del contacto con la superficie férrea; mientras no haya contacto, evidentemente, no hay corrosión. A este efecto se le llama efecto barrera.

El segundo, *efecto de pasivación*, se debe a que la velocidad de corrosión de zinc es menor que la del acero o la fundición expuesta al mismo ambiente. La capa que se forma como consecuencia del contacto con el medio ambiente, es compacta y adherente. En consecuencia, ella misma constituye una nueva capa que aísla, ahora al zinc, de su contacto con el medio ambiente. A este efecto tiene consecuencia en la cinética del deterioro.

El tercero, *efecto termodinámico*, se debe a que el recubrimiento sigue protegiendo cualquier punto de la superficie férrea que deje de estar cubierto por la capa de zinc. Eso puede ocurrir como consecuencia de algún deterioro mecánico o, cuando, por el paso del tiempo, la capa de zinc llega a consumirse y deja expuesto el acero base. Al ser más anódico el zinc, tiene lugar la formación de una pila, zinc-electrolito-acero, en la que el acero es el cátodo, y por tanto no se corroe, mientras haya zinc, que es el ánodo y, por tanto, el que se corroe. A este efecto se le denomina protección catódica.

DISTINTOS TIPOS DE PROTECCIÓN MEDIANTE ZINC

Son muchos los procedimientos que el ingenio humano ha desarrollado para depositar el zinc sobre una superficie de acero o fundición. Describiremos, brevemente, cada uno de ellos para dejar así enmarcado el recubrimiento que se obtiene por galvanización por inmersión en caliente, que es el objeto de este capítulo.

Pinturas ricas en zinc

El uso de las pinturas, normalmente en un vehículo oleoso, es uno de los procedimientos más tradicionales de protección contra la corrosión. En él se incluyen distintos pigmentos que al evaporarse el vehículo disolvente que contienen, forman una película sobre la superficie de la pieza que se quiere proteger, asilándola del medio ambiente exterior.

La reticulación del vehículo oleoso o, en el caso de las pinturas actuales, de los distintos vehículos poliméricos, contribuye a crear esa capa que debe ser lo más impermeable posible. Para ello la técnica clásica, que sigue vigente, consiste en la aplicación de distintas “manos” de pintura, aunque hoy día se apliquen en muchos casos las distintas “manos” por pulverización con pistola, electrostática o no, a fin de que los sucesivos reticulados cubran toda la superficie.

Como la permeabilidad de la película existe, con el objeto de que el camino de acceso al metal base sea más largo pueden añadirse placas de mica u otros materiales que lo hagan más tortuoso, aumentando así su vida en servicio.

Para que el zinc contenido en la película pueda actuar de modo que produzca protección catódica se necesita que su contenido en base seca sea superior al 85 %. En estas condiciones su vida en servicio es equivalente a la de un recubrimiento metálico de zinc de equivalente contenido en zinc. Por esta razón, cuando se produce algún deterioro en un material galvanizado o su desaparición en el caso de soldadura, los bordes de esta se pueden pintar

con estas pinturas ricas en zinc sin que ello afecte a la vida en servicio de la estructura completa.

Los espesores habituales se suelen clasificar en tres grupos: bajo: de 10-20 μm ; medio: de 40-80 μm y alto: de 60-120 μm .

El principal inconveniente de este sistema es el de su manualidad. En cualquier caso, sobre todo, cuando se emplean sistemas semiautomáticos o automáticos de pintado, solo se pueden recubrir las caras vistas. En el caso de pintado manual con brocha es necesario que esta sea accesible a las superficies interiores de muchas estructuras, lo cual no siempre es posible, según cual sea su diseño.

En el caso de la aplicación manual, con brocha o con pistola, la calidad del recubrimiento final es muy dependiente de la habilidad manual del operario. Asimismo, la pintura debe realizarse a temperaturas que estén algunos grados por encima del punto de rocío para evitar que la superficie pueda estar contaminada por el agua de la condensación del rocío, para lo cual, según las condiciones ambientales de los distintos países, puede ser necesario el precalentamiento de las naves donde se recubra el material.

En la actualidad ya no se habla de pinturas, sino de sistemas de pintado que incluyen un determinado grado de preparación superficial de capas intermedias y de capas de acabado. Una cuestión muy importante es la determinación de la vida en servicio sin mantenimiento que en el caso del acero galvanizado es muy superior al de la mayor parte de los sistemas de pintura.

Sherardizado

Este es un procedimiento de protección con zinc en el que, por difusión se produce una capa aleada de intermetálicos bien adherida al material base tras un calentamiento a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión del zinc, del orden de 380-390 C; el zinc funde a 419 C. Se utiliza normalmente con piezas de pequeñas dimensiones por exigencia del tamaño del reactor donde se introducen las piezas, tornillos, tuercas, pernos, manivelas, arandelas, etc.

El reactor consiste, básicamente, en un cilindro que se calienta a la temperatura deseada en cuyo interior se introducen polvo de zinc, un inerte, que puede ser arena y las piezas que se quiere recubrir. El material se calienta a una temperatura próxima a la de fusión, según se ha indicado, y el reactor se mantiene en rotación de modo que la superficie libre de la pieza pueda ser objeto de la difusión del zinc que hay en el interior del reactor. El tiempo de reacción suele ser de algunas horas en función de la temperatura alcanzada y del espesor que se quiera obtener en las piezas.

Lo más característico de este recubrimiento es que su estructura es la misma que la que se obtendría por galvanización por inmersión en caliente, ya que se trata también de un proceso de difusión, pero este recubrimiento carece de la capa eta, exterior de zinc fundido, porque aquí no hay fusión de zinc. En consecuencia el acabado es mate.

Está en preparación una norma, EN 13811, que clasifica los recubrimientos obtenibles mediante este proceso en función de los siguientes valores de espesor: hasta 15 μm , hasta 30 μm y hasta 45 μm .

Este recubrimiento, como el de galvanización por inmersión en caliente, permite la protección de superficies no muy accesibles. Para el caso de espesores gruesos es necesario que el material aterrajado esté sobredimensionado para tener en cuenta el crecimiento de la capa. Por tanto, no se pueden sherardizar los tornillos diseñados para ser protegidos por recubrimiento electrolítico que tiene mucho menor espesor. Esta exigencia también se tiene que tener en cuenta en el caso de galvanización por inmersión en caliente de piezas aterrajadas.

Plaquetado mecánico

Este sistema se emplea también para piezas de pequeñas dimensiones. Tras un pretratamiento químico para activar la superficie las piezas que se quieren recubrir, estas se meten en un reactor dentro del cual se mezclan con polvo de zinc, bolitas de vidrio, agua y algunos productos químicos. El reactor consiste en un tambor que se hace girar axialmente. Este movimiento provoca

que las bolitas de vidrio realicen un golpeteo mecánico del polvo de zinc sobre la superficie de las piezas que se quieren recubrir, con lo que se obtiene el recubrimiento. Las piezas que se suelen recubrir son clavos, arandelas y otras piezas similares de pequeña dimensión.

El recubrimiento obtenido mediante esta operación de aleado mecánico es de zinc sin que haya intermetálicos porque tiene lugar a temperatura ambiente y no hay ningún efecto de difusión.

La norma de referencia es todavía un proyecto de norma, EN-ISO-12683.

El intervalo de espesores que contempla la norma, clasificados en nueve grupos, va desde los 6 μm hasta los 107 μm .

Debido a que el fundamento de la unión es el golpeteo del zinc sobre la superficie de las piezas con las bolas de vidrio, solo pueden recubrirse superficies accesibles.

Recubrimiento electrolítico de zinc

Este recubrimiento recibe distintas denominaciones tales como electrozincado, zincado electrolítico, simplemente zincado y no es infrecuente que se le denomine también galvanizado electrolítico o simplemente galvanizado. Esta última denominación es causa de notables confusiones entre suministradores y clientes, sobre todo cuando se trata de clientes no expertos.

La principal consecuencia de ello es que se da por sobreentendido del contexto de la conversación, cuando se le denomina galvanizado, omitiendo la adjetivación electrolítico, que se entiende que se está refiriendo a galvanizado electrolítico. El interlocutor poco avisado puede creer que le están hablando de galvanizado por inmersión en caliente pero que, por brevedad, lo cual también es frecuente, solo se dice galvanizado.

El error es inmenso porque los espesores habituales en el recubrimiento electrolítico son muy inferiores a los del galvanizado por inmersión en caliente. No

tenerlo en cuenta conduce a que, dicho de modo general, los recubrimientos electrolíticos sean inadecuados para usarse a la intemperie que es donde procede el uso de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente.

Entendemos que la denominación galvanizado a secas corresponde mejor al galvanizado por inmersión en caliente aunque solo sea, como se dice en las representaciones teatrales, por haber sido el primero en aparición en escena.

En consecuencia sugerimos que el galvanizado electrolítico electrozincado, zincado electrolítico, electroplaqueado se denomine zincado para evitar esta grave confusión que no beneficia a nadie y perjudica a muchos.

Consiste en la obtención de un depósito de zinc puro a partir de la inmersión de la pieza que se quiere recubrir en un baño de una sal de zinc haciéndolo actuar como el cátodo de una pila electrolítica. En estas condiciones los iones zinc se reducen a zinc metálico y se depositan sobre el cátodo. Existen procedimientos de depósito por vía ácida y otros por vía básica.

En ambos casos el recubrimiento que se obtiene es zinc puro cuya adherencia depende de la buena limpieza de la superficie del material base, que debe ser muy elevada para que la adherencia sea la adecuada ya que no existe ninguna aleación por difusión con el metal base. El espesor es función de la eficiencia del proceso y de los culombios que se hayan hecho pasar por la célula de deposición, es decir, del producto de la intensidad de corriente por el tiempo de depósito.

Este procedimiento se utiliza también, en general, para la protección de piezas pequeñas producidas en pequeñas series discontinuas tales como tornillos, arandelas, tuercas, etc. El espesor del recubrimiento es bastante pequeño. Lo habitual es que sea de 5 μm a 10 μm aunque pueden encontrarse en el mercado espesores de hasta 25 μm .

No obstante, también es habitual utilizar este procedimiento para obtener recubrimientos en continuo de zinc sobre alambres o sobre bandas, en cuyo caso los espesores suelen ser del orden de 2,5 a 7,5 μm .

Debido a estos bajos espesores, que ofrecen una protección contra la corrosión muy baja y a que el acabado es muy brillante se suelen utilizar solo en aplicaciones donde el aspecto superficial es importante, herrajes de muebles, por ejemplo, o donde el medioambiente es poco corrosivo, en general en interiores de viviendas y oficinas.

Cuando se pretenda utilizar un material con este recubrimiento en exteriores se debe someter a un tratamiento adicional de protección, hasta ahora un cromatado, aunque esta opción quedará en breve proscrita por razones medioambientales.

Un ejemplo claro de la baja resistencia a la corrosión de este recubrimiento, consecuencia de su bajo espesor, la podemos observar en los tornillos que sujetan las señales de tráfico al fuste, galvanizado por inmersión en caliente. Es habitual que antes de los dos años de su instalación haya dos “churretones” de óxido que, partiendo de estos tornillos, corren fuste abajo del soporte de la señal. Esta, sin embargo, que suele estar galvanizada por inmersión en caliente en continuo y pintada y el propio soporte que está galvanizado por inmersión en caliente en discontinuo, y que por lo tanto tiene mucho más espesor, se mantienen sin presentar la más mínima muestra de corrosión.

La norma que establece las calidades de los recubrimientos galvanizados son la ISO EN 1239 y la ISO-EN-10152 y las correspondientes normas UNE de igual numeración.

El recubrimiento, en general, no puede llevarse a cabo sobre superficies relativamente inaccesibles salvo que se recurra a disposiciones muy específicas del ánodo para facilitar el recubrimiento.

Zincado por proyección

Aunque algunas veces se utiliza la denominación de galvanización por proyección la denominación más frecuente es la de zincado por proyección.

El proceso consiste, básicamente, en la proyección de gotas de zinc fundido obtenidas utilizando una pistola de metalización con llama o arco eléctrico que se alimenta con polvo o con un alambre y se proyectan contra la superficie que se quiere recubrir con un gas comprimido.

De este modo las gotitas de zinc que se obtienen se aplastan contra esa superficie cuya preparación superficial suele realizarse por un granallado muy bueno, porque de lo contrario la adherencia será muy baja. Además, la mayor rugosidad del granallado contribuye a mejorar la adherencia. De este modo, poco a poco se va construyendo una capa que, inevitablemente tiene una cierta porosidad. La capa es solo de zinc, que puede estar superficialmente oxidado durante el trayecto.

Los espesores que suelen tener los recubrimientos obtenidos mediante este proceso suelen oscilar entre los 25 y los 250 μm . La utilización de este recubrimiento suele estar reservado a estructuras o piezas de tamaño tan grande que no pueden galvanizarse por inmersión en caliente porque no caben en los crisoles.

También suelen emplearse en tareas de reacondicionamiento, porque permiten su aplicación *in situ*. Por último, al poder obtenerse recubrimientos muy gruesos también se utilizan en aquellos casos en los que la contaminación medioambiental es muy elevada para aumentar así la vida en servicio sin mantenimiento.

Otra aplicación es la de recubrimiento de estructuras que no puede ser objeto del calentamiento que exige la galvanización por inmersión en caliente, bien porque tengan un determinado tratamiento térmico bien porque acumulen unas tensiones que podrían producir su deformación.

Debido a la porosidad intrínseca a la naturaleza del recubrimiento la porosidad existente debe eliminarse mediante la aplicación de recubrimientos adicionales, barnices sellantes orgánicos, o por refusión superficial, por ejemplo, con láser.

La norma que establece las características de los recubrimientos metalizados con zinc es la ISO-EN-22063 y la correspondiente española de igual numeración.

La limitación que tiene este recubrimiento es que solo se pueden recubrir superficies que sean accesibles a la vista, es decir, accesibles por el zinc que se proyecta.

Deposición física en fase vapor

El zinc es un metal cuyo punto de fusión es relativamente bajo, característica a la que añade una singularidad, la de que su punto de ebullición es muy bajo, 1178 K (905°C). En realidad es el más bajo si excluimos de la comparación al mercurio que es líquido a temperatura ambiente.

En estas condiciones, el procedimiento consiste, básicamente, en la evaporación de zinc por cualquier procedimiento, calentamiento por resistencia, inducción, con láser, por haz de electrones activado o no mediante plasma, bien continuo o pulsado, para conseguir una mayor velocidad de deposición, etc. Producidos estos vapores de zinc se hace pasar una banda, ya que lo habitual es que se utilice para este tipo de productos sobre la que, al estar a una temperatura más baja, se produce su condensación y la obtención del recubrimiento de zinc.

En estas condiciones los espesores son muy delgados, $< 10 \mu\text{m}$, lo cual coloca al proceso dentro del mismo campo que los recubrimientos electrolíticos con los que también tiene en común que el recubrimiento es exclusivamente zinc.

Sin embargo, y en ello también hay comunidad con el recubrimiento electrolítico, es posible la vaporización simultánea de más metales lo que permitiría la obtención de un recubrimiento múltiple, bien simultáneo o sucesivo o alternado, lo cual amplía el campo de posibilidades y aplicaciones.

Galvanización por inmersión en caliente

El fundamento de este recubrimiento reside en la obtención de una serie de capas de intermetálicos producidas por la difusión que tiene lugar cuando la pieza, adecuadamente limpia, se introduce en un baño de zinc fundido. Dentro de este esquema genérico existen muy diversos sistemas de galvanización por inmersión en caliente cuyas características vamos a describir a continuación.

La exposición de los distintos procesos y de sus características esenciales se hará clasificando a los recubrimientos atendiendo a que esta se lleve a cabo en continuo, alambres y bandas, o en discontinuo. La primera suele estar ligada a una industria siderúrgica de producción de bandas en continuo y la segunda suele estar ligada a una industria de producción de alambre. No obstante, cabe que la industria de galvanización sea totalmente independiente.

Por el contrario, la galvanización en discontinuo suele ser llevada a cabo por galvanizadores, por lo que algunas veces se la denomina galvanización para terceros, si bien en algunos casos, cada vez con más frecuencia, los galvanizadores suelen convertirse en productores de materiales que ellos mismos galvanizan en sus instalaciones y viceversa; algún gran cliente de un galvanizador suele acabar planteándose incorporar la galvanización como última etapa de su proceso de producción de materiales metálicos.

TIPOS DE PROCESOS DE GALVANIZACIÓN POR INMERSIÓN EN CALIENTE

Recubrimientos en discontinuo: Descripción de las etapas

Una de las características de esta galvanización por inmersión en caliente, común a todos los demás procesos de protección superficial empieza ya en las diversas etapas de preparación superficial. Naturalmente, se trata de una serie de etapas previas realizadas en discontinuo.

Pretratamiento

Para que la superficie de la pieza de hierro o acero pueda formar un intermetálico por difusión al entrar en contacto con el zinc fundido es necesario que su superficie esté exenta de cualquier producto que impida este contacto, sin lo cual la difusión sería imposible.

En la figura 1 se presenta un breve esquema de la evolución de los tratamientos a lo largo del último siglo.

Inicialmente el tratamiento era de desengrase seguido de un enjuagado previo al decapado. Entonces la pieza entraba directamente en el baño de zinc quedando la superficie recubierta por las sales de cloruro ferroso que había en el baño de decapado.

Para mejorar la eliminación del óxido superficial sobre el baño de zinc se decidió añadir un tratamiento de inmersión en sales de cloruro de zinc y amonio que facilitaba la eliminación de este óxido, que comentaremos luego con más detalle que, por tener un secado posterior se llama proceso por vía seca.

Anticipemos, no obstante, que también se utilizaba un procedimiento denominado por vía húmeda, más correcto sería llamarlo por vía fundida, que consistía en que estas sales estaban fundidas sobre la superficie del baño y las piezas se metían a su través. Naturalmente, antes de sacar la pieza se retiraban las sales y la pieza salía por una superficie limpia de zinc.

Debido a que el baño de sales es ligeramente ácido se decidió eliminar el baño de enjuagado entre el decapado y la inmersión en el baño de sales. El exceso de sales de hierro se eliminaron por un proceso paralelo de oxidación con agua oxigenada y precipitación con amoniaco. Mediante un filtro prensa se elimina el óxido de hierro y se devuelve la disolución al baño rica en cloruro amónico. Para añadir el zinc necesario se puede utilizar el óxido superficial recogido de la superficie del baño de zinc. De este modo se recuperan estos residuos.

Más recientemente se está utilizando un simple desengrase ácido que incluye el decapado. También se puede utilizar un desengrase y decapado con bacterias. Este tratamiento más el de inmersión en sales, si esta está a una temperatura elevada, puede hacer innecesario el horno de secado, con lo cual el aprovechamiento de espacio en la planta es mucho mayor.

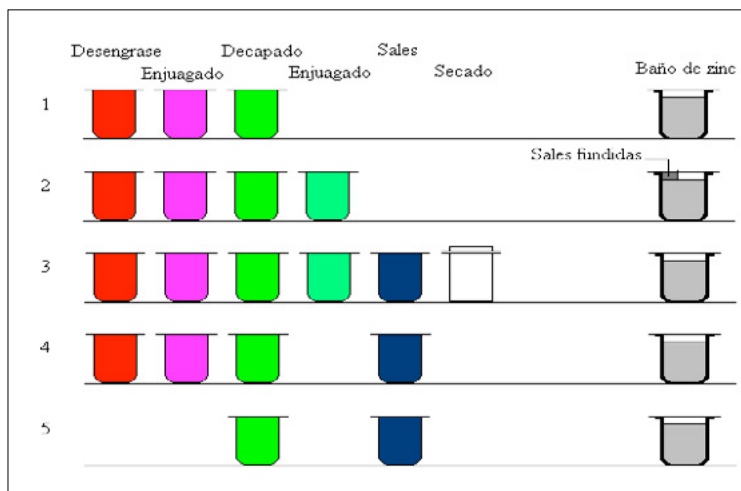


FIGURA 1. Esquemas de pretratamiento de galvanización

Desengrase

Los productos que suelen contaminar la superficie del acero son de dos tipos: orgánicos o inorgánicos. Los primeros se suelen eliminar mediante un tratamiento por inmersión en una disolución alcalina, NaOH y NaCO₃, normalmente a 340-350 K, unos 70-80 C, seguida de un enjuagado en agua para eliminar el resto alcalino ya que la siguiente etapa era la de decapado ácido.

Un caso particular ocurre si el material es una fundición obtenida por colada en arena. En tal caso no es infrecuente que sobre su superficie se haya quedado algún resto de arena. Para eliminarla se puede recurrir a dos procedimientos muy diferentes conceptualmente hablando:

El primero, menos habitual en la actualidad, es el de decapado en ácido clorhídrico con 5 % de ácido fluorhídrico. El elevado riesgo que implica el manejo de este ácido, sobre todo dada la baja formación química de los operarios, ha

conducido a su práctica desaparición por el incremento del rigor en la seguridad laboral que acarrea su uso.

El segundo consiste en un chorreado con granalla o con arena, realizado de modo manual, automático o semiautomático; de este modo se elimina la arena de fundición de su superficie.

Otro caso particular es el de las superficies que tienen restos de pinturas. En este caso se suele recurrir a quemar esas pinturas manualmente mediante un soplete o, aunque con ello se disminuye mucho la productividad de la planta, a su pirólisis por inmersión en el baño de zinc fundido a 450° C.

En la actualidad suelen emplearse baños de desengrase ácido, utilizando normalmente ácido ortofosfórico. Estos baños tienen la ventaja de reducir el número de operaciones y ganar espacio disponible en la planta. Estos productos permiten la transformación de los aceites y su floculación en el fondo del baño. Aunque sigue siendo necesario el decapado, ya producen un predecapado de las piezas y, en cualquier caso, evitan la etapa de lavado intermedio para eliminar los restos alcalinos del clásico baño de desengrase, imprescindible para evitar la neutralización del baño de decapado.

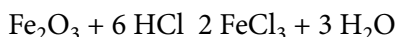
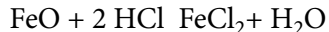
Mucho más modernamente se han empezado a desarrollar y a aplicar sistemas de desengrase biológico con bacterias. Básicamente consiste en que los aceites emulsionados son el elemento nutriente de las bacterias, que lo convierten en CO₂. Las condiciones de pH son más bajas 8 y también las de temperatura, 320°K, unos 50°C, que las clásicas de las soluciones alcalinas. Además se necesita un burbujeo generoso de aire para mantener vivas las bacterias. Mediante un sistema de filtrado en continuo se mantiene la solución libre de partículas en suspensión.

Las principales ventajas del desengrase biológico son que el tiempo de desengrase se reduce, se elimina el problema del tratamiento de grandes volúmenes de líquidos alcalinos, hay un menor consumo energético y de productos químicos. El control de la etapa se realiza regulando el pH, una adición de tensioactivo y de agua, que puede ser la de la red.

Decapado

Tras esta eliminación de las grasas y residuos diversos, corresponde la realización de la limpieza del óxido superficial que pueda tener. Este óxido puede proceder de la laminación de la pieza o de la oxidación de su superficie a la intemperie. El primero es más difícil de disolver en el baño de ácido por lo que suele ser práctica habitual promover su corrosión a la intemperie, con lo que se facilita luego la eliminación de la cascarilla de laminación. La otra opción es la del chorreado con granalla.

El baño de ácido suele prepararse diluyendo el ácido concentrado, que suele ser del 32 % en un volumen igual de agua, con lo que la concentración de partida es del 16 %. A este baño se añade una cierta concentración de un inhibidor de la corrosión comercial que evita el ataque del acero. Como medida de la eficiencia de los inhibidores se suele utilizar la tetrametilamina. Su función es la de que solo tenga lugar la disolución del óxido, que es el material que se quiere eliminar,



y no la oxidación del hierro base, que produciría una pérdida del acabado superficial, un consumo excesivo, por inútil, de ácido, además del inconveniente de la producción de hidrógeno



Esta presencia de hidrógeno puede contribuir, además, a una fragilización de la pieza.

En el pasado se utilizaba ácido sulfúrico, pero esta práctica se eliminó por razones económicas, la necesidad de calentarlo y por razones de seguridad laboral, la mayor peligrosidad de su manejo pese a que el ácido clorhídrico sea un gas.

Fluxado

Tras el decapado la superficie del material férreo se encuentra en una situación muy activa por lo que se oxidaría rápidamente. En tal caso, cuando se introdujera la pieza en el crisol que contiene el zinc fundido estaría recubierta con una película de óxido y el trabajo de limpieza superficial previo hubiera resultado inútil.

Para resolver esta situación se sumerge la pieza, en algunos casos, previa inmersión en un baño de agua para eliminar los restos ácidos de su superficie, en un baño que contiene una disolución de sales de cloruro de zinc y amonio. Lo habitual es que su composición sea la de sales dobles o la de sales triples, porque en ambos casos corresponden a puntos eutécticos.

El baño está a una temperatura del orden de 350°K (unos 80°C) con lo que tiene lugar la evaporación del agua y, en consecuencia, la cristalización de las sales sobre la superficie de la pieza.

Cuando esto se realiza se puede recurrir a elevar la temperatura del baño hasta los 360°K (unos 90°C) o incluir una etapa adicional de secado. El objetivo es que cuando la pieza se sumerja en el baño de zinc fundido que está a unos 730°K (unos 450-460°C) no exista nada de agua sobre la superficie de la pieza.

Si existiera, se produciría una súbita vaporización del agua que proyectaría zinc todo alrededor de la zona del crisol con las siguientes consecuencias perjudiciales:

- a. Riesgo de seguridad de los trabajadores.
- b. Pérdida de parte del zinc parcialmente convertido en óxido y de su contenido energético.

La elevación de la temperatura del baño a 360°K (unos 90°C) significa que hay un aumento de las pérdidas de agua, y de su contenido energético, por evaporación. A cambio, conseguimos que el secado de la superficie se

produzca durante el tiempo de transporte de las piezas del baño de sales al crisol de galvanización.

La instalación de un sistema de secado significa que consumimos un cierto espacio de la planta, que tenemos que hacer una inversión en el secadero, que se calienta con los gases de salida del crisol de galvanización, y que alargamos el tiempo total de proceso.

Se elija el sistema que se elija, lo fundamental es que la pieza llegue seca al crisol de zinc y totalmente cubierta por las sales cristalizadas, de modo que la superficie de la pieza no se oxide al aire.

Antes de desarrollarse este tratamiento, denominado en vía seca, fluxado y secado, se utilizaba el tratamiento denominado por “vía húmeda”, aunque lo correcto hubiera sido llamarlo en vía fundida. Consistía en que las sales, en lugar de estar en una disolución, cristalizar sobre la superficie durante el secado y fundirse al introducir la pieza en el baño de zinc, estaban fundidas sobre el propio baño de zinc. Entonces, la operación ocurría mientras la pieza se iba introduciendo en el baño. Naturalmente, antes de extraer la pieza del baño se retiraban las sales a una esquina del crisol para extraerla a través de la superficie del zinc recién limpia.

Galvanización propiamente dicha

Cuestiones operativas

La etapa de galvanización propiamente dicha, es decir, aquella en la que se produce la formación de la capa por difusión, tiene lugar como consecuencia de que la superficie de la pieza entra en contacto con el zinc fundido sin que haya nada que impida este contacto.

Las sales que existen sobre la superficie, además de impedir que esta se oxide, cumplen una función adicional: disolver el óxido que, inevitablemente, se forma sobre la superficie del zinc fundido en contacto con la atmósfera.

Aunque justo antes de introducir la pieza en el zinc fundido se le limpia la superficie, inmediatamente se vuelve a formar otra película, aunque esta sea muy sutil.

Pues bien, esa capa de óxido de zinc se disuelve en las sales depositadas sobre la superficie de la pieza, cuyo punto de fusión es muy inferior. Así, tanto la superficie del zinc como la de la pieza, reciben una última limpieza cuando las sales se funden. El resultado es que la superficie de la pieza sumergida, libre de todo producto extraño, entra en contacto directo con el zinc fundido, libre de toda película de óxido. En estas condiciones ocurre la difusión del zinc hacia el material base y viceversa.

Como una de las sales, NH_4Cl , se descompone a temperatura del crisol de zinc y sus dos componentes son gaseosos, NH_3 y HCl , en el momento de la inmersión tiene lugar la emisión de estos gases que, a una temperatura menor, de la que existe encima de la superficie del crisol, vuelve a reaccionar entre sí produciendo de nuevo NH_4Cl en forma de nube blanca, porque se forma una infinidad de cristales microscópicos. Esa nube recibe el nombre de “humos de galvanización”. En la actualidad existe una obligación de depuración de estos humos que suele llevarse a cabo mediante un filtro de mangas o uno cerámico.

Como consecuencia de que estas sales se están descomponiendo en gases se produce un burbujeo dentro del baño de zinc que en el argot industrial se conoce como “hervido”. Su finalización indica que ya las sales se han eliminado de la superficie de la pieza y está empezando a ocurrir la formación del recubrimiento por difusión.

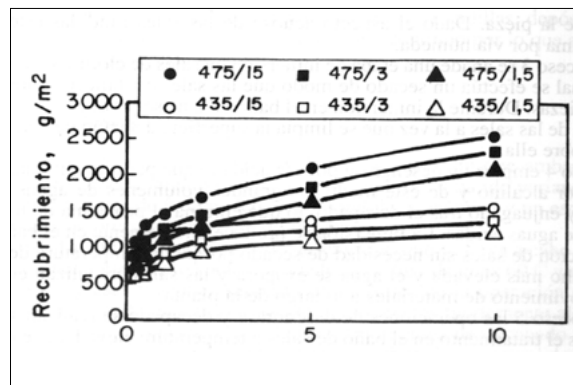
Mientras esto ocurre, se empieza a limpiar la superficie del baño de los residuos de sales descompuestos y del óxido superficial formado con el objetivo de que cuando la pieza salga del baño no haya ningún residuo que pueda adherirse a su superficie. En particular debe procurarse que no se adhiera ningún resto de sales, fundamentalmente cloruro de zinc, que por su carácter higroscópico favorecería la corrosión de la pieza.

Velocidad de inmersión y extracción

Así como la velocidad de inmersión suele ser relativamente rápida, del orden de 3 m/min, la extracción de la pieza del baño de zinc fundido es mucho más lenta, siendo lo habitual entre 1,2 y 0,8 m/min. La elección de esta velocidad depende del tipo de pieza que se galvanice, del grado de acabado superficial que se desea y de la productividad que se pretende.

Una velocidad de extracción muy rápida conducirá a una mayor toma de espesor de zinc, pues se queda sobre la pieza todo el que no tuvo tiempo de escurrir, y a un acabado menos uniforme.

FIGURA 2. Influencia de la velocidad de extracción a distintas temperaturas



La mayor velocidad de inmersión se debe a que se quiere evitar que las piezas, sobre todo las de grandes dimensiones, puedan sufrir distorsiones como consecuencia del calentamiento de una parte de la pieza mientras la otra todavía no se ha sumergido. Por el contrario, como el enfriamiento sería más lento es menos probable que estas distorsiones se produzcan durante la extracción.

Además, se necesita darle un cierto tiempo al zinc fundido que está sobre la superficie de la pieza para que escurra por la superficie antes de que, por disminuir la temperatura demasiado, se solidifique. En tal caso la superficie quedaría llena de “escurridos” que afearían su aspecto y que, por su forma reciben la denominación de “cortinas” o “escurridos”.

Las piezas tanto al introducirse en el baño como al extraerse de él suelen formar un ángulo de unos 30° sobre la horizontal. En el caso de que las sales no hubieran estado totalmente secas, como deberían estar, la humedad irá vaporizándose poco a poco, sin producir demasiadas salpicaduras de zinc, que son muy peligrosas.

En el caso de la extracción esta inclinación favorece el escurrido del zinc sobre la superficie de la pieza. Mientras la pieza se extrae se debe ir limpiando la superficie del baño para eliminar al máximo la capa de óxido de zinc cuya existencia, sin embargo, es inevitable.

Si el zinc no llegara a escurrir del todo bien y empezara a solidificar antes, quedarían en las aristas y los vértices inferiores unos picos, como los de los “chupones” de hielo de los tejados en invierno, cuya existencia debe impedirse repasando estas zonas con una paleta. De lo contrario se corre el riesgo de un accidente laboral, aunque los trabajadores estén provistos de guantes, y si no se logró evitar que se formaran y esos picos se rompen una vez solidificados, queda debajo una zona desnuda que, aunque protegida por el efecto catódico del zinc, es mejor que no exista.

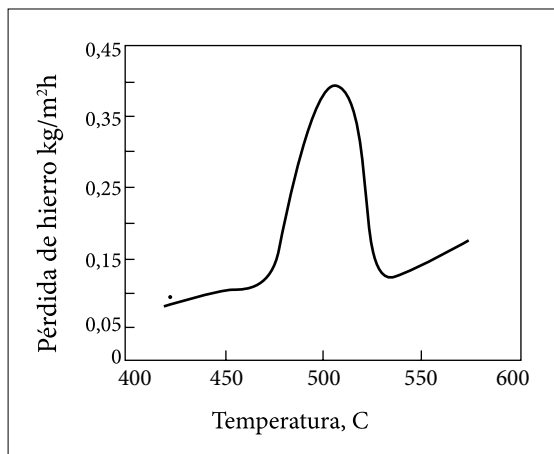
PARÁMETROS DE PROCESO

Intervalo bajo de temperatura

La temperatura habitual de trabajo oscila entre 440 y 460 y con preferencia entre 450-460 C. La razón es la mayor fluidez del zinc con la temperatura lo que permite un escurrido más rápido, que repercute en la productividad, y más uniforme, que mejora el acabado superficial.

Una temperatura en la zona inferior indicada produciría una mayor toma de zinc no solo por escurrir más lentamente sino porque solidificaría antes por ser menor el intervalo que separa esta temperatura de los 419,5 C que es el punto de fusión del zinc.

FIGURA 3. Influencia de la temperatura en la disolución del hierro



Además, como se ha señalado, tiene lugar la formación de un recubrimiento siguiendo una ley parabólica del tipo $y = a t^{1/2}$, siendo y el espesor, a una constante y t el tiempo de inmersión.

En estas condiciones se suele utilizar una cuba de hierro exento de silicio y con la mínima cantidad posible de C y P para disminuir el ataque por el zinc fundido. El espesor suele ser de 40-50 mm y la profundidad y longitud son variables dependiendo del tipo de material que se pretenda galvanizar. El diseño de la cuba se hace procurando la máxima profundidad y la mínima superficie libre ya que las pérdidas por convección y radiación a su través son muy elevadas, del orden de 15.000-18.000 Kcal/h·m².

La profundidad de la cuba será la necesaria dado el tamaño de las piezas o teniendo en cuenta la productividad que se pretende en la planta considerando que la superficie de cálculo de calentamiento lateral de las cubas no debe superar los 30.000 Kcal/h·m² y que para este cálculo no se incluye una zona de, al menos, 20 cm de la parte inferior, que no se calienta lateralmente, para facilitar la sedimentación de las matas.

En ese intervalo tiene lugar la formación del recubrimiento siguiendo una curva parabólica cuyas características oscilan ligeramente en función del tipo de acero, de su espesor, de su acabado superficial y de la velocidad de extracción y, naturalmente, de la composición del baño.

Cuando se trabaja a esta temperatura las cubas suelen ser metálicas y el calentamiento a través de la pared se hace por convección, colocando quemadores en las cabezas de las cubas o normal a las superficies largas colocando quemadores de llama plana con los que se logra la buena uniformidad del calentamiento del crisol.



FIGURA 4. Crisol metálico calentado lateralmente

Este extremo es fundamental porque en caso contrario se podría alcanzar localmente en la pared interior de la cuba una temperatura superior, con lo que se produciría un ataque lineal que conduciría a la perforación localizada del crisol con la consecuencia de su vaciado íntegro.

En la actualidad hay sistemas muy sofisticados de control de la temperatura y también se han desarrollado sistemas de control del ataque con lo que este accidente es infrecuente, no como ocurría hace medio siglo donde no era infrecuente encontrar incluso cubas calentadas con carbón.

Se han diseñado algunas cubas con calentamiento eléctrico radiante o, también, con calentamiento por inducción con lo que la uniformidad del calentamiento es máximo. Sin embargo, no se han popularizado porque exigen una inversión inicial muy elevada y porque, salvo en casos muy singulares, el coste de la energía eléctrica lo hace inviable económicamente.

En el tercer cuarto del siglo XX se diseñaron algunas cubas de pared cerámica que se calentaban por reverbero desde la superficie. La mayor ventaja de este diseño es el de eliminar el riesgo de perforación. En estas condiciones, segunda ventaja, se podía llevar al límite del intervalo parabólico, 755 K (482 C), consiguiendo así una mayor productividad.

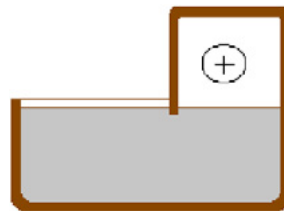


FIGURA 5. Crisol cerámico calentado por reverbero

Una tercera ventaja era que, aun siendo su dimensión superficial útil reducida, podía levantarse la cubierta bajo la cual se encontraba el quemador y galvanizar piezas de dimensiones mayores. Asimismo, se pueden utilizar

calentadores de inmersión bien eléctricos o calentados por gas. Por último, con estos crisoles se puede trabajar a temperatura correspondiente al intervalo parabólico superior, como comentaremos a continuación.

Intervalo de temperatura elevada

Al incrementar la temperatura del zinc, aproximadamente sobre 470-480 C, la estructura del recubrimiento que se forma, teniendo en cuenta el diagrama de equilibrio, varía. El resultado es que no se forma una capa compacta que impide el contacto del zinc con el acero y se produce una disolución directa de este por aquel siguiendo un ataque lineal del tipo $y = b \cdot t$, siendo y el espesor, b una constante y t el tiempo de inmersión. En estas condiciones el consumo de zinc sería muy elevado y, además, se produciría la rápida perforación de la cuba.

Sin embargo, si seguimos subiendo la temperatura, cuando llegamos a los 530 C, se produce una nueva modificación de la estructura del recubrimiento que se forma y vuelve a tener un ataque de tipo parabólico $y = a' t^{1/2}$ aunque la constante a' sea mayor, lo que indica que es mayor la tasa de ataque que si la galvanización ocurre en el intervalo de temperatura inferior.

Al ser mayor la temperatura la velocidad de procesamiento, que depende de la rapidez de calentamiento de las piezas, es mayor y el tiempo de contacto puede ser menor por la mayor constante de la ecuación parabólica. En paralelo tiene lugar también un mayor consumo energético y una mayor producción de matas.

Como ocurre siempre que hay ventajas e inconvenientes existen unas condiciones óptimas dependiendo de las características de la instalación y del tipo de material que se vaya a galvanizar. Por esta razón coexisten en el mercado galvanizadores que trabajan en un intervalo de temperaturas o en el otro.

Naturalmente, en este caso los crisoles solo pueden ser cerámicos porque para alcanzar el intervalo superior de temperatura de trabajo habría que pasar por el intervalo de ataque lineal, 480-530 C, en el que se produciría la

perforación del crisol. Y aunque así no ocurriera, el mayor ataque del acero del crisol se traduciría en un incremento de la producción de escorias y en una reducción de la vida en servicio. En conclusión, el trabajo en el intervalo superior de temperatura exige una cuba cerámica.

Manipulación de los materiales

Cuando los materiales son de dimensiones suficientemente grandes se pueden colgar directamente de un bastidor o, en algunos casos, angulares, tubos, bandas de carretera, se diseñan bastidores especiales que se llenan con los productos con el fin de conseguir unas inmersiones con el máximo de carga posible, que depende de las condiciones de diseño del crisol.

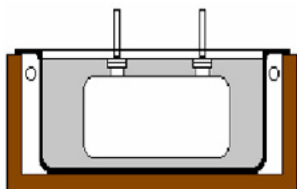


FIGURA 6. Materiales mayores al crisol

Algunas veces hay materiales cuya longitud es mayor que la del crisol (figura 6). No obstante se pueden galvanizar recurriendo al procedimiento denominado de “doble inmersión”. Consiste en galvanizar un extremo de la pieza dejando el que no cabe en el crisol fuera; luego de galvanizada se invierte la posición y se galvaniza el otro extremo. Naturalmente en la zona central, que ha sufrido dos inmersiones el espesor del recubrimiento será mayor.

Otras veces, por ejemplo en el caso de recipientes cilíndricos, se puede galvanizar, la parte central aunque su diámetro sea superior a la profundidad de la cuba.

Para conseguirlo se recurre a algún dispositivo que permita girar las piezas en el crisol mientras se están galvanizando. Luego se galvanizan las dos cabezas, mediante un esquema similar y, finalmente se suelda el conjunto.

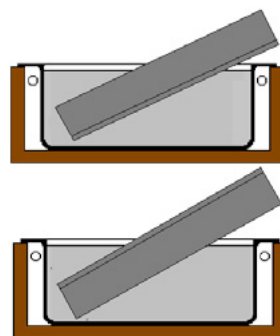


FIGURA 7. Galvanización por doble inmersión

En el caso de algunos materiales huecos, como depósitos o radiadores, etc., se quiere galvanizarlos solo por el exterior y no por el interior.

En ese caso es necesario impedir el acceso al interior para lo cual es necesario cerrar esas bocas pero nunca dejando un cuerpo hueco cerrado sino con comunicación con el exterior para que haya ventilación.

El objetivo es que los restos de humedad que pueda haber en su interior se puedan vaporizar y salir por esas chimeneas de ventilación. De lo contrario, si fuera estanco, se produciría un incremento de presión que causaría la explosión del depósito cuando estuviera sumergido, lo que significa salpicar las toneladas de zinc situadas sobre él, vaciando gran parte del crisol de zinc. Téngase en cuenta que al vaporizarse a 450 C cada 18 g de agua aumentan su volumen casi 3.000 veces lo que equivaldría al incremento correspondiente de presión si fuera estanco.

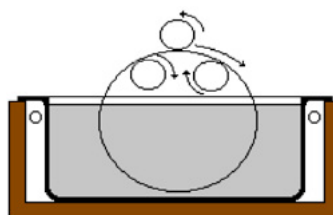


FIGURA 8. Galvanización de cuerpos huecos

Además, hay que tener en cuenta que el efecto de flotabilidad debido al principio de Arquímedes es muy grande, por lo que es necesario colocar unas cargas sobre el útil en el que está la pieza para compensar este efecto.

Cuando se quiere galvanizar por el interior y el exterior, por ejemplo en escaleras tubulares se deben hacer algunas perforaciones que permitan un rápido ingreso del zinc durante la inmersión y su vaciado en la extracción, para evitar sobreespesores. En el caso de esquinas, como en angulares que disponen de cartelas, etc., es necesario realizar algunas perforaciones o modificar los diseños para impedir que haya zonas de acumulación de zinc en el momento de la extracción.

Materiales centrifugados

Un caso particular de galvanización en discontinuo lo constituyen los materiales galvanizados por centrifugación cuya característica fundamental es que son piezas de pequeñas dimensiones, arandelas, clavos, tuercas, tornillos, etc. Esta pequeña dimensión no permite su colocación en soportes por lo que se recurre a galvanizarlas colocadas en el interior de una cesta perforada.

Después de la preparación superficial, la cesta cargada se introduce en la cuba mientras gira a pequeña velocidad, algunas rpm, para conseguir que el material se pueda mojar por todas las partes. Finalizado el tiempo de galvanización la cesta asciende y se coloca dentro de una centrífuga que se tapa y se hace girar a no menos de 600 rpm. De este modo el zinc fundido que estaba entre las piezas y que, de solidificar haría imposible su separación, sale despedido y las piezas quedan libres de zinc fundido.

No obstante, la temperatura de las piezas es suficientemente elevada como para que si se enfrían estando en contacto se queden “pegadas” por difusión. Para evitarlo, se vuelca la cesta de la centrífuga en un baño de agua con lo que la temperatura desciende a menos de 100 °C evitando el problema.

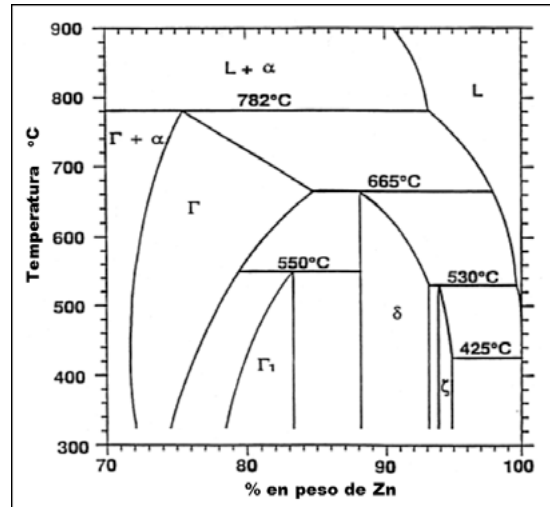
METALURGIA DEL RECUBRIMIENTO

La formación de la capa de difusión

La reacción de difusión entre el acero y el zinc se explica en función de las fases de equilibrio Fe-Zn que se identifican por las letras griegas, (figura 9). El gran intervalo de concentraciones de las capas Γ y Γ_1 indica que la tasa de difusión es muy elevada por lo que el espesor resulta muy delgado, tanto que algunas veces no llega a revelarse la existencia de dos capas y solo se habla de la capa Γ . Es una capa muy adherente. El intervalo menor de la capa δ_1 indica una menor tasa de difusión. La capa tiene dos morfologías distintas: empalizada (p de palissade en alemán) y compacta (k de compact en alemán) visibles al microscopio.

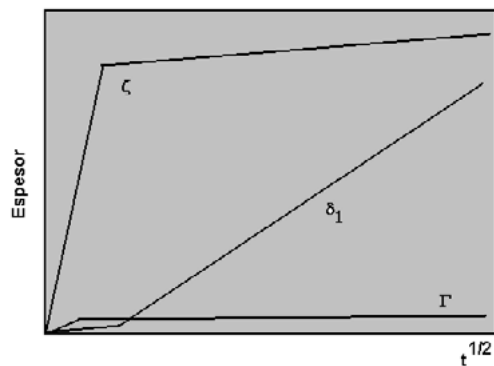
Lo más característico de esta capa es su buena adherencia y que, al ser de un cierto espesor, constituye el elemento controlante del espesor del recubrimiento, ya que constituye un gran freno al encuentro de los átomos de zinc, que llegan a la parte externa del recubrimiento con los del hierro que, después de haber atravesado la(s) capa(s) Γ , tienen que difundir en la capa δ_1 y δ_2 respectivamente hasta encontrarse.

FIGURA 9. Diagrama Fe-Zn (esquina rica en Zn)



La siguiente capa ζ (delta) está formada por cristales de Fe-Zn que precipitan el Fe que logra atravesar toda la capa ya formada de intermetálicos al encontrarse con el Zinc del baño. Son unos cristales monoclinicos, asimétricos, con su eje mayor normal al plano de crecimiento. En consecuencia, crecen mucho antes de llegar a formar una capa continua. De hecho, entre los intervalos de estos cristales sigue existiendo zinc que va precipitando el Fe en los intersticios que quedan entre los primeros cristales columnares formados.

FIGURA 10. Tasa de crecimiento de las capas



La tasa de crecimiento de las capas es diferente, tal y como se indica en la figura 10. Este es el esquema normal de crecimiento de los aceros convencionales, es decir, de aquellos que, por no tener ciertas composiciones de zinc, no son reactivos. Como se puede ver, la etapa controlante del crecimiento al cabo de pocos minutos, depende de la formación de una capa ζ , que es la que impide el contacto de la capa δ_1 con el zinc fundido.

En la figura 11, se ve un aspecto del corte transversal habitual de un acero galvanizado en el que se identifican las capas δ_{1p} y δ_{1k} y, la capa ζ y, sobre todas la capa η . Esta es el zinc que queda en el material al escurrir cuando se extrae del baño. Las capas Γ , muy delgadas, no se ven.

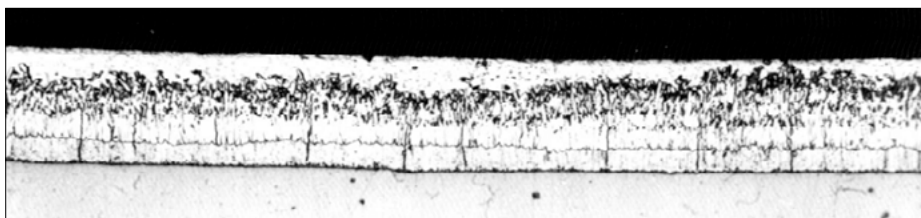


FIGURA 11. Corte de un recubrimiento galvanizado

Como la densidad de estos cristales de la capa son algo superiores a los del zinc se pueden caer del recubrimiento por la mera agitación del movimiento de la pieza en el baño de zinc; el resultado es que una cierta cantidad cae al fondo del crisol donde se acumula. También se forma este depósito de cristales procedente de la lenta disolución de la pared del crisol.

Estos cristales se deben eliminar periódicamente para evitar que su presencia en suspensión en el baño permita que se adhieran al recubrimiento. En tal caso darían lugar a un defecto superficial denominado “granitos”, que es indeseable por la rugosidad que produce. Aunque esta rugosidad es compatible con la mayor parte de las aplicaciones, salvo que exista una elevada exigencia dimensional, su presencia indica un menor cuidado del control del baño y, si es muy generalizado en la superficie del material permite su rechazo por falta de calidad.

Estos residuos depositados en el fondo del crisol se llaman matas, en castellano, aunque también se les suele llamar escorias, del inglés *dross*, lo cual es algo confuso porque la palabra escoria, que en inglés es *slag*, identifica como escorias a los productos inorgánicos que sobrenadan los baños metálicos como consecuencia de los distintos tratamientos de afino. A estos residuos también se les llama zinc duro, del alemán, *hartzink*, que, sin duda, es una denominación descriptiva, porque siendo casi todo zinc, 95-97 %, son mucho más duros, como corresponde a un intermetálico.

A partir de estas matas se puede recuperar el zinc por tratamientos de destilación, lo que produce un zinc denominado de segunda fusión, o se puede destilar en atmósfera de oxígeno para producir óxido de zinc de alta calidad. Al extraer la pieza del baño de zinc fundido queda mojada por el propio zinc fundido que, aunque va escurriendo por gravedad sobre su superficie, acaba enfriándose y solidificándose sobre la superficie de la pieza. Esta es la denominada capa eta, que es zinc con la composición que tiene el baño, es decir, saturado en hierro y con algunos contenidos de otras adiciones menores.

En todos los casos estará presente aluminio, que se suele añadir en una proporción que puede oscilar entre el 0,01 y el 0,03 % para que forme una película de Al_2O_3 que disminuye la oxidación superficial del zinc, porque es muy compacta e impide que el oxígeno del aire lo oxide. Esta proporción es así de baja para que pueda ser eliminada por las sales que llegan cristalizadas sobre la superficie de la pieza cuando se sumerge en el baño.

Cuando el contenido en Al es mayor, superior a 0,05-0,07 %, la película de alúmina es suficientemente tenaz y ya no se disuelve en las sales al fundirse, con lo que se queda pegada a la superficie de la pieza. En estas condiciones esa zona no entra en contacto con el zinc y no se forma la capa galvanizada. Al extraer la pieza esa zona sin recubrir se pone de manifiesto por ser negra, es una zona que no brilla, y fácilmente identificable. La existencia de este defecto superficial, denominado, naturalmente “manchas negras” o “falta de toma”, es motivo de rechazo.

Cuando ocurre solo en una pequeñísima proporción, de acuerdo con la normativa vigente se puede aceptar su corrección mediante un repasado superficial y pintado con pintura rica en zinc o por metalizado. Si se utiliza pintura con aluminio se nota inicialmente menor a la vista, porque esta es más brillante que la pintura rica en zinc; sin embargo, con el paso del tiempo el zinc brillante del galvanizado reciente acaba adquiriendo el mismo tono mate de la pintura de zinc, mientras que la zona “repasada” mantiene su brillo.

Un aleante que se solía encontrar en el recubrimiento era el plomo, que aumentaba la masa del recubrimiento determinada por diferencia de peso, al ser más denso y que se utilizaba para facilitar la separación de las matas. Como dijimos, estas son más densas que el zinc y se van al fondo del crisol donde, si se había añadido suficiente cantidad de plomo, este formaba una segunda fase de plomo rica en zinc, pero inmiscible con el zinc —su solubilidad es solo del 1,2 %— en el que flotaban las matas que eran más fáciles de extraer.

En la actualidad la preocupación, en algunos casos desmesurada, sobre los riesgos a la salud que tiene el empleo de ciertos metales, el plomo entre ellos, se ha resuelto no estableciendo normas para su empleo con seguridad sino prohibiendo su uso. Ciertamente así se evita todo riesgo, pero el precio que se paga por un riesgo que era mínimo, hasta el punto de ser despreciable en muchos casos, es elevadísimo. Y existiendo tantas necesidades para tantos miles de millones de personas quizá no sea la solución más correcta. Creemos que la anterior limitación, prohibición de su uso en conducciones de agua galvanizadas, era una decisión mucho más adecuada.

El caso de los aceros reactivos, que comentaremos luego, ha conducido a que se haya buscado una solución a este problema mediante determinadas adiciones de aleantes al zinc tales como antimonio, bismuto, níquel, etc.

La influencia de distintos aleantes fue estudiada sistemáticamente por Sebisty, lo cual constituyó el primer paso para el desarrollo posterior de diversas aleaciones para resolver el problema de esta reactividad, denominada anormal, por no haberse identificado hasta la aparición de la colada continua calmada con silicio.

En la actualidad la aleación Technigalva, a base de Zn-Níquel, entre otros aleantes, es la más utilizada. No obstante muchos galvanizadores siguen utilizando el zinc no aleado, salvo las pequeñas y tradicionales adiciones citadas de aluminio.

Además de estos aditivos hay determinadas composiciones de baños que han adquirido cierto predicamento industrial y que tienen una cierta variedad en su composición, más variable en el caso del acero galvanizado en continuo que es el que permite unas adiciones de aluminio más elevadas porque al haber una atmósfera reductora sobre su superficie, no se produce el inconveniente de la formación de una capa tenaz de Al_2O_3 que impediría la galvanización. Los puristas señalan que la aleación con un 55 % de aluminio no debería considerarse un material galvanizado sino aluminizado, porque la mayoría de su composición no es zinc, sino aluminio.

Los aceros reactivos

Es evidente que la composición de los reactivos condiciona su comportamiento. Por ello no nos puede extrañar que distintos aceros, aunque su común característica sea la de que su mayor parte es hierro, tengan distinto comportamiento al reaccionar con el zinc. Tampoco puede extrañarnos, muy al contrario, hacemos uso de esa característica, que la adición de algunos elementos al baño de zinc modifica, igualmente, la formación de la capa de galvanizado.

A finales de la primera mitad del siglo pasado se observó que algunos aceros tenían un comportamiento muy reactivo; es decir, en lugar de tener un crecimiento del espesor de la capa en función del tiempo, de naturaleza parabólica, como corresponde que ocurra en procesos de difusión, se observó que el crecimiento era, prácticamente, lineal.

El resultado era que el espesor de la capa era mucho mayor a igualdad de tiempo de inmersión, como se ve en la figura 12. Sandelin fue el primero que identificó al causante de este comportamiento, el contenido de silicio en el zinc, que, según luego se vería, tenía un comportamiento no lineal, con un pico máximo en torno al 0,08-0,11 % y luego a partir del 0,23 %, aunque menos acusado.

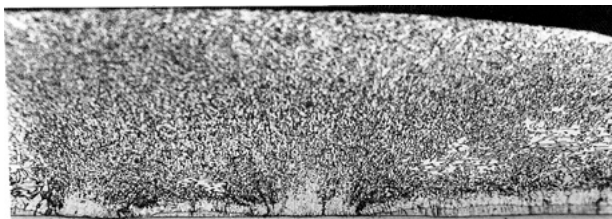


FIGURA 12. Corte de un recubrimiento reactivo

En el tercer cuarto del siglo pasado D. Horstmann, del Max Planck Institut de Düsseldorf, fue el más sistemático estudioso de la influencia de la composición de distintos elementos en la reactividad del acero en contacto con el zinc. Haarmann observó que la oxidación superficial del silicio producía la eliminación de la influencia del silicio.

La reactividad del acero, con una estructura donde no existían capas z , facilitaba la disolución de la capa δ_1 , con lo que no se frenaba la difusión ya que el zinc estaba en directo contacto con dicha capa y todo el hierro que difundía a su través precipitaba de forma globular no llegando a formar ninguna capa de difusión que la frenara y produjera un crecimiento parabólico de la capa.

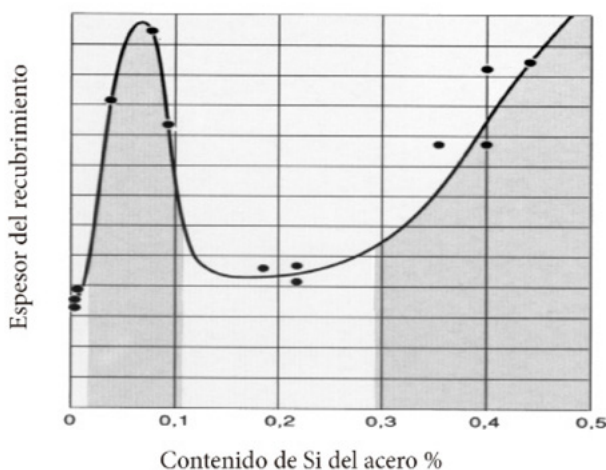


FIGURA 13. Diagrama de reactividad de Sandelin

El problema adquirió súbitamente importancia mundial y se celebraron dos congresos específicos, Lieja (Bélgica) y San Luis (EUA) donde se presentaron

aportaciones fundamentales para dilucidar este problema que siguió tratándose en los congresos periódicos de EGGA y en las revistas científicas de todo el mundo.

Así, se estudió la influencia del acabado superficial, del tratamiento por granallado para introducir tensiones superficiales, de la oxidación superficial de acero para oxidar el Si a SiO₂, etc.

Vázquez comprobó que los tratamientos térmicos de austenización eliminaban este comportamiento anormal, lo que fue una solución aplicada en algunos casos concretos. Por otra parte, observó que realizando galvanizaciones prolongadas las capas inicialmente gruesas acaban convirtiéndose en capas con la estructura convencional.

De ello dedujo que la distribución del silicio se concentraba aleatoriamente en distintas zonas del acero de tal forma que cuando una capa crecía ordenadamente en una zona de la superficie por su menor contenido en silicio, luego seguía ordenadamente controlada la difusión por la capa formada.

De este modo, la galvanización prolongada permite que, estadísticamente, toda la superficie llegue en algún momento a tener un bajo contenido en silicio, con lo que se recupera la capa ordenada. No obstante, esta identificación del mecanismo no resultaba aplicable en la práctica.

Pelerin, en el último cuarto del siglo, hizo también un estudio sistemático identificando la influencia del fósforo en combinación con el silicio que son los dos principales modificadores de esta reactividad representada. ILZRO, por su parte, financió numerosas investigaciones en un intento de conocer todos los parámetros que afectan a este comportamiento anormal.

El fruto de todos estos y muchos otros trabajos se recogen, en sus aspectos prácticos, en las normas vigentes que identifican tres intervalos de reactividad de los aceros en función del índice de reactividad que da la fórmula $I. R. = \% Si + 2,5 \% P$. El intervalo central, más reactivo, denominado de Sandelin, corresponde a valores del IR ; el intervalo inferior, denominado

hipo-Sandelin corresponde a los aceros no reactivos y el superior, denominado hiper-Sandelin, a los de reactividad intermedias. Los aceros “galvanizables” son los hipo-Sandelin.

En estos momentos la globalización del mercado del acero y la falta de seriedad con que muchos suministradores garantizan las composiciones de los aceros que suministran permite que sigan llegando a los talleres de galvanización aceros —certificadamente no reactivos— pero cuyos contenidos en Si y P los hacen caer en el campo Sandelin.

La responsabilidad del acero suministrado es íntegra del cliente del galvanizador, pero el conflicto ya está servido y no es infrecuente, al menos en España, que acabe en los tribunales por los inmensos perjuicios producidos, mayor consumo de zinc, necesidad de volver a galvanizar el material, incumplimiento de plazos de entrega, etc.

La ventaja que ofrece la amplitud del mercado tiene el riesgo de que desconozcamos la “seriedad” de nuestro suministrador, probablemente situado en nuestras antípodas. Su coste es solicitar una garantía de calidad distinta de la expedida por el propio suministrador. Es una experiencia desagradable recibir un certificado de garantía del suministrador indicando una composición del acero que no tiene nada que ver con la composición del acero suministrado. En estas condiciones el ligero ahorro en el precio del acero acaba multiplicando por mucho su coste por todos los perjuicios que ello ocasiona. La solución es que el certificado lo expida algún organismo certificado internacionalmente tomando muestras en el material suministrado.

GALVANIZADO EN CONTINUO

Dos son los materiales susceptibles de la galvanización en continuo, los alambres y las bandas. Sin embargo, los procesos de galvanización son distintos en ambos casos.

Galvanización de alambres

En este caso el sistema de preparación superficial y de galvanización es prácticamente el mismo que se ha descrito para los materiales en discontinuo. La diferencia básica es que la alimentación se hace en continuo en la etapa de galvanización propiamente dicha y que el tiempo de inmersión depende de la velocidad de circulación, que será la máxima que no produzca vibración, y de la longitud del alambre que permanece sumergida, lo que depende de las dimensiones de la cuba.

Una característica muy crítica de los alambres, que en general tienen un espesor inferior al de piezas de mayor masa, es la uniformidad del recubrimiento, ya que la corrosión puntual produce su rotura. Para mejorar al máximo esta uniformidad se suelen utilizar dos sistemas distintos.

El primero consiste en un escurrido mecánico (figura 14). El alambre, inmediatamente de salir del baño se hace pasar por un “peine” consistente en una pieza con orificios troncocónicos por los que circula el alambre. En su interior se hace un nudo con una cuerda resistente al zinc, antes se utilizaba amianto, de tal modo que el zinc fundido se escurre mecánicamente logrando una uniformidad circunferencial. Esto también se puede conseguir haciendo pasar el alambre entre dos piezas, inicialmente de tela de amianto, en la actualidad de alúmina apretadas entre sí que producen el mismo efecto.

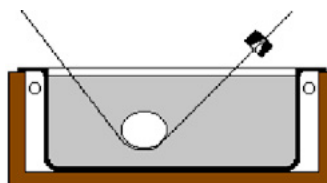


FIGURA 14. Galvanización con extracción inclinada

Otro procedimiento consiste en extraer el alambre verticalmente colocando en la superficie del baño un montón de carbón de turba que actúa produciendo un escurrido circunferencial.

Se ha diseñado un sistema con un mero interés académico consistente en un horno dotado de un orificio en su base por donde pasa el alambre de modo que el efecto ascendente impide que el zinc pueda salir por el hueco entre el alambre mismo y el orificio.

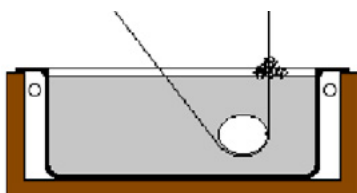


FIGURA 15. Galvanización con extracción vertical

Existen dos gamas de alambres con distintos espesores de recubrimiento según el contenido en carbono del acero lo que les da más o menos resistencia mecánica. Esta se puede mejorar mediante una deformación en frío del alambre galvanizado, con lo que tenemos el alambre trefilado después de galvanizado. El resultado es una gama amplísima de productos que permiten un sinnúmero de aplicaciones, como simples alambres, mallas, cables, etc., en muy diversos diseños.

Las dos características más críticas de los alambres, además de su masa de recubrimiento, son la de la uniformidad del recubrimiento y la de la adherencia. Para determinar la uniformidad se utiliza el denominado ensayo de Perece, basado en el anterior de Pettenkofer, de finales del siglo XIX. Consiste en identificar cuántas inmersiones soporta el alambre en una disolución saturada de sulfato de cobre antes de que se produzca el depósito de cobre el acero desnudo. Para determinar la adherencia se enrolla el alambre sobre un mandril cuyo diámetro es múltiplo del diámetro del alambre. Se realizan ocho vueltas contiguas con una velocidad lenta de enrollado. No se debe de producir ningún descascarillamiento del recubrimiento.

Galvanización de bandas

Inicialmente no se galvanizaban las bandas en continuo sino que se galvanizaban chapas en discontinuo. Con los trenes Sendzimir empezó también el galvanizado en continuo de bandas que inicialmente se galvanizaban siguiendo el proceso Cook-Norteman, en la actualidad en desuso, en el que la preparación superficial era similar a la de la galvanización convencional. La diferencia consistía, exclusivamente, en que la banda entraba en continuo en una cuba de zinc y se extraía verticalmente para conseguir así, como en el caso de los alambres, la máxima uniformidad de espesor por ambas caras.

En la actualidad la preparación superficial es completamente diferente. Existen variaciones sobre el mismo tema, que pueden incluir también la realización de tratamientos térmicos del acero. Básicamente incluye un desengrase electrolítico alcalino al que le sigue su paso por un horno cuya primera parte es oxidante a una temperatura creciente. Los restos orgánicos se convierten en CO_2 y H_2O .

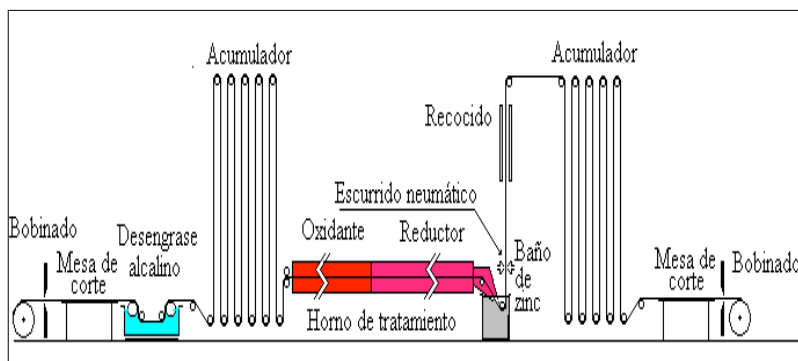


FIGURA 16. Esquema de bandas galvanizadas en continuo

En la segunda parte del horno la banda entra en una zona reductora. Inicialmente se empleaba NH_3 craqueado, lo que significaba un 75% de H_2 . En la actualidad se trabaja con atmósferas sintéticas donde el contenido en H_2 es del orden del 5%. Entonces ocurre la reducción del óxido formado en la primera parte con lo que la superficie queda en una condición muy activa y a una temperatura muy elevada. En algunos casos se aprovecha este tránsito en el horno para llevar a cabo el tratamiento térmico simultáneo del material que luego se enfría rápidamente al entrar en el baño de zinc fundido.

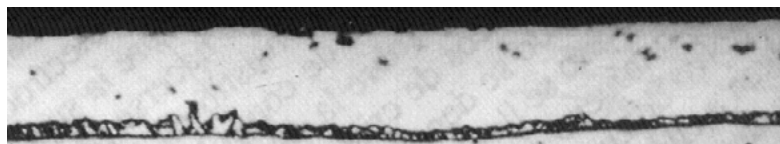


FIGURA 17. Corte transversal de un recubrimiento en continuo

Contrariamente a lo que ocurre en los baños convencionales, en este caso es la banda que llega a una temperatura superior a la del baño, la que aporta parte del calor al mismo gracias a la elevada transferencia que significa la

relación superficie/masa tan elevada que tienen las bandas que se galvanizan que raramente alcanzan los 4 mm.

La banda entra bajo la superficie de zinc a través de un conducto denominado “cuello de cisne” de modo que siempre esté en una atmósfera reductora. En estas condiciones tiene lugar una reacción de difusión del acero con el zinc mínima, disminuida al máximo por la adición de aluminio y por la brevedad del tiempo de contacto. Las velocidades de procesado de la banda son del orden de hasta 200 m/min y la longitud sumergida es del orden de 2 m, aunque varía de un diseño a otro.

En estas condiciones lo característico de este recubrimiento es que no haya capas aleadas y solo la capa externa de zinc puro. De este modo se consigue que el material tenga la máxima aptitud a la deformación, doblado, estampado, etc., que no hubiera sido posible en el caso de un recubrimiento convencional con capas aleadas.

Acabados superficiales

Al salir del baño, la banda empieza a enfriarse muy rápidamente porque su relación superficie masa es muy elevada. La película de zinc todavía líquida empieza a cristalizar el zinc dando lugar a la formación de grandes cristales denominados “estrellado” o “floreado” por el aspecto visual que presenta y que se puede ver en los conductos de aire acondicionado y en tantas otras aplicaciones de las bandas galvanizadas.

Siendo este el acabado, digamos, “natural”, se puede conseguir que el tamaño de los cristales sea menor, en cuyo caso se habla de un acabado de “floreado mínimo” o, incluso, que no lleguen a formarse los cristales, en cuyo caso se habla del acabado de “floreado matado”. El procedimiento para conseguirlo consiste en fomentar la aparición de más núcleos de cristalización con lo que los cristales serán más pequeños o en fomentar tantísimos que, prácticamente, los cristales no sean visibles. Otro procedimiento consiste en una deformación superficial en frío del acabado “natural”.

Esta inducción de los núcleos de cristalización se puede conseguir pulverizando vapor sobre la superficie de la banda, con lo que se provoca un súbito enfriamiento o haciendo pasar la banda por una zona en la que existe en suspensión polvo de zinc, procedimiento Heurtey, que al entrar en contacto con la banda, provoca el mismo efecto de enfriamiento local. Se trata, pues, de distintas soluciones patentables para conseguir el mismo efecto que permita a las empresas competir independientemente en el mercado.

El interés de este acabado, además de por razones estéticas, es porque la uniformidad de la superficie es mayor si el tamaño de los cristales es menor y, de ese modo, cuando se suelda por puntos o por roldana, el apoyo del electrodo sobre la superficie es más correcto y uniforme con lo que la distribución de la corriente y, en consecuencia, el calentamiento del electrodo es más uniforme. De no ser así, la calidad del punto es geoméricamente más imperfecta y el desgaste del electrodo ocurre de modo asimétrico, con lo que la vida en servicio del electrodo disminuye lo que significa un coste adicional por el coste mismo del electrodo y el tiempo que se pierde en las paradas más frecuentes de la producción para su sustitución.

En otros casos, se prefiere que el recubrimiento en vez de ser de zinc puro esté formado por capas aleadas. La razón de ello es que, además de evitar el problema del floreado superficial, los intermetálicos tienen un punto de fusión más alto y, por lo tanto, la asimetría de temperatura respecto a la de fusión del acero base es menor en el caso de soldadura. Otra razón es la de que, siendo el zinc muy blando, se producen efectos de formación de polvo y de desgaste de los útiles en las operaciones de embutición y de embutición profunda que acortan su vida en servicio y aumentan el riesgo de defectos.

La ventaja que significa la fabricación de bandas galvanizadas en continuo se mantiene si, inmediatamente de salir la banda del baño y ya solidificado el zinc, se somete a un recocido con el que se logra fomentar la difusión Fe-Zn, ya en fase sólida de modo controlado hasta que se consuma todo el zinc del recubrimiento. De este modo se puede conseguir una composición del intermetálico todo el material que, al ser adecuadamente controlada permite unas deformaciones suficientes del material que permitan, asimismo,

evitar los problemas indicados porque ahora la superficie está formada por un intermetálico más duro.

Este tratamiento, que se denomina galvano recocido (*galvannealing*), da nombre también al acabado que es mucho menos brillante y más mate de lo que era la banda original. Además de este interés en el caso de deformación de la banda y de soldadura por puntos, este acabado resulta también atractivo cuando se pretende recubrir el material con pintura, se haga este recubrimiento en discontinuo o bien en continuo como una operación adicional a la de galvanización.

Este tipo de materiales, denominado banda galvanizada prepintada, tiene una amplísima aplicación en arquitectura, techumbres y paramentos de naves industriales, viviendas, estaciones de servicio, etc., por la gran variabilidad de colores y acabados que permite; por los distintos tipos de polímeros que se adaptan a diversos ambientes industriales, y porque de este modo se incrementa notablemente la vida en servicio del producto final que, de modo genérico se denomina duplex (galvanizado + pintado).

Recubrimientos diferenciales

Para conseguir una uniformidad de la capa la banda, recién extraída, se hacía pasar entre dos rodillos que, según la presión que ejercían sobre ella y la distancia mayor o menor del nivel libre del baño permitían obtener distintos espesores del recubrimiento. En cualquier caso había una cierta distribución de espesores en el sentido transversal por lo que la determinación del espesor de la banda se hacía, y se sigue haciendo, determinando el valor medio obtenido sobre tres probetas tomadas del centro y de los dos laterales.

El sistema de escurrido mecánico se substituyó por uno de escurrido con gas con dos toberas en ambos lados de la banda que soplaba el zinc hacia abajo. Las características de la tobera, su proximidad a la banda, ángulo de ataque, presión, etc., permitieron controlar mucho mejor el espesor de la banda, incluso todo a lo ancho. Además, al colocar las toberas a distinta altura por

cada lado, se pudieron conseguir recubrimientos diferenciales, es decir, con espesores de zinc distintos en un lado y otro.

Esta opción fue muy interesante sobre todo en ciertas aplicaciones como los paneles sándwich (dos paneles galvanizados con una espuma entre ellos utilizados como aislantes industriales) que en la parte interior no sufren ningún ataque por corrosión. Un caso extremo de este recubrimiento diferencial lo constituye el de las bandas galvanizadas por una sola cara.

Para conseguir este tipo de galvanizado se partió inicialmente de una banda diferencial, donde una cara tuviera lo mínimo que se podía conseguir y se eliminó por procedimientos mecánicos, mediante una grata o piedra o químicos, por ejemplo, disolviendo el zinc de un lado y repositándolo electro-líticamente en el otro lado.

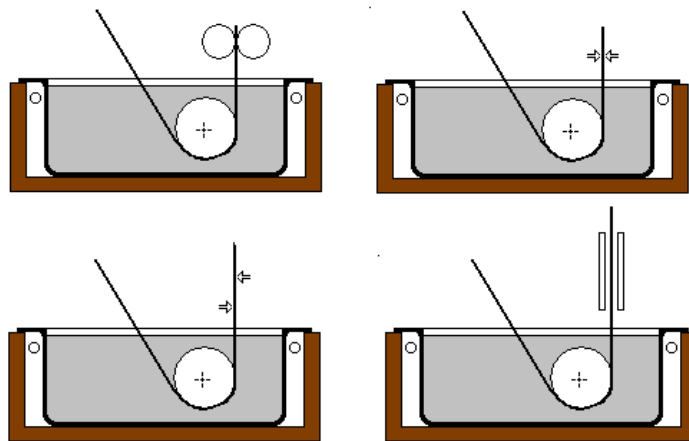


FIGURA 18. Ecurrido con rodillos con gas, diferencial con gas y galvano recocido

Luego se desarrolló un sistema en el que el rodillo inicialmente situado debajo del nivel de zinc estaba situado solo parcialmente debajo de modo que la cara de la banda en contacto con el rodillo nunca llegaba a estar en contacto con el zinc y por tanto no se recubría.

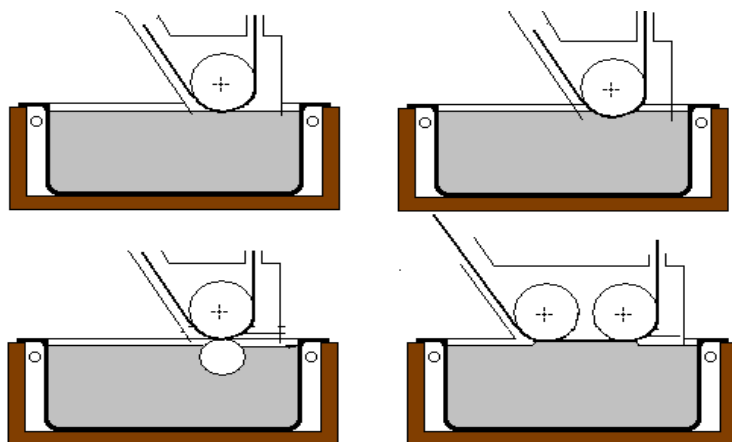


FIGURA 19. Bandas galvanizadas por una sola cara

En otro diseño el rodillo por el que pasaba la banda estaba completamente fuera del baño y había un rodillo auxiliar que, como en los sistemas de pintura arrastraba el zinc del baño y “mojaba” el lado de la banda que se quería recubrir. En otros diseños se hacía pasar la banda por una especie de surtidor de zinc entrando así en contacto con él, o se conseguía ese contacto mediante la proximidad por efecto de la tensión superficial o bombeando el zinc de forma que mojara el acero al pasar horizontal entre dos rodillos. Se trata, pues de un alarde de imaginación por el que cada empresa desarrollaba su propia patente para seguir en el mercado.

Aceros galvanizados duplex

Reciben esta denominación los aceros galvanizados por inmersión en caliente que, adicionalmente, reciben una capa de pintura para aumentar su vida en servicio y, en no pocos casos, por razones estéticas o de identificación o balizamiento de estructuras de torres o chimeneas o estructuras elevadas. La ventaja que tiene este uso combinado de galvanización por inmersión en caliente respecto de un uso singular, aunque con mayor espesor de uno solo de los recubrimientos es el beneficio que se deriva del efecto sinérgico de sus específicas características.

El aumento del espesor de la pintura tiene un límite práctico que no puede sobrepasarse sin que se produzca una pérdida de calidad del recubrimiento. Por ello, la existencia de una protección interior, la del galvanizado, permite aumentar la vida en servicio del producto.

Por otra parte, la pintura no deja de ser un sistema permeable en mayor o menor medida, depende del grado de reticulación, se trata de un material muy heterogéneo respecto al metal base y, como consecuencia del calentamiento y enfriamiento diurno acaba, casi siempre, presentando un cuarteamiento.

En estas condiciones si el metal base bajo la pintura es el acero, el óxido que se produce tiene el inconveniente de un incremento de volumen respecto del metal del que procede con lo que contribuye a abarquillar la pintura y, en consecuencia, a acelerar su deterioro.

Por el contrario, si la pintura está sobre el acero galvanizado, el zinc genera unas capas de corrosión poco voluminosas que, además, contribuyen a colmatar las perforaciones o grietas que se puedan producir en la pintura con lo que aumenta notablemente la vida en servicio del sistema duplex. Se estima que este incremento es del orden del 30 % más de la suma de ambas protecciones independientes.

Por su parte, el galvanizado también tiene un tope máximo de espesor dado que el crecimiento es parabólico y, por tanto, para obtener espesores muy superiores se necesitarían tiempos elevadísimos de inmersión que harían poco rentable el sistema. En estas condiciones, la combinación del espesor de recubrimiento galvanizado obtenido con tiempos de inmersión relativamente breves se complementa en un óptimo económico con el empleo de la pintura adicional.

La pintura se puede aplicar mediante cualquiera de los sistemas habituales, pero debe de tenerse en cuenta que el zinc es una base distinta del acero, por lo que exige un pretratamiento especial si se quiere que la adherencia sea la adecuada.

VIDA EN SERVICIO DE ACEROS GALVANIZADOS

La primera característica que hay que tener en cuenta respecto a la vida en servicio de los recubrimientos galvanizados es que el zinc es un metal anfótero y, por tanto, es soluble en medios ácidos y alcalinos. Su ámbito de estabilidad viene dado en términos prácticos de pH desde 6,5 hasta 12,5 y a él debe de circunscribirse su uso.

Adicionalmente, debe de tenerse en cuenta que así como el zinc es anódico respecto al acero y, por tanto, un pequeño fallo que deje este al desnudo permitirá seguir protegiéndolo. El zinc del recubrimiento contiguo a la zona deteriorada donde se forma una pila acero –zinc-electrolito– acero se corroerá preferentemente, pues es el ánodo, protegiendo al acero que es el cátodo.

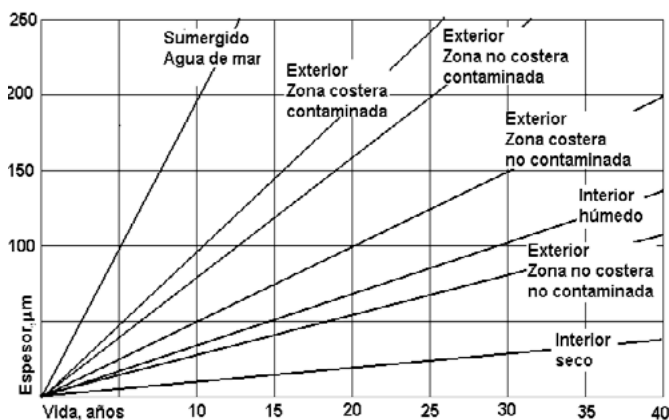


FIGURA 20. Vida en servicio del galvanizado

La norma BS 5493 establece una clasificación atendiendo a la situación costera o no y al grado de contaminación o humedad ambiental que, como cualquier otra clasificación, da una ligera idea sobre la vida en servicio que pueden tener los recubrimientos galvanizados.

Esta información hay que considerarla con mucho cuidado: en primer lugar porque se refiere a un grado de corrosión del 5-10 % de la superficie, lo cual quiere decir que la vida en servicio real será mucho mayor; en segundo lugar porque la misma imprecisión de la definición no permite más que un cierto orden de magnitud.

Corrosión en medios acuosos

No obstante, debe tenerse en cuenta que alrededor de los 60°C se puede producir una inversión de potencial y entonces será el acero el que se corroa con preferencia al zinc del recubrimiento hasta la perforación de la conducción. Esta es la razón por la que no se recomienda el empleo de tubería galvanizada con el agua caliente si no se garantiza que la temperatura del agua no va a sobrepasar los 60°C.

En el caso de las tuberías es importante evitar, por principio, la combinación de materiales que tengan potenciales de corrosión muy diferentes porque podremos estar generando una pila de corrosión. Ese es el caso de combinación de cobre, catódico, con zinc, anódico. Sin embargo, esta combinación está permitida solo en un caso: cuando la tubería de cobre se encuentra aguas debajo de la conducción, existe algún tipo de válvula de no retorno y, allí donde tiene el contacto cobre-zinc, se intercala un manguito aislante que impida dicho contacto.

Por el contrario, si la tubería de cobre se sitúa aguas arriba de la de acero galvanizado, la colocación del manguito aislante —en el argot del fontanero se llama manguito “antielectrolítico”— es inútil. El cobre, en mayor o menor medida se disuelve al paso del agua y esos iones cobre, al pasar por la tubería de zinc se depositan sobre ella por cementación; es decir, el ión cobre se reduce a cobre metálico y el zinc metálico se oxida a zinc iónico.

De ese modo hemos formado una pila cobre zinc que favorecerá la corrosión en su entorno hasta terminar produciendo una picadura. Por ello, todas las normas prohíben estrictamente esta disposición. Por desgracia la denominación “antielectrolítico” del manguito tiene un encanto mágico para unos profesionales que no saben, a ciencia cierta, en qué consiste la corrosión. Ello conduce a que, con frecuencia indeseable, se ignore esta prescripción taxativa de las normas, con lo que es frecuente la corrosión de las tuberías por colocar la tubería de cobre precediendo a la de galvanizado.

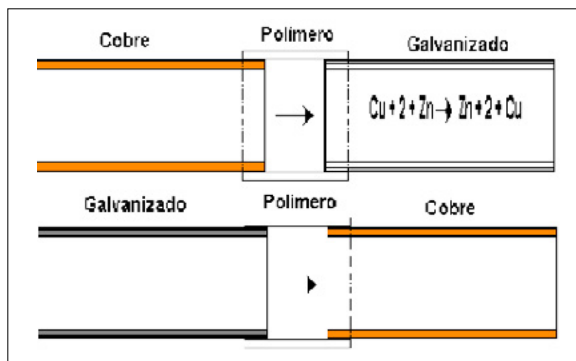


FIGURA 21. Diseño equivocado (arriba) y correcto (abajo)

Corrosión en medios al aire libre

El empleo de acero galvanizado en ambientes aéreos permite identificar, en un intento de clasificación de la agresividad de las atmósferas, a cuatro grandes grupos: atmósferas rurales, urbanas, marinas e industriales en orden creciente de su agresividad.

Ambientes rurales

El elemento básicamente agresivo de las atmósferas rurales es la humedad condensada que puede ver acelerado su efecto si la condensación se produce en resquicios. En esas condiciones tiene lugar la formación de una pila de aireación diferencial en la que, paradójicamente, la zona menos aireada es la anódica. Un buen diseño de las estructuras, evitando la formación de estos resquicios contribuirá de modo eficaz, y sin mayor coste, al aumento de la vida en servicio.

Un error que muy frecuentemente se comete consiste en proteger el material galvanizado almacenado antes de proceder a su erección. Debe tenerse en cuenta que el material galvanizado es adecuado para su exposición a la intemperie y a la lluvia, por lo que no debe de ser almacenado en el interior.

Más aún, su almacenamiento en condiciones de aireación defectuosa permite que, por el efecto de la variación de temperatura diurna nocturna, pueda

producirse la condensación del rocío sobre la superficie de los paquetes de piezas galvanizadas si, como ocurre con un error frecuente, su empaquetamiento es tan compacto que no permite la aireación entre sus distintos elementos.

En estas condiciones, el agua condensada antes del amanecer, que es rica en oxígeno por su elevada relación superficie/masa, como además carece de sales, resulta muy agresiva y no se evapora durante el día, por lo que, una vez condensada, actúa de modo muy agresivo día y noche. El resultado será, al cabo de no mucho tiempo, una corrosión localizada que, según los casos, puede llegar a haber hecho desaparecer toda la capa de zinc.

Para evitar este error el suministrador del material debe entregarlo provisto de separadores; el receptor debe almacenarlo, a la intemperie o bajo cubierta, con una cierta inclinación para favorecer el escurrido del agua de condensación.

Ambientes marinos

El elemento básicamente agresivo en las atmósferas marinas es, además de la humedad, imprescindible para que haya corrosión, el contenido en cloruro sódico que se arrastra por el viento desde el mar y se disuelve en las zonas de condensación de agua o de su acumulación por lluvia.

La existencia de una circulación diaria de viento del mar a la tierra garantiza la ocurrencia de este transporte de sales. En términos generales se considera que este efecto desaparece a 1,5 km de la costa, pero esta zona de influencia puede verse ampliada o reducida atendiendo a las condiciones de la orografía local y a la constancia o fuerza de los vientos existentes en la zona.

El efecto de condensación de la humedad por los cambios de temperatura se ve en este caso más agravado que en el caso del ambiente rural, porque la humedad ambiental es próxima a la saturación, con lo que la condensación es más frecuente. Este efecto es más grande en el caso de las zonas del sur donde las variaciones de humedad y temperatura son más acusadas.

Ambientes urbanos

En este caso las causas fundamentales de la corrosión proceden de la contaminación producida por la circulación de vehículos, las calefacciones domésticas; es decir, de NO_x y de SO₂, aunque el creciente empleo de gas natural ha reducido las emisiones procedentes del azufre de algunos combustibles. También es importante el efecto del contenido de partículas derivadas de combustiones incompletas o de las meras cenizas, que favorecen la condensación de la humedad.

En muchos casos se sobreimpone el efecto derivado de la mayor o menor proximidad de zonas industriales que se dan en muchas poblaciones, en cuyo caso podríamos hablar de zonas urbano-industriales, o de la propia costa, en cuyo caso estaríamos hablando de zonas urbano-marinas.

Ambientes industriales

La variabilidad del origen de estos contaminantes impide hacer una clasificación más precisa que la de indicar que, en general, hay una cierta abundancia de gases ácidos, que son los que tienen un efecto más perjudicial. La creciente y crecientemente estricta legislación limitadora de las emisiones contaminantes, se ha traducido en una notable limpieza del aire sobre todo en las zonas industriales.

Además de la mejora para la salud que se deriva de este ambiente menos contaminado, la principal ventaja, desde el punto de vista que nos ocupa, es que el menor contenido de gases ácidos ha producido un apreciable aumento de la vida en servicio del zinc que, como hemos dicho, tiene un ámbito de estabilidad en la zona ácida del pH muy reducido.

Por lo tanto, todas las previsiones de vida en servicio establecidas hace algunos años están obsoletas. La primera consecuencia de este hecho, económicamente favorable, es el empleo de materiales galvanizados porque, a igual coste, ahora la vida en servicio sin mantenimiento es mucho mayor.

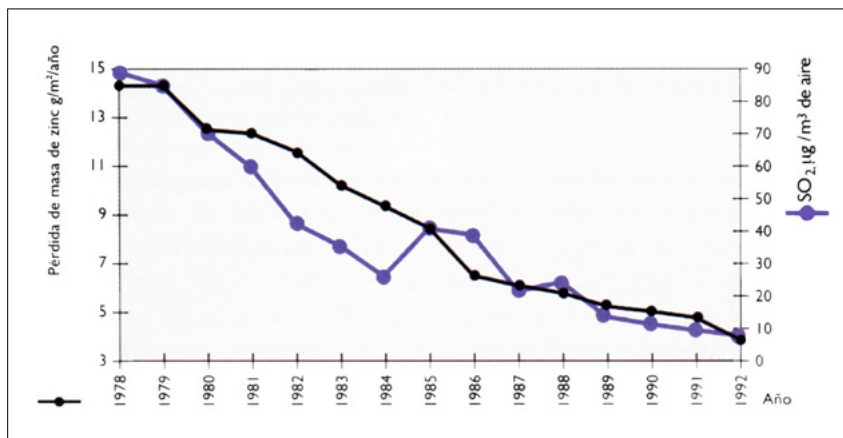


FIGURA 22. Disminución del ataque del zinc en función del contenido de contaminantes

En la figura 20 se da una imagen aproximada de la vida en servicio que cabe esperar en cada caso en función del espesor y del tipo de recubrimiento. La relativa imprecisión de este dato es consecuencia de que son muchos los parámetros que es necesario controlar para poder hacer una estimación más precisa.

Desde un punto de vista práctico la mejor referencia para determinar la corrosividad de una zona respecto al acero galvanizado es fijarse en el estado de corrosión o de conservación de los báculos de iluminación, bandas de carretera y señales de tráfico que, prácticamente, cubren toda la superficie del país.

Corrosión en suelos

Si en la atmósfera era importante la circunstancia de la condensación de la humedad, en el caso de suelos naturales el factor a tener en cuenta es la permeabilidad. En consecuencia, un suelo arenoso y bien ventilado será mucho menos corrosivo que un suelo arcilloso y perpetuamente húmedo. Asimismo, un suelo reductor, donde pueden existir ácidos húmicos es más corrosivo que un suelo que tenga un carácter más oxidante.

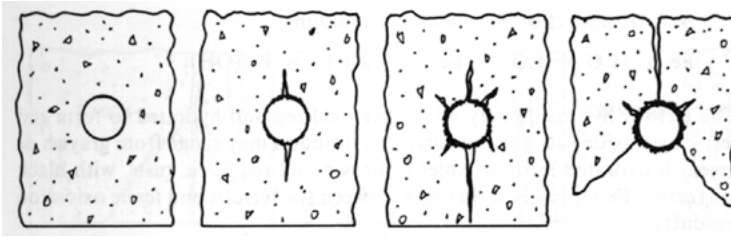


FIGURA 23. Esquema de oxidación del hierro

En el caso de materiales sólidos artificiales, como el hormigón, el comportamiento del acero galvanizado es excelente con la única condición de que su pH no supere los 12,5 unidades, algo que es posible con alto contenido en alcali.

Asimismo, puede corroerse también cuando, por ejemplo, en el caso de sótanos mal ventilados de estacionamiento de vehículos, el contenido en CO₂ es muy elevado lo que produce la carbonatación del hormigón y el descenso del pH por debajo de 6,5.

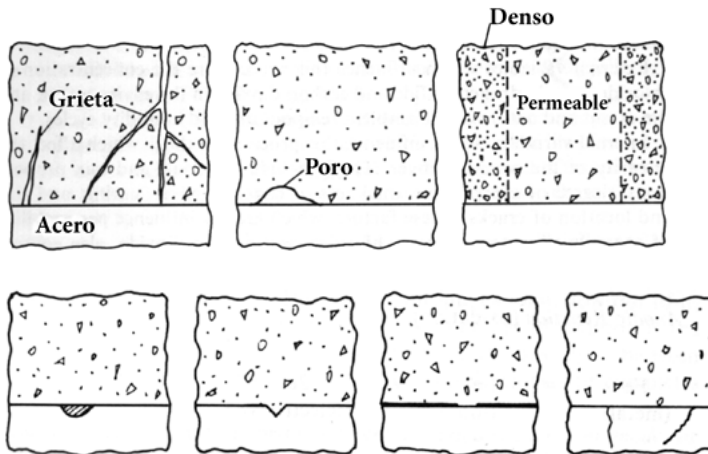


FIGURA 24. Defectos en la armadura o compactación producen pilas de corrosión

De modo general, y por razones equivalentes a la señaladas al hablar de las pinturas, el hormigón también es un material con cierta porosidad. La diferencia de permeabilidad al aire puede producir pilas de corrosión por

aireación diferencial; asimismo, los defectos en la superficie de las armaduras pueden producir pilas locales (figura 24).

La galvanización de las armaduras es una de las aplicaciones recomendadas para su protección contra la corrosión. Al principio, hay un ataque un poco más rápido, pero luego, los productos de corrosión que se forman sobre el zinc, sobre todo el pentazinc exahidroxi-dicarbonato, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, contribuyen a anclar el recubrimiento en la porosidad del hormigón, lo que aumenta notablemente su adherencia.

El inicial incremento del coste de la obra queda, por tanto, compensado por toda una serie de ventajas: una mayor vida en servicio, la posibilidad de tener un menor espesor de hormigón que la norma recomienda para proteger las armaduras.

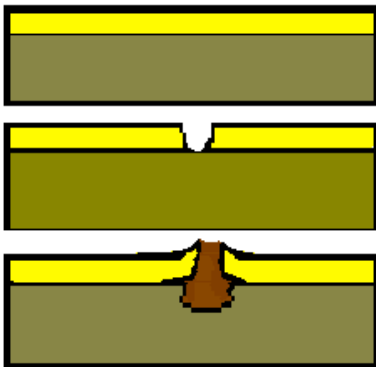


FIGURA 25. Corrosión de acero pintado

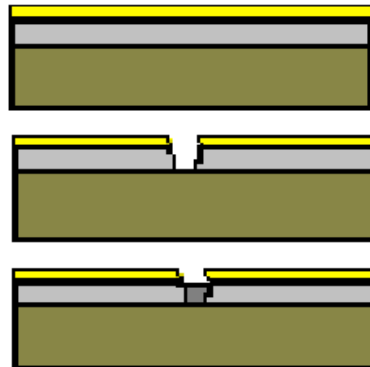


FIGURA 26. Id. del acero galvanizado

También así se evita que esta corrosión de las armaduras desnudas, es decir, las armaduras de acero sin protección, se puedan corroer, permitiendo la emigración del óxido de hierro a la superficie de los edificios, con graves consecuencias estéticas.

Por último, se evita el efecto perjudicial del mayor volumen del óxido de hierro respecto al del zinc, en virtud del cual aquel contribuye a “reventar” la estructura de hormigón dejando las armaduras al aire y obligando a costosos trabajos de reparación.

Un caso particular de protección contra la corrosión de los materiales galvanizados, ya mencionado al hablar de las bandas prepintadas en continuo, es el del empleo de una combinación entre la protección del galvanizado y la de la pintura. Aunque inicialmente se plantean ambos sistemas de protección como alternativos, hace ya medio siglo que van Eijnsbergen desarrolló el concepto de protección sinérgica mediante el sistema denominado Duplex que consiste en el empleo de un pintado encima de un galvanizado.

El efecto beneficioso, sinérgico, y no simplemente acumulativo del empleo de ambos sistemas de protección se debe a que los productos de corrosión del hierro tienen un volumen superior al del hierro del que proceden y, además, al ser poco compactos y poco adherentes permiten que el medio ambiente agresivo siga pasando a su través hasta encontrarse con la superficie del hierro que sigue corroyéndose. Este efecto se ve favorecido por el cuarteamiento que, con el paso del tiempo, sufren las pinturas sometidas a calentamientos y enfriamientos superficiales. Esas fisuras, en adición a la permeabilidad de la pintura, favorecen el ampollamiento de la pintura, con lo que se acelera aún más la corrosión del acero pintado.

Por el contrario, si bajo la pintura está un recubrimiento galvanizado los productos de corrosión del zinc tienen un volumen inferior al del zinc del que proceden. En consecuencia, en vez de provocar un ampollamiento producen la colmatación de los poros o las grietas o fisuras y mantienen la buena adherencia de la pintura. El resultado es un aumento de la vida en servicio que se considera un 20 % superior al de la suma de las protecciones atribuibles a cada sistema.

La aplicación de este sistema se debe hacer teniendo en cuenta que ahora la base de la pintura no es hierro sino zinc. En consecuencia, la preparación superficial y el tipo de pinturas que se deben aplicar en cada caso no son iguales. No tener en cuenta este hecho ocasiona el despegado íntegro de una película de pintura que no es adherente si se aplica sobre una superficie de zinc, aunque lo hubiera sido sobre una superficie de acero.

CONCLUSIONES

La protección con zinc y, en particular, la protección por galvanización por inmersión en caliente constituye uno de los sistemas de protección contra la corrosión más generalizados en todos los ambientes. Sus limitaciones en cuanto al pH son grandes en el lado ácido pero su protección es muy buena en ambientes neutros y alcalinos, también es más protector en ambientes oxidantes que en los reductores.

Su principal ventaja es el control de calidad del recubrimiento obtenido, pues existen numerosas normas ISO para el control de la calidad del recubrimiento. También es importante porque este sistema tiene unos gastos de mantenimiento nulos durante toda su vida en servicio contrariamente a lo que ocurre con muchos sistemas de pinturas, cuya calidad de aplicación es más difícil de controlar y cuyos costes de mantenimiento son más elevados. Esta ventaja compensa, sobradamente, el mayor coste de este sistema de protección frente a sus alternativas en la inmensa mayoría de los casos.

Un caso particular de protección especial contra la corrosión lo constituyen los sistemas duplex: galvanizado en caliente + pintura, cuya combinación produce un efecto sinérgico ya que la vida en servicio es superior a la que correspondería a la mera adición de la vida en servicio de cada procedimiento de protección.

REFERENCIAS

- [1] American Galvanizers Association. Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products. 2000.
- [2] M. Florez, J. L. Ruiz. La galvanización en caliente. Asociación para la Promoción Técnica del Acero. Temas Monográficos. 2000.
- [3] Galvanizado continuo por inmersión en caliente comparado con el galvanizado general (por Lotes). GalvInfoNote 2.3. ILZRO 2007.

- [4] Y. Rico. “Estructura y caracterización de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, sobre aceros”. *Revista Digital de Investigación y Postgrado de la Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre”*, Vicerrectorado Barquisimeto. Venezuela. Vol. 2 No. 5. Octubre 2012 Pp. 368-378 ISSN: 2244-7393
- [5] H. Lee, J. Kim. Effect of Ni addition in zinc bath on formation of inhibition layer during galvannealing of hot-dip galvanized sheet steels. *Journal of Materials Science Letters* 20, 2001, 955-957.
- [6] M.T. Abou El-khair, A. Daoud, A. Ismail. Effect of different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloys. *Materials Letters* 58 (2004) 1754– 1760.
- [7] P.R. Seré, J.D. Culcasi, C.I. Elsner y A.R. Di Sarlk. Factores que afectan a la estructura de los recubrimientos de zinc obtenidos por inmersión. *Rev. Metal.* Madrid, 33 (6), 1997. p. 376-381.
- [8] De la Garza Garza Maribel, Zambrano Robledo Patricia, Guerrero Mata Martha Patricia, Colás Ortiz Rafael, Houbaert Yvan. Study of Fe-Zn phases of hot dip coated HSLA steels. *Memorias del XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica (SOMIM)*. ISBN: 978-607-95309-3-8. 2010.
- [9] C. Yao, S. Tay, J. Yang, T. Zhu, W. Gao. Hot Dipped Zn-Al-Mg-Cu Coating with Improved Mechanical and Anticorrosion Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 7083-7096.
- [10] A. R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.
- [11] Y. Li. Corrosion behaviour of hot dip zinc and zinc–aluminium coatings on steel in seawater. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 4, August 2001, pp. 355–360.

CAPÍTULO 4

NIQUELADO QUÍMICO

Dra. Ana Bolarín y Dr. Félix Sánchez, Cuerpo de Investigación en Materiales Particulados, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México
Dr. Luis Vargas, Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México
Dr. Pedro Molera y Dr. José Antonio Ortega, Universidad de Barcelona, España
Dr. Arturo Barba Pingarrón, Dra. Magdalena Trujillo y M. en C. Raúl Valdez Navarro, Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería, UNAM, México



FIGURA 1. Niquelado químico de piezas (1)

El niquelado es un recubrimiento metálico de base níquel, como el que se ilustra en la figura 1, realizado mediante baño electrolítico o químico, que se da a los metales, para aumentar su resistencia a la oxidación, la corrosión o el desgaste y mejorar su aspecto en elementos ornamentales. Los recubrimientos obtenidos son conocidos por la uniformidad de espesor con independencia de la geometría de la pieza así como por su alto grado de dureza y lubricación.

NIQUELADO QUÍMICO

El niquelado químico (*electroless nickel*, en inglés) deposita, por vía química, en su opción más común, una aleación níquel-fósforo sobre un amplio espectro de materiales tales como aluminio y sus aleaciones, acero inoxidable, aceros al carbono y aleados, cobre, latón, cerámicas, polímeros y materiales compuestos. El recubrimiento obtenido no es poroso y, en la mayoría de los casos, aumenta la dureza superficial del material base. Las características del depósito variarán dependiendo del porcentaje de fósforo.

Descripción del proceso de niquelado químico

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

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

Proceso químico: $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$ sustancia reductora \rightarrow Ni metálico

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

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

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

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

Entre los agentes reductores que se han utilizado, conviene mencionar al borohidruro de sodio, diversos compuestos de boro, así como la hidracina y el más empleado, que es el hipofosfito de sodio. De hecho, la mayoría de los depósitos químicos de níquel se obtienen mediante el uso de este agente reductor, debido a que se puede obtener una mejor resistencia a la corrosión, un control más sencillo de las condiciones de operación, una mayor velocidad de deposición, mayor estabilidad de la solución, así como un precio de producción más bajo. Finalmente, debido a que los baños son susceptibles de descomposición, se agregan, en algunos casos, compuestos que aumentan el periodo de estabilidad del baño, sobre todo en operaciones industriales.

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

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

- a) **La temperatura.** La temperatura óptima para efectuar el proceso de recubrimiento (para baños que trabajan a temperatura elevada, pues recientemente han desarrollado formulaciones que trabajan a temperaturas del orden de 30 °C), está entre 85 y 95°C, donde se obtienen las mayores velocidades de deposición, sin embargo, a medida que la temperatura se acerca al valor del punto de ebullición de la solución, la estabilidad de esta tiende a disminuir.
- b) **Cantidad de agente reductor.** La velocidad de deposición es una función directa de dicha concentración. De este modo, un alto contenido de este ion sería deseable, de no ser porque una alta concentración de iones hipofosfito resulta en una elevada cantidad de iones de níquel reducidos, lo que se opone a la selectividad propia del proceso. Se ha encontrado que existe una estrecha zona de proporciones deseables entre las concentraciones de níquel e hipofosfito y una concentración óptima de iones de hipofosfito en el baño, que producen depósitos a velocidades aceptables. La concentración de hipofosfito más recomendada es de 0.22 a 0.24 moles por litro y la relación molar níquel-hipofosfito de 0.3 a 0.4.
- c) **pH.** En términos generales, la velocidad de deposición aumenta con el pH de la solución. No se produce prácticamente la deposición por debajo de un pH de 3.0 y arriba de 6.5 en los baños ácidos, de modo que, para un baño ácido, la zona de pH recomendada para una solución de niquelado químico está entre 4.3 y 4.8, valores que intentan lograr un buen comportamiento entre una velocidad de deposición mínima aceptable, una adecuada estabilidad del baño y una utilización óptima del hipofosfito.
- d) **Agitación.** En general una mayor agitación aumenta la velocidad de deposición.

Uno de los problemas que ha llamado la atención sobre el comportamiento de las soluciones de niquelado químico, es la susceptibilidad de dichas soluciones a descomponerse con relativa facilidad. Algunas soluciones que se proponen para reducir el problema, incluyen el evitar concentraciones elevadas del agente reductor cuando se prepara o ajusta el baño, el evitar ajustes violentos del pH y sin faltar el preparar adecuadamente la superficie a recubrir. Se puede concluir que el éxito del proceso para el niquelado químico es, por lo tanto, un compromiso práctico entre una velocidad de deposición aceptable y una estabilidad de solución máxima, compatible con esta velocidad.

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

- ❖ Bajo contenido de fósforo: 2-5 %. Buenas propiedades mecánicas.
- ❖ Medio contenido en fósforo: 6-8 %. Para aleaciones no férricas, dureza hasta 1000 HV.
- ❖ Alto contenido en fósforo: 10-14 %. Máxima resistencia a la corrosión, dureza de 500-600 HV.

Aplicaciones y propiedades del recubrimiento de níquel químico

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

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

La tabla 1 resume algunos de los sectores donde han encontrado aplicación este tipo de revestimientos.

TABLA 1. Tabla de aplicaciones del niquelado químico^[2].

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

En las siguientes secciones se presentan algunos de los desarrollos recientes en el campo del niquelado químico con lo que se podrá obtener una idea de algunas de las tendencias en este tipo de depósitos, en el futuro cercano.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.atotech.com/index.php?id=99&L=3>
- [2] <http://imagineitor.info/posts/imagenes/21655/Corrosion.html>
- [3] A. Barba. Recubrimientos por reducción química autocatalítica capítulo 15 del libro *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* editado por los Drs. Alfonso J. Vázquez Vaamonde y Juan J. de Damborenea González. Colección Textos Universitarios. No 31. Editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España. P. 261-279. Madrid, 2001.
- [4] A. Barba P., P. Molera S. , A. Bolarín M. F. Sánchez de J., L. Vargas M. et al. “Modificación de propiedades de recubrimientos químicos de níquel sobre aluminio, mediante la codepositación de partículas de SiC”. *Memorias del XVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM* ISBN: 978-607-95309-3-8, Septiembre 2010.
- [5] A. Barba-Pingarrón, M. A. Hernández-Gallegos. F. Sánchez-de Jesús, A.M. Bolarín-Miró, R. Valdez-Navarro , J. C. Rosas-Islas, E. Suárez-Juárez, J. A. Morales-Soto. “Obtención de recubrimientos duplex níquel químico – Proyección térmica sobre acero de bajo carbono. Efecto en su comportamiento a la corrosión en medio salino”. *Memorias del XVII Congreso de la SOMIM*. ISBN: 978-607-95309-5-2. p. 719-724. Septiembre 2011.
- [6] F. Sánchez de Jesús, A. Bolarín Miró, A. Barba Pingarrón, G. Torres Villaseñor, L. E. Hernández Cruz. “Obtención y caracterización de recubrimientos compuestos Ni-P-X (X = SiC y WC)”. *Revista Superficies y Vacío*. Volumen 25 (2), 128 -133, Junio de 2012”.
- [7] A. Barba-Pingarrón, A Bolarín-Miró, F Sánchez-de Jesús, L Vargas-Mendoza, M Trujillo-Barragán, P Molera-Sola, M. A Hernandez-Gallegos and R Valdez-Navarro. Development of process technologies for improvement of electroless nickel coatings properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 45 (2013) 012003. doi:10.1088/1757-899X/45/1/012003.

RECUBRIMIENTOS DE NIQUELADO QUÍMICO SOBRE COMPACTOS DE POLVOS DE HIERRO ATOMIZADO Y HIERRO ESPONJA

Los recubrimientos de niquelado químico, NQ, o *Electroless Nickel* (EN por su siglas en inglés), se obtienen por medio de un proceso de reducción química autocatalítica para depositar diferentes aleaciones de Ni-P. El NQ es un recubrimiento de ingeniería, normalmente usado por su excelente resistencia a la corrosión y el desgaste^[1]. Es un revestimiento que puede depositarse sobre diversos sustratos siendo los más comunes los metales y algunos polímeros, cuando es adecuadamente “activado” y preparada la superficie previamente^[2]. Aunado a lo anterior, y debido a su capacidad de recubrir superficies irregulares o geometrías complejas^[3], es posible aplicarlo con éxito sobre piezas con diverso grado de porosidad como es el caso de las piezas elaboradas mediante el proceso de metalurgia de polvos (M/P) basado en la consolidación de polvos y su sinterización^[4].

Así pues, a continuación se ofrece una breve descripción sobre los aspectos más relevantes de los resultados obtenidos de recubrimientos de niquelado químico sobre probetas porosas fabricadas mediante M/P. La finalidad de este trabajo es estudiar el efecto del grado de porosidad de las probetas y la morfología de los polvos de partida, sobre la resistencia a la corrosión del recubrimiento de NQ depositado sobre ellas.

Las probetas a recubrir fueron elaboradas utilizando dos tipos de polvo de hierro: esponja (Hoganas Co. SC 100.26, morfología irregular) y atomizado (Hoganas Co. ASC 100.29, morfología redondeada), la composición química de los dos polvos fue: Fe – 0.09% – 0.02C% (% en peso) para el hierro atomizado y Fe – 0.12%– 0.03C% para el polvo de hierro esponja (% en peso).

Las características físicas de los polvos se muestran en la tabla 1, donde $D_{m,50}$ indica el diámetro medio, en masa, de la distribución de tamaños de partículas de los polvos y la velocidad de flujo Hall indica la capacidad de fluidez de los polvos. Se obtuvieron probetas con dimensiones de 12.75 × 32.72 × 6 mm mediante la compactación uniaxial en molde de los polvos, aplicando

diferentes presiones, para obtener probetas en verde con densidades dentro del rango de 5.5 hasta 7.2 g/cm³. Posteriormente fueron sinterizadas en un horno de mufla tubular hasta 1120 °C durante 30 minutos en atmósfera de amoníaco disociado, 75%N₂/25%H₂, el enfriamiento se realizó hasta temperatura ambiente dentro del mismo horno y con la misma atmósfera, en condiciones de equilibrio.

TABLA 1. Propiedades físicas de polvos de hierro, atomizado y esponja.^[5]

Características	Fe atomizado	Fe esponja
Densidad aparente, g cm ⁻³	2.97	2.7
Velocidad de flujo Hall, s 50 g ⁻¹	24	28
Compresibilidad a 600 MPa, g cm ⁻³	7.18	7.0
D _{m,50} , mm	77.24	82.23

El nivel de porosidad fue evaluado de acuerdo con las normas de la “Metal Powders Industries Federation”, MPIF^[6], adicionalmente el diámetro promedio de poro superficial fue medido mediante análisis de imagen usando un microscopio metalográfico Olympus BX 41 y el software Image ProPlus 4.1, Las probetas sinterizadas fueron desbastadas y pulidas para obtener un acabado superficial apropiado y posteriormente sometidas a limpieza con ultrasonido para finalmente depositar sobre ellas mediante inmersión el recubrimiento de niquelado químico.

La composición química del baño para llevar a cabo el depósito, constó de los siguientes compuestos y sus respectivas cantidades, expresadas en (g/L): sulfato de níquel (30), hipofosfito de sodio (20), ácido propiónico (5), ácido láctico (25), plomo (2) y acetato de sodio (30), todos estos compuestos fueron disueltos en 1 litro de agua^[7]. El depósito se llevó a cabo manteniendo una temperatura constante de 85 °C durante 1 hora y con un pH de 4.4.

Mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (JEOL 6300) y microscopía óptica (Olympus BX41) se realizó la caracterización microestructural así como la evaluación del espesor y el grado de uniformidad del recubrimiento. La porosidad se determinó mediante inspección visual de

acuerdo con la norma ASTM B765-93. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos en cámara de niebla salina según la norma ASTM B117, donde se midió el tiempo (horas) necesario para la aparición de las primeras marcas de herrumbre. Se seleccionó este tipo de ensayo porque este permite hacer evaluaciones comparativas en tiempos relativamente cortos^[8]. La dureza fue medida realizando microindentaciones HV₁₀₀ (carga 100 g) con un durómetro digital marca Buehler^[9].

Resultados y discusión

a) Porosidad de los compactos

Los gráficos correspondientes al grado de porosidad respecto a la presión de compactación se muestran en la figura 1. Es evidente que la proporción de porosidad disminuye cuando se incrementa la presión. Para el caso del polvo de hierro esponja este tiene un mayor grado de porosidad interna, comparado con el polvo de hierro atomizado, en consecuencia este polvo requiere presiones de compactación más elevadas para alcanzar niveles de porosidad similares^[10].

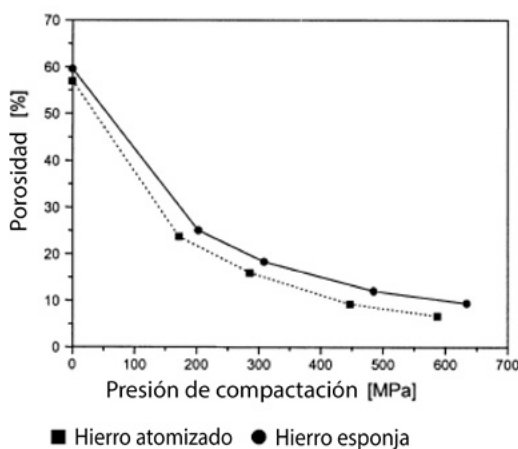


FIGURA 1. Efecto de la presión de compactación sobre la porosidad en polvos de hierro esponja y atomizado

Las figuras 2a y 2b muestran micrografías de compactos de polvo de hierro esponja y hierro atomizado, respectivamente. Pueden observarse poros irregulares en el hierro esponja, mientras que los poros del polvo de hierro atomizado son de forma más redondeada.

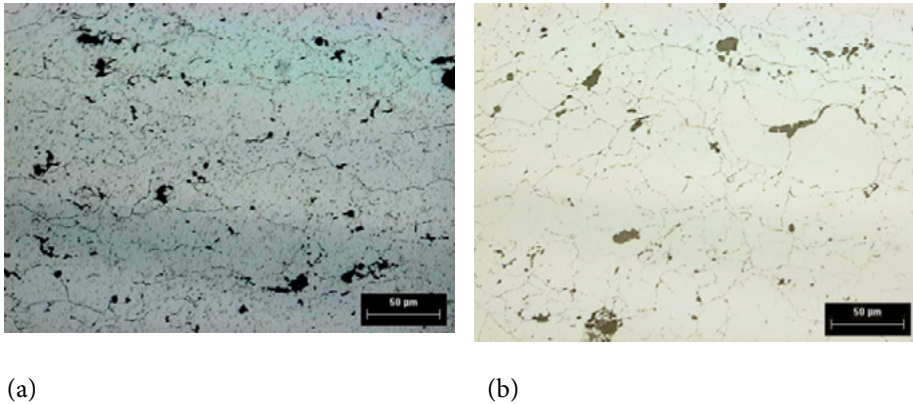


FIGURA 2. Micrografías ópticas que muestran diferentes tipos de porosidad en compactos con 7% de porosidad total (a) compacto de hierro esponja (b) compacto de hierro atomizado

En la figura 3 se muestra el gráfico de porosidad contra el diámetro de poro promedio ($D_{m,p}$). Tal como se esperaba,^[11] el $D_{m,p}$ se incrementa al aumentar la porosidad. Los valores de $D_{m,p}$ de los polvos de hierro atomizado y esponja están en el rango de 10-85 mm encontrándose los valores más altos para el hierro esponja. Esto se atribuye a que el diámetro medio de partícula, $D_{m,0.5}$, del polvo de hierro esponja es mayor que el de hierro atomizado, 88.23 y 77.24 respectivamente. Además, la compresibilidad inferior del polvo de hierro esponja, respecto al hierro atomizado, implica aplicar mayores presiones de compactación para obtener valores de densidad similares. Durante el proceso de compactación, los poros internos dentro de las partículas incrementan la oposición a la deformación plástica. En este sentido, es más fácil eliminar o reducir los grandes poros interpartícula que los poros dentro de las partículas^[12]. Este efecto puede observarse más fácilmente a bajas densidades donde los efectos del tamaño de partícula son más importantes, en el mismo sentido, con grandes valores de porosidad se encuentran rangos de dispersión más amplios debido a la amplia gama de tamaños de poro que existen en tal condición, que oscila desde muy grandes a muy pequeños.

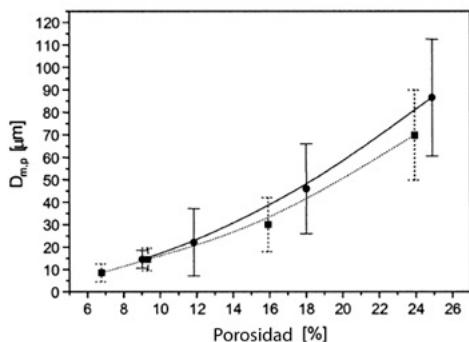


FIGURA 3. Diámetro medio de poro contra porosidad, los símbolos corresponden con los de la FIGURA 1

b) Recubrimientos de Ni-P

Los recubrimientos de niquelado químico se obtienen, expresado en términos generales, mediante un proceso de óxido-reducción autocatalítico activado por la presencia de un sustrato metálico, en nuestro caso por probetas M/P. Si las condiciones del proceso (pH, temperatura, composición química, tiempo) se mantienen constantes, podrían obtenerse recubrimientos de Ni-P con composición química homogénea y una velocidad de depósito uniforme. Bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente se obtuvieron recubrimientos con composición química similar, independientemente del tipo y proporción de porosidad, la cual fue de Ni-12%P (% en peso). Sin embargo, la velocidad de depósito no fue la misma para todos los recubrimientos.

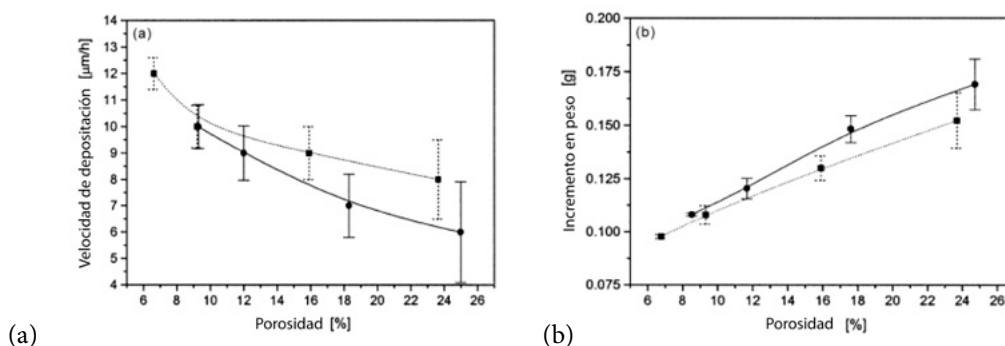


FIGURA 4. Velocidad de depositación respecto a la porosidad: (a) $\mu\text{m/h}$ y (b) g. Los símbolos corresponden con los de la FIGURA 1

La figura 4 muestra los efectos de la morfología de los poros y el nivel de porosidad sobre la velocidad de depósito, puede observarse que la velocidad

de depósito tiende a disminuir conforme el nivel de porosidad se incrementa, independientemente de la morfología de los poros. El mecanismo de depósito podría ser afectado por una incorrecta eliminación de los productos de reacción que se generan en la superficie interior que delimita a los poros. Esta situación podría incrementar el pH y modificar la composición química en las zonas cercanas a la probeta y en consecuencia la velocidad de reacción será disminuida. Este efecto puede observarse en la figura 3, donde niveles altos de porosidad están asociados a diámetros de poros grandes, tal situación puede explicar el efecto sobre la velocidad de depósito, la cual disminuye al aumentar el grado de porosidad, aunque las probetas con mucha porosidad ofrecen una gran superficie catalítica y obtener una mayor cantidad de masa (depósito). Grandes tamaños de poro producen volúmenes con grandes áreas que deben ser llenados con depósitos hasta alcanzar la superficie exterior de las probetas, tal como se deduce en la figura 4b, donde se observa que las probetas tienen un incremento en peso con el aumento de la porosidad y por el contrario el espesor disminuye, figura 4a. Cabe señalar que para valores de porosidad inferiores al 12% el incremento en peso es casi el mismo, esto se puede atribuir a que por debajo de dicho porcentaje se tienen valores $D_{m,p}$ relativamente pequeños ($\sim 15\text{mm}$), y adicionalmente a que la relación entre el superficie de trabajo sumergida respecto al volumen de la solución de niquelado (carga de trabajo en el baño) para las probetas de hierro esponja y las de hierro atomizado también es muy similar. Cuando se tienen valores de porosidad superiores al 12%, el incremento en peso de las probetas de hierro esponja es más elevado que en hierro atomizado.

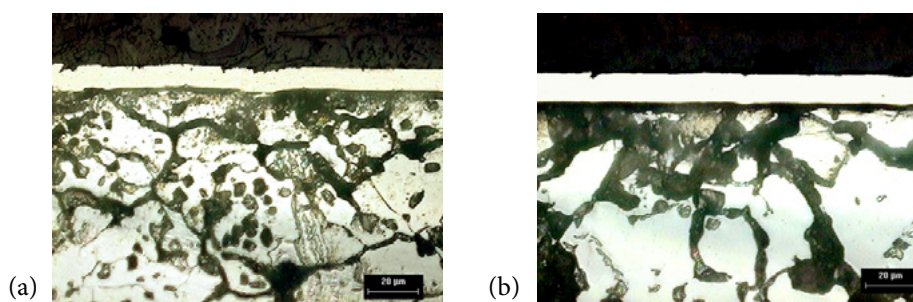


FIGURA 5. Micrografías de depósitos de Ni-P sobre a) compacto de hierro esponja y b) compacto de hierro atomizado, ambos con una densidad de 7.1 g/cm^3 y atacadas con nital al 2%

Las partículas del polvo de hierro esponja tienen una gran cantidad de poros y en consecuencia una mayor capacidad para aceptar el depósito de Ni-P. En la figura 5 se muestran micrográficas representativas de recubrimientos de Ni-P depositados sobre probetas obtenidas mediante M/P.

Los resultados de los ensayos de dureza HV_{100} sobre los recubrimientos en compactos M/P se muestran graficados en la figura 6. Puede observarse que la dureza de los depósitos oscila alrededor de $530 HV_{100}$, independientemente del nivel de porosidad y tipo de polvo, esponja o atomizado. Dicho valor concuerda con resultados reportados previamente para este tipo de recubrimientos Ni-P^[13]. La dureza es dependiente de la composición química de los depósitos, la cual es casi constante, en consecuencia, es de esperarse que todos los recubrimientos posean durezas similares. La gran dispersión obtenida en la medición de la dureza es atribuida a la disminución de espesor en ciertas zonas de las probetas, derivada de los altos niveles de porosidad, obteniéndose variaciones importantes en cada medición.

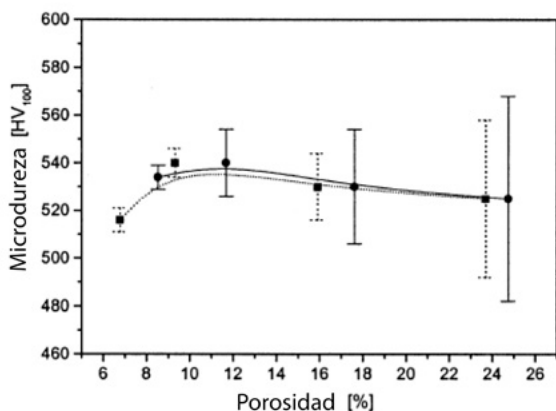


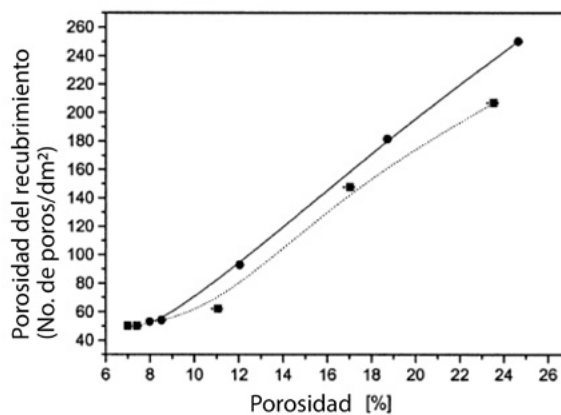
FIGURA 6. Microdureza de los depósitos contra porosidad del sustrato. Los símbolos corresponden con los de la FIGURA 1.

Los análisis mediante la prueba de ferroxilo pueden detectar poros pequeños en los recubrimientos, los cuales podrían haberse producido durante la expulsión efervescente del hidrógeno formado durante la reacción de óxido-reducción o por un depósito incorrecto ocasionado por la porosidad del sustrato.

La figura 7 muestra los gráficos de porosidad del recubrimiento (no de poros por dm^2) contra la porosidad del sustrato (%). Puede observarse que el número de poros por decímetro cuadrado (porosidad del recubrimiento) es

más alta cuando la porosidad del sustrato también es elevada. Con niveles de porosidad superiores al 12%, la porosidad del recubrimiento tiende a incrementarse rápidamente, esto puede ser causado por la disminución del espesor del depósito (<9 mm) y por un incremento en el diámetro medio de poro (>45 mm). Ambos efectos intensifican la generación de poros, produciendo depósitos de mala calidad. Estos efectos negativos son más pronunciados en las probetas elaboradas con hierro esponja que en las de hierro atomizado.

FIGURA 7. Porosidad del recubrimiento contra porosidad del sustrato. Los símbolos corresponden con los de la FIGURA 1.



La figura 8 muestra los gráficos de los resultados de resistencia a la corrosión contra la porosidad usando el ensayo de cámara de niebla salina. La resistencia a la corrosión es expresada como el tiempo requerido para que dé inicio la formación de picaduras. Puede observarse que a bajos niveles de porosidad del sustrato la morfología del poro no afecta la resistencia a la corrosión, la cual es similar tanto para el hierro esponja como para el hierro atomizado. Con una porosidad del sustrato relativamente baja (~7%) el valor de resistencia a la corrosión es de ~9 h que resulta muy inferior comparada contra las ~24 h de resistencia a la corrosión de depósitos similares sobre sustratos sin poros (macizos) reportados anteriormente^[14]. Este comportamiento es provocado por la presencia de poros en la superficie del sustrato los cuales actúan como sitios que favorecen las picaduras. Estos resultados corroboran resultados reportados previamente que señalan que los poros y/o la rugosidad del sustrato pueden generar una gran cantidad de poros en los depósitos. Con niveles de porosidad ≥ 12 % la resistencia a la corrosión tiende a disminuir rápidamente, como consecuencia de la alta porosidad encontrada en los depósitos sobre probetas con elevada porosidad.

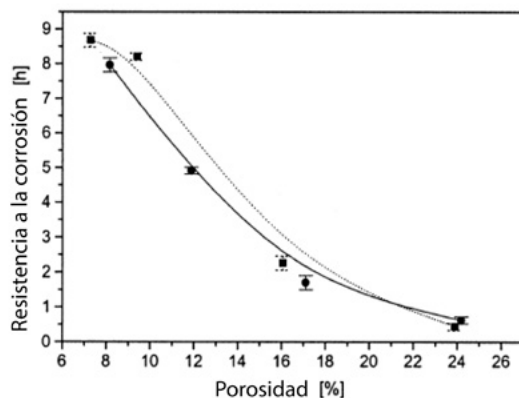


FIGURA 8. Resistencia a la corrosión contra porosidad del sustrato

CONCLUSIONES

Los recubrimientos de niquelado químico sobre sustratos fabricados mediante metalurgia de polvos, son una alternativa aceptable cuando se desea buena precisión dimensional y alta resistencia a la corrosión en ciertas condiciones específicas de pH. Sin embargo, la porosidad de las piezas deberá ser $\leq 10\%$ en el caso de estar elaboradas con hierro esponja y menor al 12% para el caso del hierro esponja, esto con la finalidad de no tener problemas graves de picaduras. Los poros sobre el sustrato reducen la velocidad de depósito debido a la estanqueidad de los productos de reacción dentro de los mismos poros. No obstante, los poros provocan un mayor incremento en peso debido a la mayor superficie catalítica disponible para la reacción. El tipo de porosidad solo tiene un efecto insignificante sobre las propiedades del recubrimiento. El diámetro medio de poro y el grado de porosidad influyen fuertemente sobre las propiedades de los recubrimientos. Niveles de porosidad mayores al 12% y tamaño medio de poros mayores a 45nm reducen sustancialmente propiedades del recubrimiento tales como la resistencia a la corrosión y la homogeneidad en sus propiedades mecánicas (dureza).

REFERENCIAS

- [1] Keong K.G.; Sha W. *Crystallization And Phase Transformation Behavior Of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits And Their Engineering Properties*. Surface.

- [2] W. Riedel. *Electroless Nickel Plating*. ASM International and Finishing Publications LTD, 1998.
- [3] D. Mukherjee and C. Rajagopal, *Electrodeposition of Amorphous Nickel Alloys*, Metal Finishing, Vol. 1, January, pp. 15-19, 1992.
- [4] R. M German *Powder Metallurgy Science*. Ed. Metals Powder Industries Federation (MPIF), Princenton, 1994.
- [5] Technical data of Höganäs. Iron powder ASC 100.29 and SC 100.26, Höganäs AB, Sweden, 2001.
- [6] Normas MPIF. *Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, Metal Powder Industries Federation MPIF, 1999.
- [7] A. Malecki and A. Micek-Ilnicka, *Electroless Nickel Plating from Acid Bath*, Surface and Coating Technology, 123, pp 72-77, 2000.
- [8] G. G. Gawrilov, *Chemical (Electroless) Nickel Plating*, Portcullis Press, Redhill, England, 1979.
- [9] J. Horner, *Microhardness Testing of Plated Coating. Defining Precision and Bias*. International Technology Conference Proceedings, AESF Surface Finishing, 1992.
- [10] D. Poquillón, J. Lemaitre et al. *Cold Compaction of Iron Powders-relations between Powder Morphology and mechanical properties. Part I: powder preparation and compaction*. Powder Technology, 126 (2002), pp. 65-74.
- [11] L-H. Moon, K.H. Kim *Relationship between Compacting Pressure, Green Density and Green Strength of Powder Compacts*, Powder Metallurgy, 27 (2) (1984) 80-84.
- [12] G Bockstiegel. *Relations between pore structure and densification mechanism in the compacting of iron powder.Part I: Compacting Properties*. International Journal of Powder Metallurgy. 3(1). 1967.
- [13] D.S. Rickerby and A. Matthews, *Advance surface coatings: a handbook of surface engineering*, 324 Cahpman and Hall, NY, 1991.
- [14] ASM Handbook, *Surface Engineering*, Volume 5, Third impression, 1999.

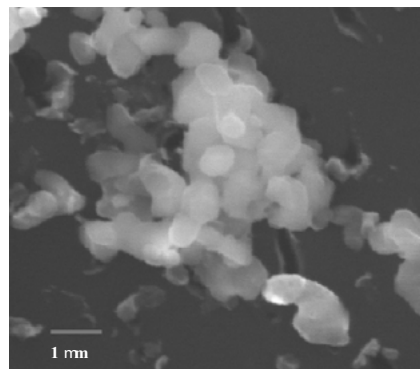
EFFECTO DEL SISTEMA DE AGITACIÓN SOBRE LA CODEPOSITACIÓN DE PARTÍCULAS DE ALÚMINA EN RECUBRIMIENTOS DE NIQUELADO QUÍMICO

Los recubrimientos de niquelado químico en su estado tal como se depositan poseen un grado de cristalinidad muy bajo, que para fines prácticos, es casi amorfo. Esta característica es la que les confiere, especialmente, resistencia a la corrosión ante diversos medios. Con la finalidad de aumentar la dureza de los depósitos de niquelado químico (NQ) es posible realizar tratamientos térmicos, aumentando el grado de cristalinidad de los mismos, mejorando su capacidad de resistir el desgaste cuando se le aplican cargas deslizantes. Sin embargo, esta ventaja tiene como efecto negativo, una menor resistencia a la corrosión por la formación de límites de grano. Una alternativa para obtener un depósito resistente a la corrosión y al mismo tiempo resistente al desgaste, es mediante la codepositación de partículas duras o partículas que disminuyan el coeficiente de fricción entre las superficies deslizantes^[1]. En la actualidad son diversos los trabajos de investigación que se han realizado para obtener con éxito recubrimientos de niquelado químico compuesto, donde se tiene una matriz metálica de Ni-P e incrustada en ella partículas de materiales diversos como: Al_2O_3 , SiC, WC, teflón, diamante, nitruro de boro, etc.^{[2][3]}. En este sentido, uno de los principales problemas tecnológicos ha sido lograr depósitos compuestos con una distribución homogénea de las partículas dentro de la matriz. Tal dificultad se deriva de las características propias de las partículas por codepositar tales como: su densidad, composición química y tamaño. Es sabido que los materiales con densidad elevada tienden a sedimentarse dentro de la solución de niquelado. Adicionalmente, las partículas muy pequeñas son propensas a formar aglomerados y del mismo modo, su composición química puede influir en la estabilidad (evitar descomposición de manera espontánea) de los baños de niquelado. Por lo anterior, es de relevancia tecnológica investigar sobre los métodos para mantener en suspensión las partículas por codepositar durante el depósito de recubrimientos de NQ. En el presente trabajo se muestran como un ejemplo de este tipo de depósitos compuestos, resultados asociados a la codepositación de partículas de alúmina, Al_2O_3 , sobre un sustrato metálico de acero 1018, empleando tres métodos de suspensión de las partículas dentro del baño de niquelado: inyección de aire, agitación mecánica y un surfactante.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las partículas codepositadas son de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una densidad de 3.98 g/cm^3 y un $D_{m,50}$ igual a $1.06\text{ }\mu\text{m}$, cuya dureza es 1650 HV_{100} ^[4]. En la micrografía de la figura 1 se puede apreciar la morfología de estas partículas.

FIGURA 1. Partículas de alúmina con $D_{m,50} \approx 1\text{ }\mu\text{m}$. MEB



En la tabla 1 se muestra el diseño experimental realizado para evaluar el efecto del tipo de agitación sobre la codepositación de partículas de alúmina. La formulación del baño de niquelado químico así como las condiciones para llevar a cabo los depósitos fueron las mismas que se mencionaron en el trabajo anterior^[5].

TABLA 1. Condiciones experimentales para codepositar partículas de alúmina

Tipo de agitación	Condiciones de suspensión de las partículas	Concentración de Al_2O_3 en la solución (g/l)
Mecánica	330 rpm 630 rpm 1450 rpm 2450 rpm	0.5
	330 rpm 630 rpm 1450 rpm 2450 rpm	2

Tipo de agitación	Condiciones de suspensión de las partículas	Concentración de Al ₂ O ₃ en la solución (g/l)
Mecánica	330 rpm 630 rpm 1450 rpm 2450 rpm	7
	330 rpm 630 rpm 1450 rpm 2450 rpm	10
Aire	16 ml/s 76 ml/s 136 ml/s	0.5
	16 ml/s 76 ml/s 136 ml/s	2
	16 ml/s 76 ml/s 136 ml/s	7
	16 ml/s 76 ml/s 136 ml/s	10
Surfactante	0.04 g/l 0.09 g/l 0.17 g/l 0.35 g/l 0.52 g/l	7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema de suspensión por agitación mecánica

En las figuras 2 y 3 se muestran los gráficos correspondientes al efecto de la agitación mecánica sobre la cantidad de partículas de alúmina codepositadas y la dureza en escala HV₁₀₀.

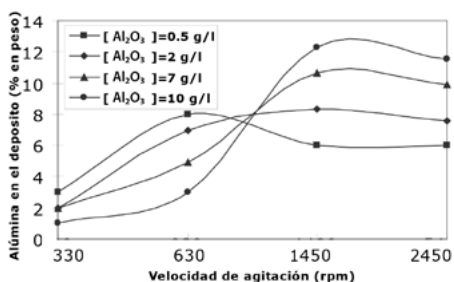


FIGURA 2. Efecto de la velocidad de agitación y concentración de partículas de Al₂O₃ en el porcentaje en peso de alúmina en el recubrimiento

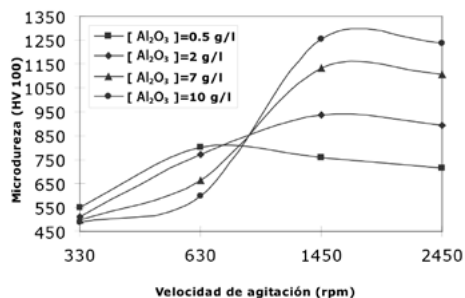


FIGURA 3. Efecto de la velocidad de agitación y concentración de partículas de Al₂O₃ en la microdureza del recubrimiento

En las gráficas de la figura 3 se aprecia que para cualquier concentración de alúmina en la solución, la tendencia es de un incremento del porcentaje en peso de partículas en el recubrimiento al incrementar la velocidad de agitación, hasta que alcanza un máximo, el cual es diferente para cada concentración (por ejemplo para la concentración de 0.5 g/l de Al₂O₃ en el baño, el valor máximo de alúmina en el recubrimiento se obtiene para velocidades de 600 rpm aproximadamente), y a partir de este instante, la proporción de alúmina en el recubrimiento se mantiene constante o disminuye ligeramente. El incremento en la proporción de alúmina en los recubrimientos se debe básicamente a que al aumentar la velocidad el número de partículas que el sistema es capaz de suspender mejora y la existencia de un valor máximo para cada caso es atribuible a la diferente capacidad de cada solución de níquelado químico compuesto, para que se mantenga en suspensión el máximo número de partículas. Así, la velocidad óptima de codepósito está determinada por la cantidad de partículas adicionadas, lo cual representa la cantidad de alúmina que ha de mantenerse en suspensión en la solución y por la velocidad de agitación mecánica, de la cual depende la capacidad de suspensión del sistema.

La ligera disminución a partir de este máximo en la proporción de alúmina en el recubrimiento, se debe a la generación de demasiada turbulencia, ocasionada por el incremento en la velocidad de agitación. Una agitación excesiva puede imprimir demasiada fuerza centrífuga en las partículas, haciendo

menos favorable su adhesión e incrustación en la matriz de Ni-P. En la figura 3 se observa un comportamiento estrechamente ligado con la proporción de alúmina en el recubrimiento, lo cual es razonable debido a que el incremento en dureza del recubrimiento está ocasionado únicamente por la presencia de partículas de alúmina en el recubrimiento. A velocidades muy bajas, los valores de dureza obtenidos son de 500 a 600 HV_{1000} , lo cual indica que esos recubrimientos son casi simples de Ni-P^[6], mientras que al incrementar la proporción de alúmina, la dureza incrementa notablemente con tendencia hacia el valor de dureza de la alúmina (1650 HV_{100}).

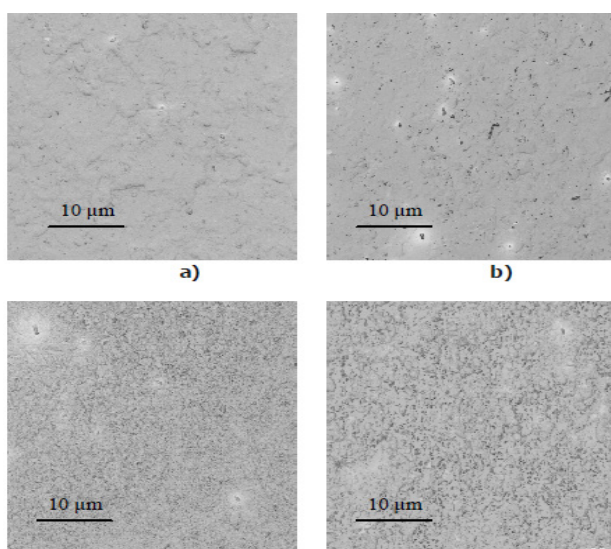


FIGURA 4. Morfología de los recubrimientos obtenidos a diferentes velocidades de agitación mecánica para $[Al_2O_3]=7$ g/l.

a) $v=330$ rpm, b) $v=630$ rpm, c) $v=1450$ rpm y
d) $v=2450$ rpm, a 1000X. MEB

La figura 4 contiene micrografías obtenidas por MEB, en las cuales se observa el efecto de las diferentes velocidades de agitación sobre la morfología de los recubrimientos obtenidos con el sistema de suspensión mediante agitación mecánica. Como se puede observar, para cada una de las micrografías, existe una mayor cantidad de partículas (puntos negros), para velocidades de agitación más elevadas.

Sistema de suspensión por agitación con aire

En la figura 5 se muestra el efecto del caudal de aire y la concentración de alúmina en la solución, sobre el porcentaje de la alúmina en el recubrimiento. En el gráfico se puede apreciar que al incrementar el caudal de aire, se consiguen recubrimientos con un mayor número de partículas codepositadas a excepción del que se obtiene cuando las concentraciones de Al_2O_3 en la solución son bajas (0.5 g/l a 2 g/l).

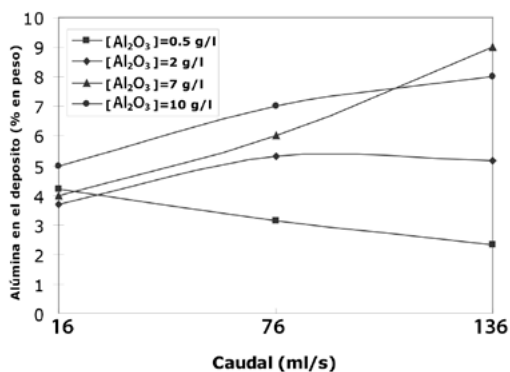


FIGURA 5. Efecto del caudal de aire y la concentración de alúmina en la solución en el porcentaje de alúmina en el recubrimiento

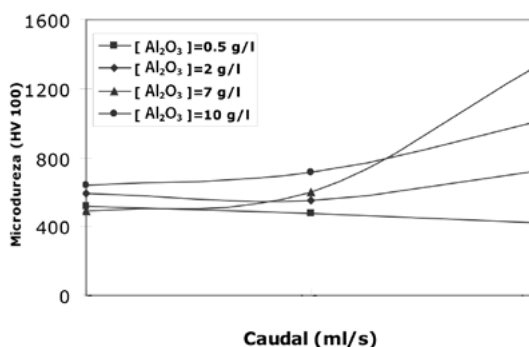


FIGURA 6. Efecto del caudal de aire y la concentración de alúmina en la solución en la dureza del recubrimiento

Este incremento es consecuencia, para concentraciones más elevadas de alúmina en el baño, del aumento en la capacidad de suspensión de partículas al elevar el caudal de aire. Sin embargo, para la concentración más baja, se presenta una disminución del número de partículas codepositadas con el incremento del caudal, lo cual se puede aceptar considerando que este incremento de caudal genera turbulencia en la solución, ya que se ha sobrepasado el valor de caudal necesario para mantener en suspensión las partículas que contiene la solución, lo cual provoca un movimiento desordenado de las partículas suspendidas, dificultando de este modo el mecanismo de codepositación. En la figura 6 se muestra cómo el incremento en el caudal mejora prácticamente para todos los casos, la dureza del recubrimiento. El comportamiento que se muestra en la figura del efecto del caudal de aire sobre la dureza es una consecuencia directa de la presencia o no de partículas de alúmina en el recubrimiento. Así, a

mayor concentración de Al_2O_3 , será más duro el recubrimiento y viceversa. En la figura 7 se muestran las micrografías de algunos de los recubrimientos obtenidos mediante el empleo de aire como sistema de suspensión de las partículas de alúmina en la solución. Nuevamente, las imágenes apoyan los resultados. Particularmente en este caso, se observa que a medida que aumenta el caudal de aire, se incrementa la proporción de alúmina en el recubrimiento (zonas más oscuras de la micrografía). También de la observación se extrae que la morfología que presenta este tipo de recubrimientos es aparentemente discontinua, se llega a apreciar microporosidad del recubrimiento y una distribución heterogénea de las partículas.

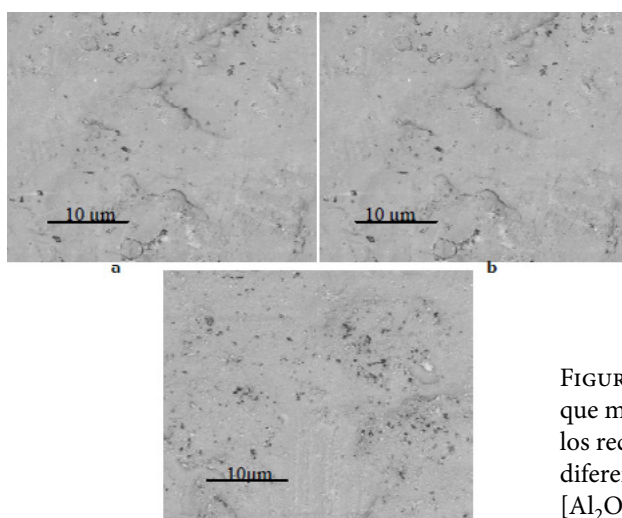


FIGURA 7. Micrografías a 1000X que muestran la morfologías de los recubrimientos obtenidos a diferentes caudales de aire para $[\text{Al}_2\text{O}_3]=7$ g/l. a) 16 ml/s, b) 76 ml/s y c) 136 ml/s. MEB

Sistema de suspensión por adición de agente surfactante

Para esta parte del estudio, se seleccionó la composición de 7 g/l de alúmina en el baño, debido a que, conociendo el comportamiento del agente surfactante para una concentración dada, se puede deducir el comportamiento a otras concentraciones. Se realizaron 5 ensayos modificando la concentración del surfactante dentro del baño de niquelado químico: 0.04, 0.09, 0.17, 0.35 y 0.52 g/l, con la finalidad de encontrar la concentración óptima de surfactante para mantener la mayor cantidad de partículas de alúmina suspendidas en la solución.

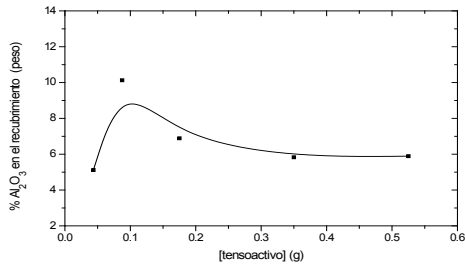


FIGURA 8. Porcentaje en peso de la alúmina en el depósito respecto a la concentración de surfactante

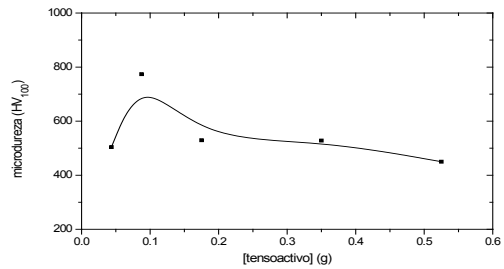
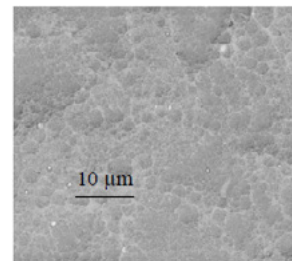


FIGURA 9. Comportamiento de la microdureza respecto a la concentración de surfactante

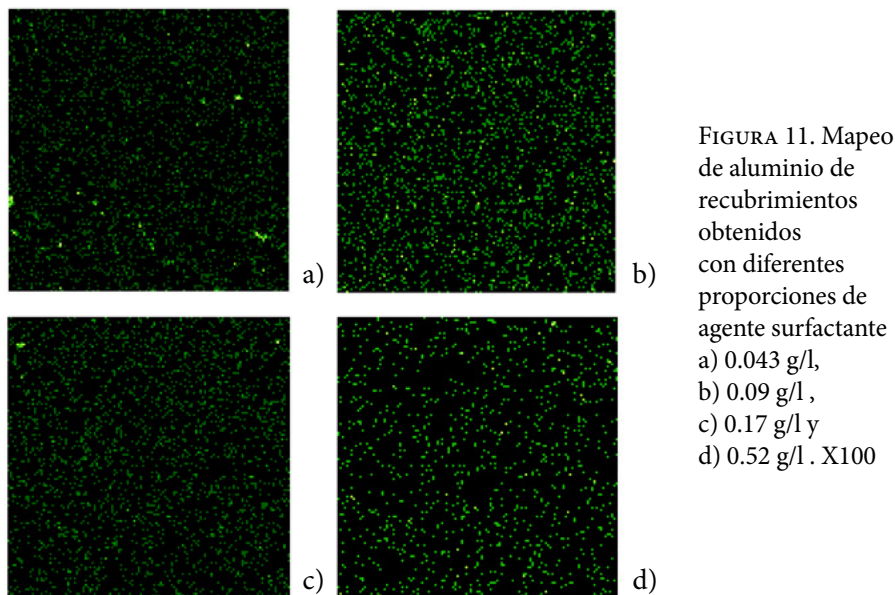
El comportamiento del porcentaje en peso en el recubrimiento de la alúmina con respecto a la concentración de surfactante, mostró que a concentración de 0.09 se encuentra el punto con mayor porcentaje de alúmina. Fuera de ese punto, el porcentaje de alúmina codepositada en el recubrimiento disminuye por ambos lados, especialmente a concentraciones inferiores de surfactante.

Con el sistema de suspensión con agente surfactante, los mejores resultados de dureza fueron para concentraciones de surfactante cercanas a 0.09 g/l. Lo anterior está directamente relacionado con la presencia de alúmina en el recubrimiento. En la figura 10, se muestra el aspecto superficial del recubrimiento a concentraciones del surfactante de 0.09 g/l y en la figura 11 se muestran mapeos de aluminio. El aspecto morfológico que muestra el recubrimiento es el típico de un recubrimiento de Ni-P obtenido sin la codepositación de partículas^[7]. Sin embargo, los mapeos revelan la cantidad de alúmina superficial en el recubrimiento (es diferente al total obtenido mediante análisis químico), obteniendo un mayor contenido de alúmina cuando se emplean concentraciones de surfactante de 0.09 g/l (figura 11 b).

FIGURA 10. Aspecto superficial del recubrimiento obtenido con el uso de surfactante) $[(\text{Na}_3\text{PO}_4)_n]=0.08$ g/l. En escala X1000



Las micrografías no muestran grandes diferencias entre los recubrimientos, exceptuando aquel en que la proporción de surfactante es de 0.0435 g/l, en el cual el mapeo indica que es menor la cantidad de alúmina codepositada.



De manera general, examinando todos los resultados experimentales, es evidente que existe una relación entre la proporción de Al_2O_3 en el recubrimiento y la dureza, lo cual se corrobora al comparar las figuras que muestran estos dos parámetros, independientemente del sistema empleado para mantener en suspensión las partículas en la solución. A pesar de lo anterior, esta relación no es directamente proporcional, lo cual se debe posiblemente a que el valor de dureza no solo depende de la presencia de alúmina, sino que depende de sus características morfológicas y de la distribución de esta en el recubrimiento.

CONCLUSIONES

El sistema de suspensión de partículas de Al_2O_3 con agitación mecánica es el que presenta mayor porcentaje en peso de partículas de alúmina. El incremento de la velocidad de agitación produce un aumento en el número de partículas codepositadas además de una distribución más homogénea,

obteniendo una mayor dureza en toda la superficie recubierta. El mejor recubrimiento fue el que se obtuvo con una concentración de alúmina de 10 g/l en la solución, con una velocidad de agitación de 1450 rpm.

El sistema de suspensión con aire produce recubrimientos más heterogéneos y presenta más irregularidades en sus propiedades físicas. Un incremento en el caudal de aire produce aumento en el número de partículas codepositadas, así como valores de dureza más elevados. El mejor recubrimiento fue a una concentración de 10 g/l a un caudal de 76 ml/s.

El uso de un agente surfactante para la suspensión de partículas de alúmina es una buena opción debido a que genera recubrimientos con distribuciones de partículas más homogéneas. El mejor resultado de concentraciones de surfactante utilizado fue de 0.09 g/l.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://www.surfacetechology.com/cdc.htm>.
- [2] <http://www.microplating.com>.
- [3] Electroless nickel composite coatings, Lloyd Ploof, Advanced Materials & Processes, ASM International, may 2008, pp 36-38.
- [4] *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, p. 473
- [5] A. M. Bolarín, F. Sánchez, A. Barba, O. Coreño, J. Coreño, "Electroless Nickel Plating of Atomised and Sponge Iron Compacts". *Surface Engineering*. 19 (5), 364-368, Maney Publishing, UK, 2003. ISSN: 0267-0844
- [6] Sánchez De Jesús, F; Hernández Quintero, A. *Desarrollo de un recubrimiento químico con adición de partículas duras sobre aceros*. Tesis de Licenciatura. U.N.A.M. (1993).
- [7] Electroless nickel plating, Wolfgang Riedel, ASM International., Finishing publications LTD. pp 31-59.

GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS TERNARIOS Ni-P-Mo

Generalidades de los depósitos ternarios Ni-P-Mo

El esfuerzo por desarrollar y producir recubrimientos Ni-P cada vez mejores, más resistentes y con mayores aplicaciones, condujo a la creación de aleaciones ternarias para deposición con diversos metales como Fe, Cr, Zn, Sn, Cu, Co, Re, V, W y Mo.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el campo de los revestimientos ternarios, la producción de artículos técnicos y patentes es mucho menor que la que se tiene en el estudio de los depósitos de Ni-P, solos o con partículas. Aproximadamente, la décima parte de las publicaciones anuales sobre recubrimientos Ni-P recopiladas por herramientas de búsqueda en internet como Scirus, Ingenta, Science Direct y otras^[1] tienen que ver con el desarrollo de depósitos ternarios, y de ellos, solo unos pocos —muy pocos realmente— han encontrado aplicación comercial.

Si en primera instancia estos resultados inducen a pensar en las dificultades tecnológicas de creación de tales depósitos o en su posible falta de propiedades que les den aplicaciones, lo que debe verse realmente detrás de ellos es que, en términos de una adopción práctica, estas tecnologías se encuentran en el principio de su desarrollo, el cual seguramente alcanzará más y mejores resultados prácticos durante el presente siglo. En la misma condición de circunstancias estuvieron los depósitos Ni-P de Brenner y Rieddell^[2] a principios de los años cincuenta, y ello no fue obstáculo para su espectacular crecimiento de años posteriores.

Los años noventa vieron el renovado esfuerzo por desarrollar depósitos autocatalíticos Ni-P con mejores propiedades fisicoquímicas, a través de la adición de un tercer elemento de aleación. Conocidos generalmente como depósitos Ni-P-Me o de “tercera generación”, en realidad no son simplemente aleaciones ternarias, sino soluciones sólidas muy complejas en las que también entran en composición, rigurosamente hablando, otras sustancias presentes en el baño, como H, Pb, Cd, HPO₃, además de Fe y C, si el sustrato es

un acero. Empero, como en otros casos de la metalurgia de proceso, solo se toman en cuenta los dos elementos aleantes de mayor importancia y presencia en el recubrimiento base níquel, cuyo efecto es más evidente como tal y no como elemento residual.

Existe un cierto número de limitaciones para la deposición de un metal en aleación con Ni-P. Empezando por el hecho de que no debe interferir con el proceso catalítico del níquel, y porque su reducción queda determinada por su potencial electroquímico así como por su propia actividad catalítica en el proceso de reducción. Un buen número de metales puede ser reducido químicamente para formar una aleación ternaria, aun cuando ellos mismos no sean activos catalíticamente hablando y mientras no sean inhibidores de tal reacción. En tales casos, el metal puede depositarse fácilmente, como el Re, Co o Fe. El renio es muy fácil de reducir junto con el níquel cuando se encuentra en soluciones de $KReO_4$, aun en concentraciones del orden de 1.5 g/l. Dado que el Re es fuertemente catalítico, alcanza contenidos de hasta 45% en los depósitos. Su alto punto de fusión lo hace útil en aplicaciones que requieren estabilidad térmica a moderadas y altas temperaturas. Mencer^[3] estudió sus procesos de recristalización a partir de deposiciones amorfas, encontrando que cuanto mayor es el contenido de Re, más alta se va volviendo la temperatura de recristalización. Los recubrimientos Ni-P-Fe se emplean en aplicaciones donde las propiedades magnéticas del depósito son la principal característica de diseño; asimismo, la presencia del Fe mejora la resistencia a la corrosión en ambientes alcalinos^[4]. La aleación Ni-P-Co es, quizás, la más importante en términos prácticos, ya que se le usa extensamente para el almacenamiento magnético de datos (en especial de sonido). Con sulfato de cobalto en soluciones alcalinas con concentraciones de 14 a 30 g/l, se pueden conseguir contenidos de hasta 37% Co y, por lo mismo, muy bajos contenidos de fósforo (1-2% P). Tal como se depositan son amorfas y anisotrópicas, pero el tratamiento térmico modifica su cristalinidad y sus propiedades magnéticas, induciendo texturas que facilitan la tarea del almacenamiento magnético^[5, 6].

Existe otro grupo de metales, que se reducen con dificultad, como el Cr y el Cu, por lo que solo pequeñas cantidades pueden ser incluidas en el depósito. La adición de estos metales se hace para mejorar la resistencia a la corrosión

del revestimiento. En el caso del cobre se emplean soluciones alcalinas con concentraciones de CuSO_4 del 0.6 a 4 g/l. La presencia del ión Cu^{2+} induce la formación de un revestimiento oscuro muy resistente a la corrosión, que puede alcanzar durezas de 600 HV_{100} , pero que vuelve muy sensible la rugosidad a la presencia de los aditivos del baño^[7]. Los depósitos amorfos pueden desarrollar texturas en las direcciones cristalinas ^[111] y ^[112] con el tratamiento térmico, induciendo problemas de esfuerzos internos pero mejorando la adherencia^[8]. Para lograr la presencia del cromo en un revestimiento, este debe crearse primero como una aleación Ni-P depositada de una solución de hipofosfito, para luego modificarse químicamente por la adición a la solución de un cloruro de cromo (III). Según Riedel^[9] y Sha^[10] esto se debe a que ningún agente reductor de los que se emplean en el niquelado químico es lo suficientemente fuerte para reducir los iones de cromo a su forma elemental.

También existen otros metales que inhiben la reacción de catalización o reducen grandemente la velocidad de deposición, pero cuya presencia en el recubrimiento Ni-P mejora sensiblemente su resistencia a la corrosión, sus propiedades magnéticas o su estabilidad a alta temperatura. Ejemplo de ello son el Sn, Zn, W y Mo. El estaño se deposita a partir de un cloruro SnCl_2 en solución. El depósito Ni-P-Sn puede ser tratado térmicamente para producir la precipitación del intermetálico SnNi que es muy duro y le da al revestimiento excelentes propiedades de dureza y resistencia al desgaste^[11], pero no mejora la resistencia a la corrosión, a menos que se agregue con cobre^[12]. El zinc se emplea para crear depósitos Ni-P-Zn con propiedades superiores de resistencia a la corrosión que el zincado puro. Se puede codepositar favorablemente a buena velocidad cuando el pH es fuertemente alcalino. Valova et al.^[13] encontraron que la presencia del Zn tiene efectos benéficos en el comportamiento magnético del recubrimiento e induce la cristalización aun en la condición tal como se deposita.

El tungsteno se adiciona para mejorar las propiedades eléctricas de conductividad y de estabilidades térmica y magnética a moderadas y altas temperaturas. Se emplean diluciones alcalinas de tungstano de sodio (Na_2WO_4) en concentraciones de hasta 0.6 M, que pueden dar contenidos de hasta 20% W en el recubrimiento. En su condición tal como se deposita, la aleación

Ni-P-W es amorfa, con muy buenas características térmicas y de barrera^[14], muy alta dureza y excelente adherencia^[15]. Con el tratamiento térmico se modifican estas propiedades ya que cambian las condiciones de cristalinidad del depósito, encontrándose que a mayor contenido de W, mayor es la presencia de fase cristalina; también pueden ser endurecidas por precipitación de Ni₃P en matriz de Ni-W y mejoradas en su estabilidad térmica, en particular a los 400°C^[16].

Tien et al.^[17] confirmaron que con el tratamiento térmico adecuado, los depósitos amorfos Ni-P-W pueden llevarse a diversos grados de cristalinidad; conforme se calientan los recubrimientos. El fósforo y el tungsteno se van disolviendo dentro de la matriz de níquel, en orientaciones preferenciales sobre los planos^[111]. Por arriba de los 350°C, conforme progresa la cristalización, se produce la precipitación del intermetálico Ni₃P, el cual incrementa la dureza, pero el W queda retenido en la solución sólida de Ni, mejorando aún más la dureza de la solución y contribuyendo a su estabilidad térmica. La incorporación del tungsteno puede llevar la dureza del depósito a valores de 562-703 HK (53-61 HRc) y con la precipitación del intermetálico se pueden alcanzar los 1537 HK (75 HRc).

Depósitos de Ni-P-Mo

Las propiedades de un depósito Ni-P dependen fuertemente de su contenido de fósforo^[9] pero las modificaciones en el contenido de este aleante no mejoran la estabilidad térmica del revestimiento. Por ello, se consideró la posibilidad de incluir en su composición a metales refractarios como el molibdeno, que se agrega para mejorar la estabilidad térmica así como la resistencia a la corrosión, además de incrementar la dureza y a la resistencia mecánica. El trabajo de diversos investigadores^[18-20] pudo confirmar que los depósitos de Ni-P-Mo tienen un potencial de estabilidad térmica mucho mayor que el de otras aleaciones, lo que le abrió el campo de las aplicaciones eléctricas desde hace tiempo. Empero, los factores de resistencia al desgaste y a la corrosión no parecieron merecer la atención hacia nuevos usos hasta fechas más recientes.

El molibdeno es un metal refractario que se agrega para mejorar las resistencias al calor y a la corrosión, además de ayudar a la dureza y a la resistencia mecánica^[21]. Aunque en un principio se le consideró un material “aeroespacial”, ahora se le emplea en aplicaciones más convencionales dentro de las industrias química, automotriz, de procesamiento térmico, electrónica y nuclear.

Composición de los baños

La deposición de aleaciones de Ni-P-Mo comenzó como un proceso de electrodeposición de Ni-Mo y Fe-Mo investigado por Brenner^[22] y otros^[23,24] a finales de los años cincuenta. El trabajo de estos investigadores y de otros anteriores como Ksycki et al. (1949), Belyaev (1941) y Krause (1933) demostró que el molibdeno puro no puede ser depositado directamente de soluciones acuosas, minerales u orgánicas; la evidencia experimental indica que el molibdeno puro solo puede ser depositado si en el baño está presente algún metal de la familia VIII B, especialmente Ni, Fe y Co. Asimismo, otro hecho experimental que debe destacarse es que para que el molibdeno pueda ser reducido, se requiere que el baño tenga un pH elevado, ya que solo por arriba de un valor de 8 puede existir el MoO_4^{2-} que es la especie química predominante a reducir en un baño con molibdeno^[25].

En consecuencia, para generar un depósito de Ni-P-Mo, el baño químico debe tener los siguientes componentes:

- 1) **Agua**, para formar la base solvente de la dilución.
- 2) **Níquel**, proveniente de una sal como el NiSO_4 o el NiCl_2 ; su forma dentro de la solución debe llevarse a un estado iónico o complejo para poder ser adsorbido por la superficie catalítica.
- 3) **Molibdeno**, proveniente en la gran mayoría de las veces de un molibdato de sodio (Na_2MoO_4), y en el menor de los casos, de un molibdato de amonio ($(\text{NH})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$); su forma debe llevarse al estado iónico MoO_4^{2-} o a un ión complejo para que pueda ser adsorbido por la superficie catalítica.

- 4) **Fósforo**, proveniente de la oxidación del hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2).
- 5) **Complejantes**, estos agentes son muy importantes en este tipo de dilución; se requieren sustancias capaces de formar complejos de níquel y de níquel-molibdeno que sean muy estables y de fácil adsorción. Puede emplearse el pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), que proporciona una velocidad de deposición considerable, aunque el complejante más usado es el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), que forma un complejo Ni-Mo muy estable y cuya velocidad de deposición puede ser incrementada con aumentos en el pH [26].
- 6) **Estabilizadores**, debido a que estos baños suelen contener complejos metálicos muy estables, no es necesario agregarles ningún agente estabilizador.
- 7) **Aceleradores**, no se agregan aceleradores a la solución debido a que la velocidad de deposición puede ser regulada con el pH o con la cantidad de complejante presente.
- 8) **Reguladores del pH y buffers**, para mantener el pH de la dilución en su valor y evitar que cambie bruscamente como consecuencia de la reacción de hidrógeno, se agrega un regulador que puede ser hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio (NH_4OH).

El comportamiento de estas soluciones es muy parecido al de las de deposición Ni-P, es decir, que existe también una adsorción catalítica superficial, una oxidación del hipofosfito y una evolución de hidrógeno. Lo que cambia es la velocidad de deposición, que suele ser más lenta en los baños de Ni-P-Mo. El pH de trabajo de estas diluciones es fuertemente alcalino, ubicándose entre 9 y 11. La consecuencia de esto es que los revestimientos son muy brillantes, pero no alcanzan a tener altos contenidos de fósforo, retienen esfuerzos internos de tensión y pueden llegar a ser totalmente cristalinos en la condición tal como se depositan. El trabajo de Koiwa *et al.*^[19] demostró que las deposiciones de P y Mo son mutuamente excluyentes; es decir, que cuanto mayor es la concentración de molibdeno en el baño, más grande es su concentración en el depósito pero menor es la del fósforo. Esto puede apreciarse más claramente en la figura 1:

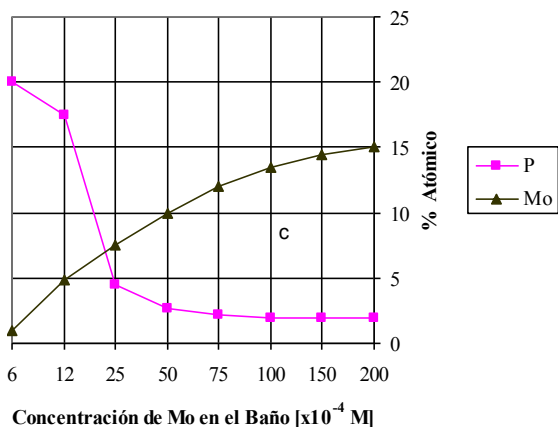


FIGURA 1. Efecto de la concentración de molibdeno en la composición del depósito^[19]

TABLA 1. Formulaciones de niquelado con molibdeno ^[9, 18, 27, 28]

Componente	Tipo de Deposición							
	Química					Electrolítica		
	Koiwa	Bielinzi	Mallory			Podlaha	Ernst	Stepanova
		1	2	3				
Sulfato de níquel	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.19
Molibdato de sodio	≤ 0.02	0.01	-	0.005	0.005	≤ 0.05	0.02	0.11 - 0.13
Ester de molibdeno	-	-	0.006	-	-	-	-	-
Hipofosfito de sodio	0.2	0.2	0.28	0.2	0.3	-	-	-
Citrato de sodio	0.1	-	-	0.2	0.2	0.25 - 0.95	0.3	0.3
Ácido glicólico	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Glicina	-	-	-	0.25	0.1	-	-	-
Fluoroborato de sodio	-	-	-	0.1	-	-	-	-
Ácido succínico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Ácido tartárico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Amoniaco	-	-	-	-	-	al pH	-	-
Hidróxido de sodio	al pH	al pH	-	-	-	-	-	-
Hidróxido de amonio	-	-	al pH	al pH	al pH	-	al pH	al pH
Condiciones de Operación								
pH	9	9.5	10	10	10	9.2 - 10	10.5	9.5
Temperatura [°C]	90	75	90	87	87	25 - 40	25	45
Densidad de corriente [mA/cm^2]	-	-	-	-	-	50	100	100
% Mo depositado	≤ 14	2	25	6	8	≤ 40	16.8	≤ 33
% P depositado	≤ 6	NA	4.5	2	2.1	-	-	-

Nota: Todas las concentraciones en mol/l; NA = no disponible

La composición de los baños puede ir de 20 g/l promedio para el hipofosfito, de 15 a 30 g/l para la sal de níquel y de 2 a 6 g/l para la sal de molibdeno. Las temperaturas de operación fluctúan entre los 85 y los 92°C. La siguiente tabla presenta algunas formulaciones encontradas en la literatura técnica para el niquelado químico con molibdeno^[9, 18]. Se incluyen también algunos de los baños que se emplean para electrodeposición de Ni-Mo, a fin de enfatizar las semejanzas composicionales que existen entre los dos tipos de diluciones^[27, 28].

Mecanismos de deposición

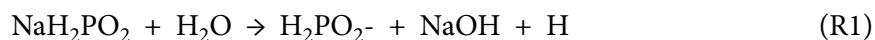
Los procesos de deposición de níquel-molibdeno han sido poco estudiados, aunque los inicios de este campo datan de los años cincuenta, con el propio Brenner^[29] investigando los mecanismos. Sin embargo, el tema sigue siendo controversial hasta el día de hoy, ya que los modelos propuestos para explicar esta fenomenología no han podido ser lo suficientemente completos para proporcionar una descripción razonable de todos los procesos que suceden durante la deposición de níquel con molibdeno.

El mecanismo de codeposición es el que mejor se acepta en la actualidad, aunque se le reconocen todavía varias deficiencias. La idea de una “codeposición inducida” fue propuesta originalmente por Brenner^[24, 29] en la segunda mitad de los años cincuenta. En este modelo se califica al Mo de metal “renuente” cuya actividad química/electroquímica es promovida por un metal “inductor” (de la familia VIII B) para producir una deposición conjunta. Este mecanismo se fue refinando con los años (especialmente durante el decenio de 1990) gracias al trabajo de varios investigadores como Mallory^[18, 30] y Podlaha y Landolt^[27, 31-33]. Es importante remarcar que no existe hasta la fecha un modelo que explique estos mecanismos desde el punto de vista de una deposición química nada más; sin embargo, como también se reconoce en la actualidad que un proceso “electroless” es en realidad una mezcla de reacciones químicas y electroquímicas, los modelos de codeposición electroquímica de Ni-Mo desarrollados por Podlaha, Stepanova^[28] y Uekawa^[34] pueden asumirse como válidos, con los debidos ajustes, para la codeposición química de Ni-P-Mo, dada la semejanza química entre los baños y las condiciones de operación.

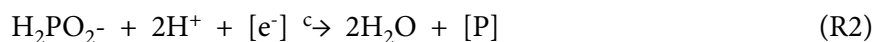
En primera instancia, el mecanismo de codeposición reconoce la independencia de las reacciones de deposición del metal inductor, en este caso el níquel, y para el caso Ni-P-Mo, del fósforo también; por consiguiente, puede escribirse que:

Para el fósforo

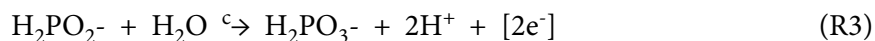
- * Reacción de disolución



- * Reacción catódica de reducción y adsorción

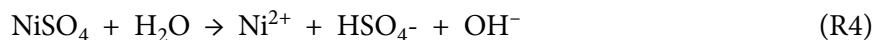


- * Reacción anódica



Para el níquel

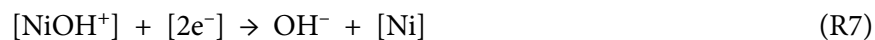
- * Reacción de disolución



- * Reacción catódica de reducción y adsorción



- * Reacción de reducción y adsorción con hidróxido



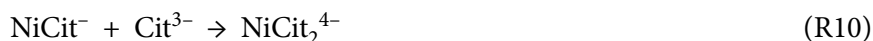
En segundo lugar, en este mecanismo se toma en cuenta la presencia del complejo de citrato, el cual es indispensable para la deposición del Mo, pero que también afecta al proceso del níquel de acuerdo a las reacciones siguientes:

Para el níquel

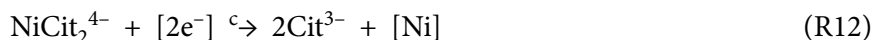
- * Disolución del citrato (con Cit = C₆H₅O₇)



- * Formación de complejos de Ni-Cit



- * Reducción y adsorción del níquel



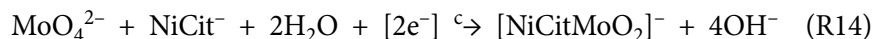
Finalmente, el mecanismo postula la dependencia de la reacción de deposición del molibdeno con el inductor de níquel, en presencia de un complejante de citrato:

Para el molibdeno

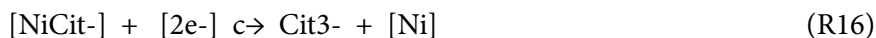
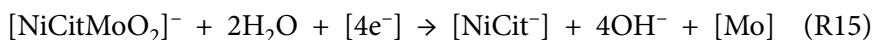
- * Reacción de disolución



- * Formación y adsorción del complejo de Ni-Mo-Cit



- * Reducción de las especies metálicas



El modelo de codeposición es, con mucho, el que mejor describe la fenomenología de deposición de Ni-P-Mo en la actualidad, ya que explica:

- * por qué no se forma depósito en solución ácida,
- * la adsorción catalítica de la superficie,
- * el proceso de codeposición gracias a un metal inductor de la familia VIII B,
- * el papel del complejante,
- * la presencia de óxidos de Mo en el depósito.

Al tomar en cuenta las reacciones independientes de deposición de níquel, describe el efecto del complejante en la deposición de este metal y justifica la presencia de hidróxidos en la película (cuando no alcanzan a reducirse completamente). Este mecanismo presenta, sin embargo, un inconveniente importante: no toma en cuenta que la reducción del Mo(VI) a Mo puro pasa por una etapa intermedia de reducción que involucra al ión Mo(III)^[24, 37] o al ión Mo(IV)^[38], según puede apreciarse en un diagrama de predominancia de Pourbaix^[39].

Efecto de los factores de operación

Como en cualquier otro proceso de niquelado químico, para los revestimientos Ni-P-Mo, los factores de operación controlan no solo la velocidad de deposición, sino también la cantidad de material depositado y su composición.

- a) **Temperatura.** La temperatura del baño es un factor importante a considerar cuando se desea tener una buena velocidad de deposición, ya que las reacciones de oxidación y reducción involucradas en el proceso requieren energía en forma de calor para llevarse a cabo. Los baños alcalinos de hipofosfito pueden operar desde 40 hasta 95°C, pero si la aplicación no requiere revestir plásticos, se prefiere trabajar entre 85 y 95°C para conseguir las más altas velocidades de deposición; de igual manera, con el aumento en la temperatura, los depósitos mejoran en apariencia superficial, volviéndose más suaves y brillantes^[24].

En lo que respecta a la composición del depósito, los trabajos de Case^[24] y Podlaha^[31-33] indican que la temperatura del baño determina el contenido máximo de molibdeno que se puede conseguir en los revestimientos. En ellos se muestra que el máximo de Mo se consigue alrededor de los 50-60°C de temperatura en el baño; pero como esta temperatura es relativamente baja para conseguir una buena velocidad de deposición, deberá establecerse un compromiso razonable entre los objetivos de revestimiento (velocidad vs %Mo) o bien, mejorar el contenido de Mo mediante el control de los otros parámetros de trabajo.

- b) **pH.** Como se mencionó anteriormente, en el rango de soluciones fuertemente alcalinas, es decir, con valores de $\text{pH} \geq 8.5$, la velocidad de

deposición se reduce de manera regular y el contenido de fósforo aumenta suavemente, conforme se incrementa el valor del pH. Para Case^[24] y Podlaha^[31], el contenido de molibdeno sigue el mismo patrón que la velocidad, como puede verse esquematizado en la figura 2.

Al revisar esta figura se observa que los dos investigadores describen aproximadamente el mismo comportamiento del molibdeno como función del pH, es decir, el porcentaje de Mo decrece en tanto aumenta el pH. No obstante, cada uno encuentra un valor máximo de molibdeno para distintos valores de pH. La diferencia puede deberse, muy probablemente, a que usan distintas temperaturas de ensayo (25°C para Case y 40°C para Podlaha), lo que vendría a confirmar el efecto de este parámetro en la composición del depósito.

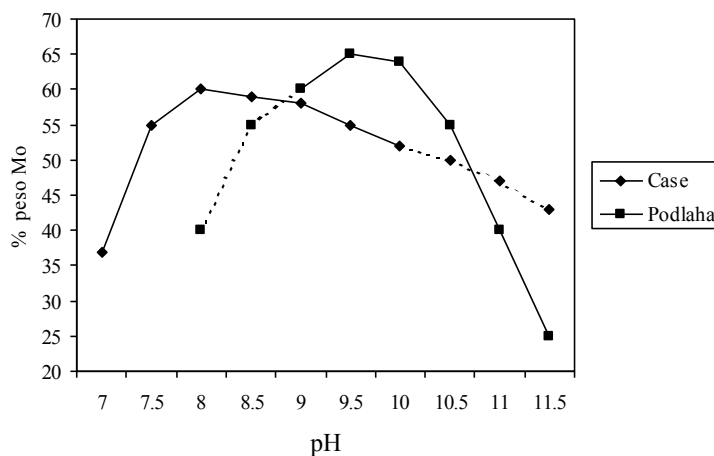


FIGURA 2. Efecto del pH del baño en el contenido de molibdeno en el depósito^[24, 31]

Aunque los datos originales no consideran todo el rango de pH, puede inferirse del diagrama que para conseguir la reducción del molibdato MoO_4^{2-} , se necesita un valor de pH superior a 9. Esto permite confirmar el hecho de que los baños con molibdato presentados en la tabla 1 (que de acuerdo a los mecanismos de deposición contienen MoO_4^{2-} como especie predominante), requieren de un pH de 9 o 10 para poder reducirse a molibdeno puro.

- c) **Composición.** Anteriormente se mencionó que la velocidad y cantidad de deposición, así como la composición del revestimiento, dependen en

gran medida del hipofosfito contenido en el baño, pero no de la concentración de sal de níquel. Asimismo, estas variables son también función de las cantidades de molibdato y complejantes que se incluyen en la disolución para la deposición de Ni-P-Mo.

En general se observa que el contenido de molibdeno en el depósito aumenta a medida que lo hace el molibdato en la solución. Los trabajos de Koiwa et al.^[19], Podlaha^[27, 31-33] y Stepanova^[28] presentan la misma tendencia general, con un crecimiento rápido del contenido de Mo en el depósito para las concentraciones menores a 0.005 mol/l, y luego un crecimiento monotónico, mucho más lento, para el resto. Los valores de Stepanova y Podlaha se ubican más arriba que la de Koiwa, debido a que corresponden a una deposición electroquímica, en donde existe la imposición de una corriente externa que favorece la cantidad de material depositado. No obstante, la semejanza de resultados es muy parecida e indica que el contenido de Mo que se puede obtener con este tipo de deposiciones no es ilimitado y que más bien tienden hacia un valor máximo, el cual dependerá de las condiciones de operación que se estén usando.

Por otro lado, la presencia de altos contenidos de Na_2MoO_4 en el baño tiene un efecto negativo en la velocidad de deposición que se puede conseguir. En efecto, tanto Koiwa como Stepanova encuentran que la velocidad inicial de deposición de 25 $\mu\text{m/hr}$ decae bruscamente a menos de 5 $\mu\text{m/hr}$ poco antes de alcanzar la concentración de 0.005 mol/l; después de este punto, la velocidad se vuelve asintótica hacia cero para todas las concentraciones superiores a dicho valor. Esto representa, sin duda, un inconveniente importante de este proceso, el cual debe ser subsanado mediante un manejo equilibrado entre el resto de los parámetros de proceso: temperatura, pH y concentración de complejante.

El complejante de citrato es un aditivo muy útil para aumentar la velocidad de deposición y la cantidad de molibdeno en el revestimiento. En general se tiene que para todo aumento en la concentración de citrato, más Mo se puede hallar en la aleación y más grueso se vuelve el espesor de capa revestida. Existe, sin embargo, un límite a este fenómeno: para concentraciones de 0.75 M se consiguen contenidos de entre 45 y 50% Mo, pero las posteriores adiciones de citrato al baño ya no cambian significativamente el contenido de Mo en el recubrimiento^[27, 31]. Cuando

se usa pirofosfato como complejante, el comportamiento viene a ser muy semejante, solo que el límite de composición puede llegar a ser un poco mayor al 60% Mo, volviéndose prácticamente un valor constante para concentraciones superiores a los 45 g/l (0.24 M)^[24].

- d) **Agitación.** El contenido de molibdeno en un depósito Ni-P-Mo es altamente dependiente de las corrientes de convección del baño aledañas a la superficie de revestimiento. Según Podlaha^[27, 31-33] debe considerarse al factor hidrodinámico con la misma importancia que los aspectos químicos de pH, composición y temperatura, ya que una solución convenientemente agitada puede hacer que la composición de molibdeno en el recubrimiento suba hasta alcanzar un promedio del 50%, sin tener que recurrir a los otros parámetros de proceso para ayudar a lograr este incremento.

Apariencia

Los depósitos de Ni-P-Mo tienen una apariencia de color gris claro, metálico y semi brillante, de superficie lisa libre de grietas. Es compacto, continuo y adherente, reproduciendo fielmente las irregularidades del sustrato. No presenta ampollas ni desprendimientos. A altos aumentos es posible observar la estructura típica de crecimiento globular descrita en la literatura^[40], según puede apreciarse en la figura 3:

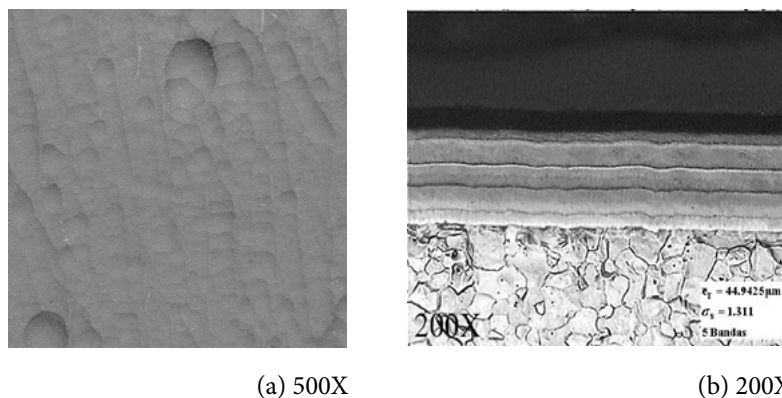


FIGURA 3. (a) Apariencia superficial y (b) Apariencia transversal de los revestimientos

El espesor de los depósitos es muy homogéneo, sin discontinuidades con el sustrato. En su sección transversal presentan el bandeamiento característico de los depósitos alcalinos^[9, 41], con algunos puntos de porosidad.

Cristalinidad

La cristalinidad de un depósito de Ni-P-Mo varía desde la condición prácticamente amorfa de los revestimientos tal como se depositan, hasta el casi 100% cristalino para los depósitos tratados térmicamente a temperaturas elevadas y tiempos prolongados. El tratamiento térmico tiene como efecto el aumentar el grado de cristalinidad y la cantidad y tipo de las fases presentes: solución sólida de Ni-Mo, Ni₃P y MoNi₄.

La estructura cristalina de un revestimiento Ni-P-Mo, evidenciada por difracción de rayos X, se muestra a continuación en la figura 4. El difractograma para la condición tal como de deposita presenta mucho ruido de fondo, lo que se traduce en un estado amorfo pronunciado. Empero, para los ángulos de 21° y 24° se aprecia una muy pequeña fracción de fases cristalinas MoNi y MoNiP. El pico de 45° representa la formación de microcristales de solución sólida de Ni en orientación preferencial (111). El tratamiento a 300°C induce la cristalización de la fase rica en Ni y la desaparición paulatina de las fases metaestables MoNi y MoNiP. A 400°C comienzan a aparecer los intermetálicos que indican los diagramas binarios Ni-P y Ni-Mo, es decir, el Ni₃P y el MoNi₄.

Después de una hora de tratamiento, las cantidades de Ni₃P y MoNi₄ parecen no modificarse, lo que se deduce del hecho que las intensidades de sus picos no se modifican apreciablemente. Esto no pasa con la solución sólida de Ni, cuyo pico (111) crece constantemente hasta alcanzar un máximo con el tiempo más largo. En la secuencia de 500°C la morfología de los difractogramas es básicamente la misma que a 400°, cambiando solamente por el crecimiento del pico de Ni(111) que cada vez es mayor conforme se incrementa el tiempo de tratamiento; de nuevo los picos de Ni₃P y de MoNi₄ parecen no crecer demasiado después de una hora de tratamiento térmico, lo que pudiera indicar que su cantidad permanece en equilibrio mientras que la fase de Ni crece a expensas de las regiones amorfas.

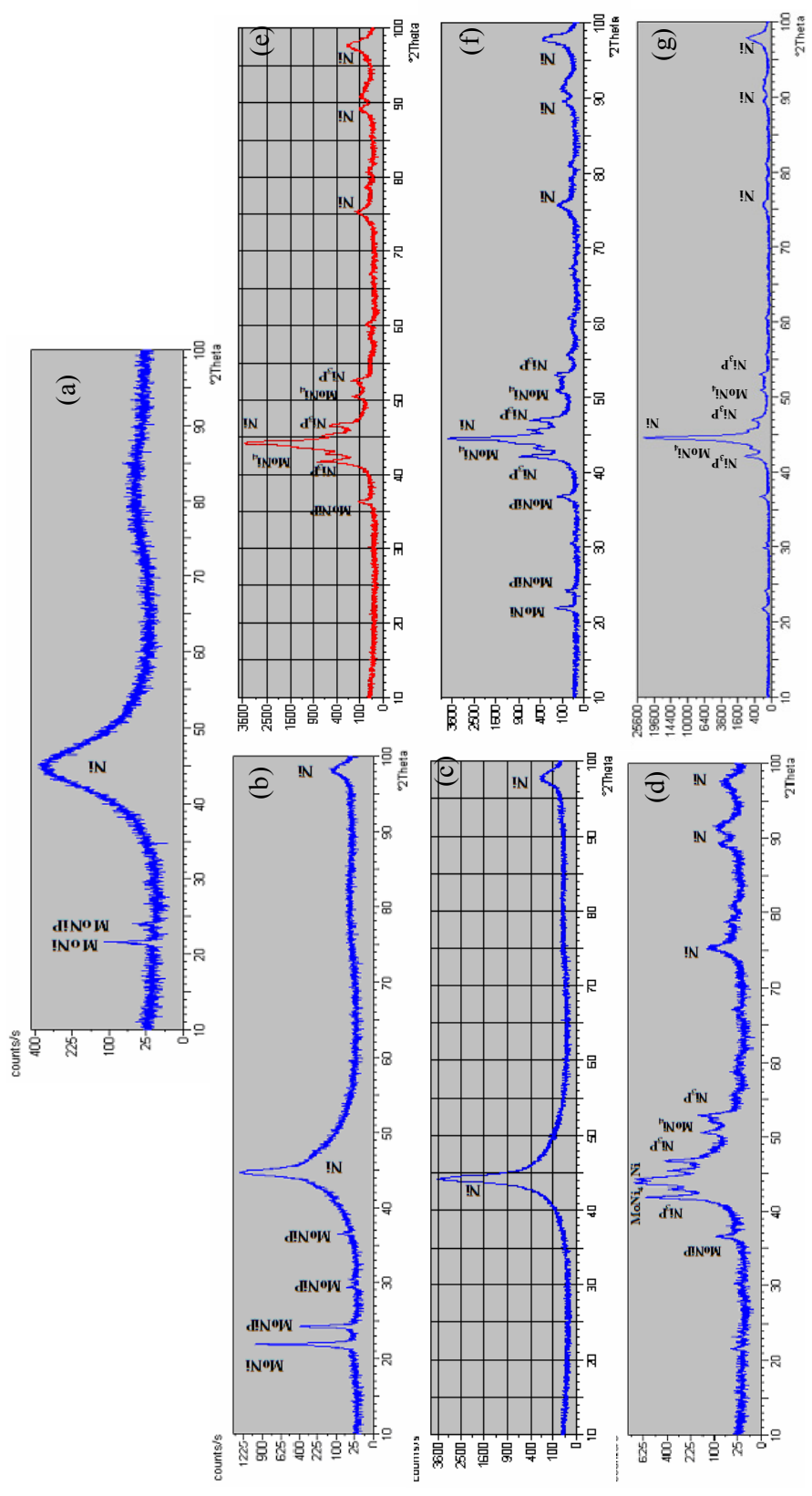


FIGURA 4. Difractogramas que muestran la evolución estructural del depósito conforme se somete a diversos tratamientos térmicos: (a) tal como se deposita, (b) 0.5 hr a 300°C, (c) 4 hr a 300°C, (d) 0.5 hr a 400°C, (e) 4 hr a 400°C, (f) 0.5 hr a 500°C y (g) 4 hr a 500°C [42]

Estructura

Los depósitos de Ni-P-Mo son aleaciones ternarias con contenidos de fósforo que pueden variar entre 1 y 16% y concentraciones de molibdeno de hasta 20%; estas composiciones varían bastante como consecuencia de las condiciones de proceso. De igual manera, la presencia de uno de los elementos aleantes determina la del otro, esto es, que los contenidos de P y Mo son inversamente proporcionales. Tal como se depositan, los recubrimientos pueden ser totalmente cristalinos o semi-amorfos. Pueden incluso llegar a ser totalmente amorfos, pero solo cuando el %Mo es muy bajo y el %P se incrementa lo suficiente como para hacer que el recubrimiento se comporte como una aleación Ni-P.

El proceso de nucleación y crecimiento de estos recubrimientos no ha recibido una atención particular por parte de los investigadores. En el trabajo de Lo^[43] y Mai^[44] existe una breve descripción de la formación de núcleos Ni-P-Mo, los cuales se aglomeran para crear partículas de entre 1 y 0.15 μm de diámetro, correspondiendo el primero a la más baja concentración de Mo (0.001 mol/l) y el último para la más alta (0.01 mol/l). El refinamiento de partículas debido al incremento en el contenido de Mo puede deberse a que este aleante favorece fuertemente la nucleación. Es de suponerse que una vez formadas las primeras partículas, el crecimiento del depósito progresa por adiciones sucesivas de más conglomerados, provocando la formación de un revestimiento que crece tridimensionalmente sobre la superficie catalítica. Aparentemente, la incorporación del fósforo en estos núcleos no sigue un orden particular, pues los revestimientos así formados se componen de regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, siendo esta última la que puede cristalizar para producir un depósito semiamorfo.

El calentamiento de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales que permiten la total cristalización en las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las fases cristalinas, para producir un arreglo Ni-Mo con precipitados de Ni_3P ^[19, 20]. En las películas amorfas se ha observado que la temperatura de formación del Ni_3P crece con el aumento en la concentración de Mo, en tanto que la temperatura de cristalización y transformación a estructura Ni-Mo

decrece con dichos aumentos de Mo, que implican la reducción en el contenido de fósforo. De manera similar, en los depósitos Ni-P la temperatura de formación del fosforo de níquel aumenta con el descenso en el contenido de P^[43-45]. Dado que el orden en el que se forma el Ni₃P y cristaliza la aleación Ni-Mo es inverso, se puede asumir que ambos procesos suceden independientemente el uno del otro dentro de un depósito Ni-P-Mo que se calienta.

Considerando los resultados de difracción y de cristalinidad, se puede asumir un modelo que explica los cambios estructurales del depósito, tomando en cuenta que:

- a) El esquema de Koiwa et al.^[19], con ciertos ajustes pertinentes, puede ser usado para explicar la fenomenología particular de este depósito.
- b) En condición tal como se deposita, el revestimiento se compone de dos regiones principales: una amorfa que contiene Ni, P y Mo y una cristalina como solución sólida de Ni-Mo.
- c) Existe una segregación de Mo que da lugar a una tercera fase cristalina en la condición tal como se deposita.
- d) La formación de los intermetálicos Ni₃P y MoNi₄ ocurre hasta los 400°C y son independientes de la transformación de la fase Ni-Mo.
- e) El comportamiento del Ni₃P en el revestimiento Ni-P-Mo es similar al que ocurre en los depósitos Ni-P, por lo que parece razonable pensar que existe una etapa intermedia de arreglo zonal que dé origen a una región similar.

Los cambios microestructurales que ocurren dentro del depósito Ni-P-Mo, cuando se le somete a tratamiento térmico, se ilustran esquemáticamente en la figura 5.

En ella se indica que la condición tal como se deposita se conforma por tres estructuras principales: una región amorfa Ni-Mo-P sobre la que se concentra prácticamente la totalidad del fósforo presente, una región cristalina que es una solución sólida de Mo en Ni(α) (según el diagrama de equilibrio Ni-Mo^[46]), y otra región que contiene un par de fases cristalinas (MoNi y MoNiP), ricas en molibdeno que se forman por la segregación de este metal.

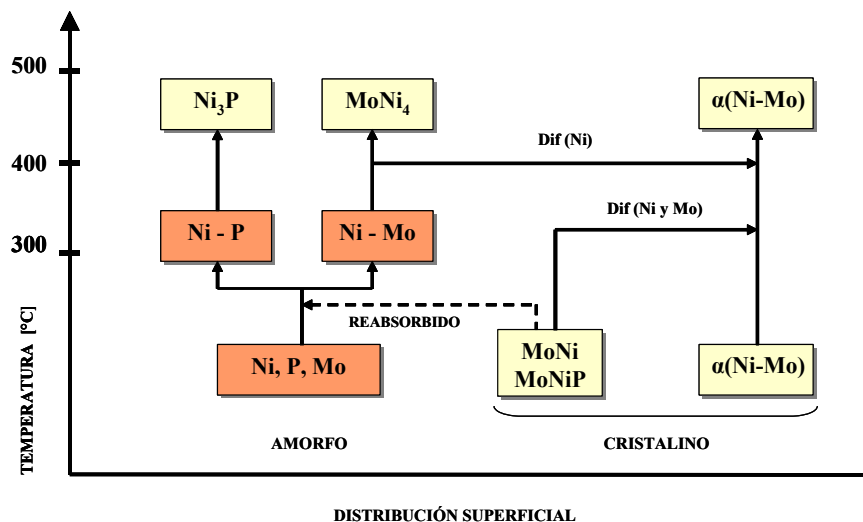


FIGURA 5. Modelo de transformación microestructural [42]

Cuando se calienta este depósito a 300°C, las estructuras de alto molibdeno se disuelven en las zonas circundantes debido a que no son fases de equilibrio para la composición de la aleación: una fracción del Ni y el Mo va a parar a la solución sólida α y el resto (el P y el Ni y Mo remanentes) termina reabsorbido en la región amorfa. Mientras esto ocurre, se produce un reordenamiento zonal en el área amorfa que conduce a la creación de dos regiones distintas: las regiones ricas en fósforo sufren una transformación debido a la difusión que se ha activado con el calentamiento, creando subzonas que concentran todo el fósforo presente (Ni-P) y dejando las áreas adyacentes empobrecidas en este aleante, que devienen en ricas en molibdeno (Ni-Mo). Finalmente, la estructura nanocristalina $\alpha(\text{Ni-Mo})$ comienza su crecimiento gracias a la disolución de las estructuras de alto molibdeno y por la adición de átomos de Ni y Mo que difunden desde la fase amorfa guiados por la presencia del gradiente energético amorfo/cristalino.

A los 400°C, como resultado de esta migración, en las regiones Ni-P ocurre una precipitación de P en forma de Ni_3P . Por otro lado, se observa que la zona Ni-Mo rica en molibdeno, no puede combinarse con la solución sólida $\alpha(\text{Ni-Mo})$, debido a que esta última es una fase cristalina estable. En lugar de ello, solo puede ocurrir una difusión gradual de Ni (reportada por Koiwa^[19]),

que da lugar a un mayor enriquecimiento en Mo de esas zonas, de las que precipita el intermetálico MoNi_4 . Como la matriz de fase α sigue siendo una solución sólida cristalina de Ni(FCC), los intermetálicos Ni_3P y MoNi_4 pueden formarse sobre los planos (111) con sus texturas habituales (110)^[111], inhibiendo un poco el crecimiento de la fase α (esta reducción en la cantidad de fase Ni-Mo cristalizada es consistente con los resultados de Marshall y Lewis^[47]) y provocando una coherencia estructural matriz-precipitado, debido a la cual es de esperarse que se incremente la dureza del depósito a esta temperatura.

Los calentamientos a 500°C permiten alcanzar la cristalinidad casi total del revestimiento. La cantidad de intermetálicos que precipita desde la fase amorfa alcanza su valor de equilibrio, por lo que el remanente contribuye al crecimiento de la solución $\alpha(\text{Ni-Mo})$. Conforme pasa el tiempo, aumentan los tamaños de grano y de partícula precipitada; con dicho incremento, los intermetálicos comienzan a perder coherencia con la matriz α ya que adoptan sus propias formas cristalinas, con lo que la dureza del revestimiento deberá bajar. Con el tiempo suficiente, la estructura del depósito adopta sus tres fases de equilibrio^[48]: una matriz de $\alpha(\text{Ni-Mo})$ con dos fases dispersas, Ni_3P y MoNi_4 .

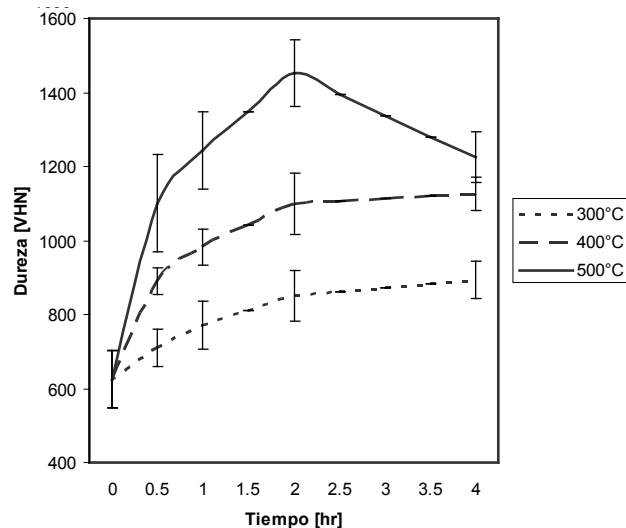


FIGURA 6. Modificación de la dureza como consecuencia de la temperatura de tratamiento térmico

Dureza

La dureza es la variable de control más importante para cuando se realiza un tratamiento térmico. Sus valores reflejan el cambio progresivo en la estructura cristalina y dan una idea de la eficiencia del tratamiento. La figura 6 ilustra dicho cambio.

La figura anterior describe, por un lado, el comportamiento típico del endurecimiento de una aleación por efecto del envejecimiento, y por otro, lo que la literatura^[19, 30, 49, 50] menciona respecto al endurecimiento de un depósito Ni-P. De ella, lo más notable es el nivel de dureza alcanzado en este recubrimiento de Ni-P-Mo, más parecido a lo que se reporta para recubrimientos cerámicos^[51] que para metálicos. Es evidente que la presencia del tercer elemento de aleación modifica sustancialmente la dureza, elevándola hasta en un 65% respecto a lo que se consigue solo con un revestimiento Ni-P.

El máximo de dureza -1452 VHN₁₀₀- ocurre para 500° y no a 400°C como se reporta en las revistas especializadas, aunque sí ocurre para el tiempo habitual de 2 horas. Esto significa que el sobre envejecimiento se comporta de manera semejante al de los revestimientos Ni-P, pero se desarrolla a mayor temperatura gracias a la presencia del Mo.

Cuando el tratamiento es a baja temperatura, el endurecimiento del revestimiento puede explicarse como consecuencia de la transformación amorfo → cristalino y, según Graham^[52], del reordenamiento zonal de las regiones de Ni-P. Como ya se mencionó anteriormente, los nanocristales de Ni(111), que se encuentran en gran cantidad, actúan como centros de nucleación a partir de los cuales se da la cristalización del depósito. Conforme crecen estos cristales, el depósito se va volviendo más resistente a la penetración del indentador, ya que al chocar entre sí conforme van agotando la fase amorfa, producen una gran cantidad de frontera de grano que refuerza a la estructura.

Es importante mencionar que en la literatura de revestimientos de Ni-P^[9, 11, 27, 30, 44, 49-51, 53], se menciona un aumento de dureza a esta temperatura debido a la precipitación del fosfuro Ni₃P. Pero esto no siempre sucede, lo que, por

otro lado, concuerda con lo que reportan Koiwa *et al.*^[19] y otros^[42]. A 300°C los revestimientos Ni-P-Mo se componen de una mezcla de fase cristalina α (Ni-Mo) y fase amorfa que retiene al P y al exceso de Mo. La razón de esta ausencia puede deberse al doble motivo de que la cristalización de la fase α (Ni) consume menos energía y a que el Mo, que seguramente requiere una mayor energía de activación para la difusión, frena la transformación de la fase amorfa y actúa como barrera para la precipitación de los intermetálicos. En este caso, es tan lento el movimiento atómico que no se produce precipitación apreciable y el endurecimiento ocurre lentamente, debido sobre todo a la cristalización de la solución sólida de níquel.

A temperatura media, el endurecimiento procede tanto por cristalización de la estructura amorfa, como por efectos de envejecimiento de la nueva fase cristalizada, pues a esta temperatura sí ocurre la precipitación de los intermetálicos. El endurecimiento es más rápido debido a que hay una difusión más rápida también. Esto se debe a un doble motivo energético: que ahora se dispone de la suficiente cantidad de energía como para emplear una parte en la formación de estas fases (además de la que se usa para la cristalización de la solución sólida de Ni), y a que precisamente la formación de estos intermetálicos —que ya es termodinámicamente posible— ayuda a reducir la energía global del sistema llevando al depósito a un arreglo de menor energía, que en este caso es un patrón de más alta cristalinidad.

A alta temperatura, se tiene la más alta velocidad de difusión de las especies químicas, lo cual, al usar a los nanocristales de Ni como núcleos, favorece fuertemente el crecimiento de las fases cristalinas. Así, la dureza crece con la más alta velocidad posible, hasta alcanzar un valor máximo de 1452 VHN a 2 horas de tratamiento, misma que no ha sido reportada anteriormente por ningún investigador que haya trabajado revestimientos Ni-P. Este valor es superior al endurecimiento de 1100 -1200 VHN que se obtiene con un cromado, y parece más propio de un material cerámico que de uno metálico. Cabe mencionar que en los revestimientos de Ni-P, el máximo de dureza (1050 a 1100 VHN) se alcanza también a las 2 horas de tratamiento, pero a una temperatura de 400°C^[9, 49, 50]. Esto confirma una vez más que la presencia del Mo retrasa las reacciones, y contribuye, por otro lado, al aumento adicional

de dureza debido, muy probablemente, a que el intermetálico MoNi_4 produce una distorsión adicional al acoplarse coherentemente con los planos (111).

Resistencia a la corrosión

Una de las características más atractivas de los revestimientos de níquel es su magnífica resistencia a la corrosión para la mayoría de los medios agresivos. Solo las sustancias fuertemente oxidantes son las que le producen un daño de consideración. En general, los recubrimientos se corroen en presencia de los reactivos que atacan al níquel puro, pero su resistencia es función del porcentaje de fósforo presente en la aleación^[54], encontrándose que mientras más alto es este (>8 %P), mejor es la resistencia. Por su parte, la presencia del molibdeno en una aleación de níquel mejora notablemente su resistencia a las corrosiones por picado y bajo tensión (Robertson, 1951). Esta resistencia es también función del contenido de Mo, y en general se encuentra que desde el 3 % Mo tiene una buena respuesta a los medios agresivos, especialmente los clorados^[55], por lo que se les prefiere para la producción y el manejo de ácido clorhídrico.

Sin embargo, la adición de Mo a un recubrimiento de Ni-P parece tener muy poco o ningún efecto benéfico en las propiedades de corrosión del depósito. De algunos resultados^[9, 42, 56, 57], se puede inferir que la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de Ni-P-Mo depende de dos factores interrelacionados: su composición química y su estructura cristalina.

Para el análisis del primero de estos factores, es conveniente detallar la estructura de estos depósitos. Se mencionó que en su condición tal como se deposita, los revestimientos de Ni-P-Mo se componen de regiones amorfas de Ni, P y Mo que contienen en su interior microcristales de Ni-Mo y cristales de MoNi y MoNiP . Se supone que una vez formadas las primeras partículas, el crecimiento del depósito progresa por adiciones sucesivas de más conglomerados en los que la incorporación del P y el Mo no sigue un orden particular, pues los revestimientos así formados se componen de regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, siendo esta última la que

puede cristalizar para producir el depósito semi-amorfo. Por su parte, la segregación del Mo produce regiones ricas en este metal que también llegan a cristalizar. Consecuentemente, la diversidad zonal en la superficie de deposición tiene su origen en la manera como las reacciones de deposición van usando la superficie catalítica^[27, 28, 31-33]. Así, el depósito se va conformando por “*clusters*” atómicos de composiciones diversas, muy alejadas del concepto de homogeneidad que se esperaría tener en una solución sólida obtenida por otros medios.

Longfei et al.^[58] encontraron que la diversidad zonal produce microceldas galvánicas que provocan la corrosión por picado del revestimiento. Estas microceldas se forman:

- a) entre las regiones amorfas ricas en P (catódicas) y las cristalinas de Ni-Mo (anódicas),
- b) entre la segregación de Mo (catódica) y la matriz de Ni (anódica),
- c) e inclusive entre el interior (catódico) y el exterior (anódico) de un glóbulo de deposición, ya que estos suelen contener más P en el centro que en la periferia.

En estos pares galvánicos, existe un flujo de electrones de la región más activa o anódica hacia la más noble o catódica; el flujo electrónico deja al material anódico con una diferencia de electrones que se refleja en un mayor contenido de iones, los cuales pasan al electrolito (la solución de ataque) disolviendo el ánodo y provocando su corrosión.

El calentamiento de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales que permiten la cristalización de las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las fases cristalinas para producir un arreglo de Ni-Mo con precipitación de Ni_3P y MoNi_4 . La nucleación de estos intermetálicos produce un empobrecimiento en P y en Mo en las regiones adyacentes. Como estos componentes son los que confieren la mejora en la resistencia a la corrosión, las zonas empobrecidas se vuelven más anódicas (mientras que los precipitados y el resto de la matriz devienen catódicos), y por lo mismo, más sensibles al ataque de los medios agresivos. Consecuentemente, los revestimientos no

presentan las propiedades de resistencia a la corrosión que cabría esperar desde un punto de vista netamente composicional porque no forman una solución sólida sino una mezcla de fases. Es decir que la adición de Mo y/o el aumento en el contenido de P no aseguran “*per se*” un efecto benéfico en la resistencia del recubrimiento, en tanto su presencia no sea homogénea a todo lo largo y ancho del depósito.

El segundo de los factores se refiere al efecto de la estructura cristalina en la resistencia a la corrosión. Varios investigadores^[51, 55, 58, 59] han destacado el hecho de que un recubrimiento amorfo es mucho más resistente a la corrosión que uno cristalino. Esto se debe a que los límites de grano, de maclas o de precipitados, las líneas de las dislocaciones o los conglomerados de vacantes, son zonas de transición cristalina que poseen mucha energía almacenada que las hace más sensibles al ataque por corrosión, ya que adquieren características anódicas con respecto al resto del arreglo, más ordenado y de menor energía. En una estructura amorfa, este tipo de fronteras o de zonas no existe; todo se encuentra igualmente “desordenado”, por lo que no se presentan diferencias apreciables en el estado energético del arreglo. Así, no existen puntos débiles por los cuales pueda comenzar la corrosión del revestimiento. Empero, cuando en un depósito existen simultáneamente zonas amorfas y zonas cristalinas, la sola frontera entre ambas, o la presencia de los defectos mencionados dentro de las áreas cristalinas, provoca automáticamente la creación de micropares galvánicos, en donde las regiones de alta energía se vuelven más anódicas y las de baja energía más catódicas. Ello conduce a la corrosión del depósito y a su eventual destrucción.

REFERENCIAS

- [4] Buscadores científicos en internet:
- [5] Ingenta www.ingenta.com/
- [6] Scirus www.scirus.com/
- [7] Science Direct www.sciencedirect.com/
- [8] Chem Web www.chemweb.com/

- [9] Brenner A. & Riedell G., *Nickel plating on steel by chemical reduction*, Journal of Research of the NBS, Vol. 37, No. 7, Pg. 31, 1946.
- [10] Mencer D., *Electroless deposition of amorphous Ni-Re-P alloys from acidic hypophosphite solutions*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 306, No. 1-2, Pg. 158, 2000.
- [11] Wang L., *Composition structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating*, Surface and Coatings Technology, Vol. 126, No. 2-3, Pg. 272, 2000.
- [12] Lee D.N. & Hur K.H., *The evolution of texture during annealing of electroless Ni-Co-P deposits*, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 12, Pg. 1933, 1999.
- [13] Sankara Narayanan T.S. et al, *Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: preparation and characteristics*, Surface and Coatings Technology, Vol. 172, No. 2-3, Pg. 298-307, July 2003.
- [14] Lin K.L. et al., *Microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-P-Cu deposits*, Applied Surface Science, Vol. 181, No. 1-2, Pg. 166, 2001.
- [15] Chen C.J. & Lin K.L., *Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloys on aluminium*, Thin Solid Films, Vol. 370, No. 1-2, Pg. 106, 2000.
- [16] Riedel Wolfgang, *Electroless Nickel Plating*, ASM & Finishing Publications, Melksham 1991.
- [17] Sha W., *Thermodynamic analysis of crystallization in amorphous solids*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 322, No. 1-2, Pg. L17, 2001.
- [18] Tachev D. et al., *Magnetothermal study of nanocrystalline particle formation in amorphous electroless Ni-Me-P alloys*, Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 1-2, Pg. 359, 2001.
- [19] Bangwei Z. & Haowen X., *Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys*, Materials Science and Engineering A, Vol. 281, No. 1, Pg. 286, 2000.

- [20] Valova E. et al., *Incorporation of zinc in electroless deposited nickel-phosphorous alloys I*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, No. 4, Pg. C266, 2001.
- [21] Stepanova L.I. et al., *Effect of W inclusion into nickel-phosphorous films on their thermal and barrier properties*, Metal Finishing, Vol. 99, No. 1, Pg. 50, 2001.
- [22] Banwei Z. et al., *Properties of electroless Ni-W-P amorphous alloys*, Materials Characterization, Vol. 37, No. 2, Pg. 119, 1996.
- [23] Koiwa I. et al., *Effect of heat treatment on the structure and resistivity of electroless Ni-W-P alloy films*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, No. 5, Pg. 1222, 1988.
- [24] Tien S.K. et al., *Structure, thermal stability and mechanical properties of electroless Ni-P-W alloy coatings during cycle test*, Surface and Coating Technology, Vol. 177-178, January 2004, Pg. 532-536.
- [25] Mallory G. O., *Patent for Electroless Nickel Polyalloy Plating Baths*, US Patent # 4 019 910, 1977. <http://www.uspto.gov/patft/index.html>
- [26] Koiwa I. et al., *Effect of heat treatment on properties of electroless-deposited nickel-molybdenum-phosphorous alloy films*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, No. 3, Pg. 718, 1988.
- [27] Osaka T. et al., *Change of electroless Ni-Mo-P films by transient pulse heating*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, No. 11, Pg. 3418, 1989.
- [28] Johnson W., *Heat resistant materials*, Metals Handbook Vol. 3, 9th Edition, ASM, Metals Park 1980.
- [29] Brenner A., *Electrodeposition of alloys*, Vol. 2, Academic Press, New York 1963.
- [30] Ernst D.W. & Holt M.L., *Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No. 11, Pg. 686, 1958.

- [31] Case L.O. & Krohn A., *The electrodeposition of iron-molybdenum alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No. 9, Pg. 512, 1958.
- [32] Braithwaite E.R. & Haber J., *Molybdenum*, Elsevier, Ámsterdam 1994.
- [33] Ortega J.A., *Influencia de los estabilizadores en la deposición química del Ni-P*, tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. 1998.
- [34] Podlaha E.J. & Landolt D., *Induced codeposition I, an experimental investigation of Ni-Mo alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, Pg. 885, 1996.
- [35] Stepanova L.I. & Purovskaya O.G., *Electrodeposition of nickel-based alloys with tungsten and molybdenum*, Metal Finishing, Vol. 96, No. 11, Pg. 50, 1998.
- [36] Brenner A., *Electrodeposition of alloys*, Vol. 2, Academic Press, New York 1963.
- [37] Mallory G.O., *Method for producing electroless polyalloys*, US Patent # 5 614 003, 1997, <http://www.uspto.gov/patft/index.html>
- [38] Podlaha E.T. et al., *Electrodeposition of high Mo content Ni-Mo alloys under forced convection*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 10, Pg. L149, 1993.
- [39] Podlaha E.T & Landolt D., *Induced codeposition II, a mathematical model describing the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, Pg. 893, 1996.
- [40] Podlaha E.T & Landolt D., *Induced codeposition III, molybdenum alloys with Ni, Co and Fe*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 144, No. 5, Pg. 1672, 1997.
- [41] Uekawa E. et al., *Determination of chemical species and their composition in Ni-Mo alloy plating*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 2, Pg. 523, 1998.
- [42] Holt M.L. & Vaaler L.E., *Electrolytic reduction of aqueous tungstate solutions*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 94, No. 2, Pg. 50, 1948.

- [43] Zeng Y. et al., *In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys*, Electrochemistry Communications, Vol. 2, No. 1, Pg. 36, 2000.
- [44] Ortega-Borges R. M., *Desarrollo de electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno*, tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM, México 1989.
- [45] Homma T. et al., *TMAFM analysis of the growth process of electroless nickel-phosphorous films on nonconducting surfaces*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 144, No. 12, Pg. 4123, 1997.
- [46] Lewis D.B. & Marshall G.W., *Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorous alloy deposits*, Surface and Coatings Technology, Vol. 78, No. 1-3, Pg. 150, 1996.
- [47] Vargas Luis, *Desarrollo y caracterización de un recubrimiento autocatalítico de Ni-P-Mo para aceros al carbono*. Tesis doctoral. UNAM, México 2004.
- [48] Lo Y.L. & Hwang B.J., *Characterization of the electroless Ni-Mo-P/SnO₂/Ti electrodes with heat treatment for oxygen evolution in alkaline solution*, Electrochemistry Communications, Vol. 2, No. 1, Pg. 36, 2000.
- [49] Mai Q.X. et al., *Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorous alloys*, Thin Solid Films, Vol. 166, Pg. 235, 1988.
- [50] Krishnamoorthy P.R. et al., *Properties of electroless nickel-phosphorous deposits after crystallization*, Metal Finishing, Vol. 90, No. 11, Pg. 13, 1992.
- [51] SGTE Binary Alloys Phase Diagrams, www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm
- [52] Lewis D.B. & Marshall G.W., *Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorous alloy deposits*, Surface and Coatings Technology, Vol. 78, No. 1-3, Pg. 150, 1996.
- [53] Villars P. et al., *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, Vol. 10, ASM, Metals Park 1995.

- [54] Designation B 656-91, *Standard guide for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus deposition on metals for engineering use*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 373, Philadelphia 2000.
- [55] Designation B 733-97, *Standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, pg. 456, Philadelphia 2000.
- [56] Barba A., *Obtención y caracterización de recubrimientos químicos compuestos Ni-P-X (Al₂O₃, SiC) sobre aluminio*, tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, España. 1997.
- [57] Graham A.H. et al., *The structure and mechanical properties of electroless nickel*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 112, No. 4, Pg. 401, 1965.
- [58] Keong K.G. et al., *Crystallization kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorous deposits with high phosphorous content*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 334, No. 1-2, Pg. 192, 2002.
- [59] Duncan R.N., *The effect of solution age upon the corrosion resistance of electroless nickel deposits*, Metal Finishing, Vol. 94, No. 5, 1996.
- [60] Johnson W., *Molybdenum*, Metals Handbook Vol. 2, 10th Ed. ASM, Metals Park 1990.
- [61] Mendoza O., *Preparation, characterization, surface chemistry and corrosion properties of Ni-TM-P alloys produced by autocatalytic reduction*, tesis doctoral, Texas A&M University, 1991.
- [62] Lu G., & Zangari G., *Corrosion resistance of ternary Ni---P based alloys in sulfuric acid solutions*, Electrochemica Acta, Vol. 47, No. 18, Pg. 2929, 2002.
- [63] Longfei Z. et al., *A study of anodic polarization behaviours of electroless nickel coatings in acidic, alkaline and neutral solutions*, Surface and Coatings Technology, Vol. 36, Pg. 455, 1988.
- [64] Lu G., & Zangari G., *Corrosion resistance of ternary Ni---P based alloys in sulfuric acid solutions*, Electrochemica Acta, Vol. 47, No. 18, Pg. 2929, 2002.

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

Dr. Edgar Onofre Bustamante², Dra. Belén Chico González¹

¹Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Avda.

Gregorio del Amo 8, 28040, Madrid, España

²Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad
Altamira, Instituto Politécnico Nacional, México

bchico@cenim.csic.es, eonofre@ipn.mx

1. PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE METALES

La corrosión representa un grave problema que afecta a todos los sectores de la actividad industrial. Es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre y es considerada como la causa más importante de fallo de estos.

La industria de la corrosión, por la que se entiende todos los recursos destinados a estudiarla y prevenirla, mueve anualmente miles de millones de euros (dólares). Se trata de un fenómeno que repercute tanto en el medioambiente, como puede ser el cambio climático, contaminación de aguas, etc., así como en seguridad y pérdidas económicas, las cuales se clasifican en directas, como la reposición de un equipo que ha quedado inservible como consecuencia de la corrosión, y en indirectas. Estas últimas son más difíciles de establecer

pero, sin duda, son mayores que las directas, como por ejemplo, pérdida de un producto a través de una tubería corroída, interrupción de la producción, etc.

Por ello, cualquier medida tendiente a la prevención de este fenómeno, aunque solamente obtenga un éxito parcial, puede suponer el ahorro de gran cantidad de dinero, prolongar la vida útil de una pieza o estructura y una mayor seguridad en servicio.

1.1 Medidas de protección

La comunidad científica a lo largo del tiempo ha desarrollado diferentes formas para combatir el proceso de corrosión, algunas con más éxito que otras.

Es sabido que a temperatura ambiente la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Por lo tanto, para que exista este fenómeno es necesario se forme una celda de corrosión que requiere la presencia de un material que ceda electrones, que es el ánodo y el que experimenta la reacción de corrosión, en contacto con otro que los acepta, que es el cátodo y el que experimenta la reacción de reducción, y de un medio conductor de iones (electrolito). Cualquier esquema de protección contra la corrosión debe interferir o modificar el funcionamiento de esta celda electroquímica. En el caso más sencillo intervienen un metal, un medio agresivo y una interfase en la que transcurre la reacción. Por ello, los métodos de protección se pueden clasificar en:

- ❖ Medidas que afectan al material, como por ejemplo, modificación de la composición química, presencia de intermetálicos y tratamientos térmicos;
- ❖ Medidas que afectan al medio, como por ejemplo, la adición de inhibidores. Estos pueden ser inhibidores catódicos, anódicos o mixtos, de acuerdo con el tipo de reacción sobre la que actúan, y son de gran importancia para disminuir la velocidad de corrosión sobre estructuras metálicas inmersas o en contacto con medios electrolíticos. Por lo general, se utilizan en pequeñas cantidades y en sistemas cerrados;

- * Medidas que modifican la interfase, como la protección anódica y la protección catódica. Esta última es ampliamente utilizada, y mantiene una estructura inmune a la corrosión por largos períodos de tiempo. Requiere de una fuente de energía continua (corriente impresa) o del consumo de otros materiales (ánodos de sacrificio) con el fin de proteger el sistema de interés;
- * Medidas que separan al metal del medio (cambian la interfase). Se puede cambiar la interfase mediante el empleo de recubrimientos protectores, que aíslan al metal del medio agresivo, interponiendo algún tipo de barrera entre ambos. Dentro de este grupo es donde se encuentran los recubrimientos objeto de este capítulo y en los que nos centraremos a lo largo de su estudio. Sin embargo, además de los recubrimientos de conversión, las opciones son numerosas y para este tipo de protección, lo mismo se puede recurrir a recubrimientos orgánicos (pinturas, plásticos, etc.), como a recubrimientos metálicos (electrolíticos, por inmersión en baño de metal fundido, por pulverización térmica, etc.).

1.1.1 Recubrimientos anticorrosivos

Los recubrimientos representan la primera línea en la lucha contra la corrosión, tratándose del método más común para su control. En general, se emplean bajo condiciones muy amplias como puede ser exposición atmosférica, inmersión en agua, estructuras enterradas, elementos sometidos a químicos, etc^[1,2]. Los recubrimientos, sea cual fuere su tipo, no suelen mejorar las características mecánicas del elemento, sin embargo, preservan su resistencia e integridad. Sus objetivos pueden ser variados, siendo el principal, el aislar a la estructura de su medio ambiente, aunque también cumplen en ocasiones, fines cosméticos. Los recubrimientos consisten en capas relativamente delgadas de metales como Cr, Cd, Ni, Zn, entre otros, y/o materiales no metálicos (inorgánicos u orgánicos) como lacas, barnices, resinas, pinturas, que proporcionan una barrera entre los metales que se van a proteger y su ambiente.

Estos recubrimientos que protegen al sustrato contra la corrosión, son conocidos como recubrimientos anticorrosivos^[1,3]. El fundamento de estos

recubrimientos estriba en aislar un metal del medio agresivo interponiendo una barrera física entre ambos^[4,5,6]. El buen comportamiento de un recubrimiento depende en gran parte de su adherencia. Asimismo, cabe recordar qué tan importante es el recubrimiento por sí mismo, como su limpieza y preparación de la superficie^[4,5]. La preparación de la superficie suele incluir su limpieza por medio de un desengrasado, que puede efectuarse con una solución alcalina que contenga un surfactante o con un agente emulsificante y un solvente graso; otra alternativa para desengrasar es el uso de vapor a alta presión y finalmente el desengrasado puede también ser por medio de un solvente orgánico, todos con la finalidad de eliminar impurezas que son de tipo orgánico. Posteriormente, tratándose de un metal, será necesario un decapado que remueva los óxidos que se pudiesen haber formado, ya sea por inmersión en un ácido inorgánico o en solución alcalina conveniente o por algún método mecánico como el chorro de arena (*sand-blasting*); en algunas ocasiones será finalmente necesario un tratamiento de conversión química, el cual servirá como un tratamiento previo para la aplicación de algún otro recubrimiento como las pinturas u otros, proporcionando una protección anticorrosiva secundaria^[7].

Preparación de superficies

La preparación propia de superficies es históricamente un desarrollo del siglo XX. La superficie chorreada no fue practicada hasta finales de 1930 y, hasta entonces, no fue de interés general, hasta que en la Armada de los EUA, durante la Segunda Guerra Mundial, determinaron que podían mantener sus barcos en servicio mucho más tiempo si chorreaban la superficie y después aplicaban el recubrimiento sobre un metal completamente limpio^[5]. Anteriormente, la preparación de la superficie de casi cualquier sustrato consistió de mellado y fragmentado con herramientas manuales. Se trataba de un proceso tedioso y costoso en el cual había poco interés. Los adelantos en los métodos de preparación de superficie son paralelos al desarrollo de recubrimientos protectores de alto rendimiento. Primero fueron los recubrimientos vinílicos, los cuales, para obtener un óptimo comportamiento, necesitaban una superficie completamente limpia. Después aparecieron los recubrimientos epóxicos y poliuretanos. Sin embargo, en las últimas décadas

la preparación de superficies ha tomado una gran importancia, existiendo estudios sobre el efecto de la preparación de la superficie sobre los recubrimientos, como el llevado a cabo por J. C. Hudson de la Asociación Británica de Investigación del Hierro y Acero^[5,8-9]. Muchos de sus estudios fueron anteriormente conducidos para el desarrollo de recubrimientos altamente resistentes a la corrosión. Los resultados de sus pruebas indicaron claramente los beneficios de una superficie limpia o bien preparada. De acuerdo a estos resultados, el decapado ácido o el *sandblasting* alargan substancialmente la vida de los recubrimientos aplicados sobre acero oxidado, en mal estado o nuevo. Muestran también que la superficie del acero en mal estado y cepillado con alambre, es una superficie pobre sobre la cual casi cualquier recubrimiento aplicado carecería de adherencia^[5,8-9].

Efectivamente, una fuerte adherencia es la llave para el buen desempeño de un recubrimiento y una larga vida. Si la adherencia es débil, el recubrimiento fallará gradualmente ya sea por ampollamiento, corrosión bajo la película, o deslaminación. Con una fuerte adherencia, el recubrimiento puede soportar la mayoría de los requerimientos de resistencia ambientales, que de lo contrario, afectarían su integridad. Esto incluye resistencia a la abrasión, impacto, flexión, hidratación, transmisión de vapor, humedad, condiciones salinas, resistencia a los químicos corrosivos, microorganismos, y todas las condiciones ambientales que afectan la vida de un recubrimiento. Un recubrimiento con fuerte adherencia tendrá una vida más larga y una mayor resistencia a la corrosión^[10].

Por lo tanto, el objetivo de la preparación de superficies es proveer máxima adherencia al recubrimiento. Sin embargo, el mecanismo real de la preparación tiene un doble propósito. El primero es remover algún material extraño de la superficie del sustrato, como costras unidas químicamente, películas de óxido y algunos otros productos similares que cubren sitios activos sobre la superficie del metal. La remoción de tales materiales expone dichos sitios activos, tanto que los recubrimientos pueden tener contacto con ellos y desarrollar la máxima adherencia posible.

El segundo propósito de la preparación de la superficie es incrementar el área, aumentando la rugosidad y los patrones de anclaje (perfil de anclaje)

de la superficie^[5,10-11]. Por supuesto, que el área de la superficie real expuesta por unidad de área se ve incrementada ampliamente, aumentando de esta manera la superficie efectiva y los sitios activos sobre la superficie del metal expuesto, promovándose así la adherencia polar y química del recubrimiento hacia la superficie metálica. Esto es extremadamente importante, dado que incrementa la oportunidad para la unión de valencia primaria y secundaria con el sistema de recubrimiento, lo cual es la clave para mejorar su adherencia. Como ejemplo, una lámina de acero laminada en frío, tiene una superficie lisa y por lo tanto una superficie en línea recta. Por otro lado, si una lámina laminada en frío es chorreada, la línea recta cambia siguiendo los picos y valles del metal. La línea, por lo tanto, se vuelve mucho más larga, y así, el área de la superficie es mucho más grande, de tal forma que el área real de la superficie, medida en metros cuadrados, es la misma; sin embargo, el área de la superficie efectiva puede ser doblada o triplicada debido a la rugosidad de la superficie (figura 1.)^[5,10-11].

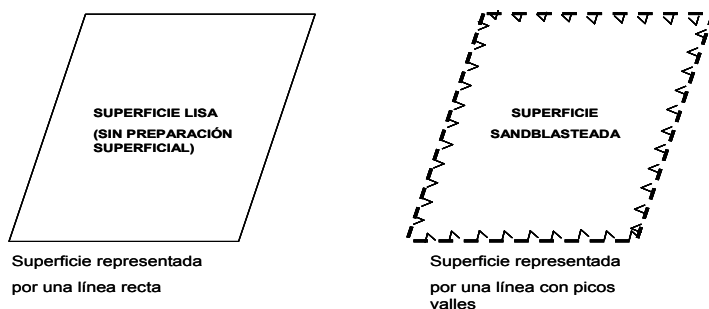


FIGURA 1. Incremento del área real de la superficie obtenido mediante una preparación superficial, aumentando la rugosidad y perfil de anclaje

Por tanto, dado que la adherencia juega un papel muy importante dentro del desempeño de los recubrimientos, y dentro de la tecnología de películas protectoras, es la limpieza y preparación de la superficie metálica el paso limitante para obtener una buena adherencia.

Los tratamientos de conversión química surgen como una alternativa que no solo puede ser vista como una preparación de superficie y/o una limpieza, sino también como un recubrimiento temporal que proporciona un perfil de

anclaje para sostener un recubrimiento orgánico posterior. Se basan en poner en contacto el sustrato o metal con el agente químico (baño de conversión) para formar una capa delgada de productos de corrosión, difícilmente soluble, sobre la superficie del metal por proteger.

Para poder abordar los tratamientos de conversión química, es necesario hablar de la composición química de los baños que suelen utilizarse para este tipo de tratamientos, los cuales generalmente están formados por distintas sales que ya han demostrado sus bondades como inhibidores, como es el caso de las sales de cerio o de cromo. Por tanto, es necesario tomar como punto de partida esta característica primordial para su estudio.

Para hablar de los inhibidores en sus aspectos más generales, será conveniente detenerse brevemente en mencionar qué es la inhibición como medio de protección contra la corrosión y, cuáles son las dos principales propuestas del mecanismo en que aquella actúa.

Existen básicamente dos teorías que explican la inhibición. La primera habla de la formación de un compuesto por reacción química entre el inhibidor y el metal que posteriormente es adsorbida (quimisorción) simplemente por las interacciones de este tipo. La otra habla de una adsorción debida a las interacciones electrostáticas entre el inhibidor y la superficie por proteger, formando una capa de inhibidor absorbido sobre la superficie metálica, de espesor muy delgado (monomolecular)^[12,13].

También es cierto que a veces no hay una diferencia marcada entre las dos teorías de la inhibición. Si el inhibidor es un compuesto capaz de combinarse químicamente con el metal, entonces, en el lugar en que la película sea del grueso de una molécula, da lo mismo decir película del inhibidor absorbido, que película de compuesto según el nivel a que se considere el plano de separación entre la película y el metal base.

2. RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

2.1 Historia y evolución de los procesos de conversión

Durante la última década, la investigación en el campo de los nuevos materiales ha ido incrementándose de manera vertiginosa y basta mencionar como un ejemplo, el surgimiento de una nueva rama científica conocida como Ingeniería de Superficies, la cual tiene por objetivo mejorar el comportamiento general de los materiales estructurales y, en especial, de los metálicos.

Los nuevos materiales metálicos necesarios para el desarrollo tecnológico deberán tener un compromiso entre las características generales del material y las específicas de su superficie. Se busca obtener características específicas de resistencia, tanto mecánica como a la corrosión, en un área perfectamente delimitada de la superficie. Lógicamente, el ahorro que supone el pasar de una aleación másica a una superficial, es considerable.

Desde el punto de vista de la corrosión, al cual se ajusta este trabajo, la ingeniería superficial incluye la aplicación de tecnología, tanto tradicional como innovadora, con el fin de obtener las propiedades deseadas. Dentro de las tecnologías de protección anticorrosivas más tradicionales se puede localizar la electrodeposición, la deposición química, el recubrimiento por inmersión en caliente, el plaqueado mecánico, los tratamientos de conversión química e incluso el pintado. Siendo así, la modificación superficial puede definirse como la alteración de la composición superficial mediante la acción de sustancias químicas.

Uno de los métodos de preparación de superficies que en los últimos años ha cobrado auge, debido a los excelentes resultados (propiedades anticorrosivas y de adherencia) obtenidos, son los tratamientos de conversión química, los cuales pueden ser considerados como recubrimientos o como preparación de superficie, dependiendo principalmente de cuál sea su función. Así, en el caso de los tratamientos de conversión química que son aplicados como acabado final y que solo son sellados mediante una laca o aceite, podrán ser considerados como recubrimientos, y su principal función será el proporcionar

una protección anticorrosiva extra mediante la formación de una película de conversión (óxidos o hidróxidos), habitualmente de gran espesor, mientras que los tratamientos de conversión química que son aplicados para formar una película de conversión que funcione como un perfil de anclaje (alta rugosidad homogénea) se les suele referir como preparación de superficie. En este caso, normalmente se busca obtener tanto una protección anticorrosiva moderadamente buena como favorecer la adherencia posterior de los recubrimientos^[1,2,4,14].

Por lo tanto, hablar de la conversión química o electroquímica implica una modificación de la superficie metálica, en la cual se favorece la formación de una película de productos de corrosión, esta película que se forma es parte integral de la superficie metálica. Los tratamientos de conversión química proveen una barrera de aislamiento de muy baja solubilidad en su medio ambiente, sirviendo principalmente a dos propósitos, proteger contra la corrosión y proporcionar una superficie de anclaje para las pinturas^[1].

Las operaciones de tratamiento de superficie por conversión química son típicamente procesos en lote donde las piezas de metal se sumergen y luego se remueven de baños que contienen varios reactivos. Los reactivos han sido especialmente formulados para lograr el acondicionamiento de la superficie que se requiere. Las piezas pueden ser cargadas en aparatos que las sostienen, o en barriles que rotan en el baño de conversión.

La mayoría de los procesos de tratamiento de la superficie por conversión química consisten en tres etapas. La primera es de limpieza y preparación de la superficie, en algunos casos este paso implica una activación de la superficie. La segunda etapa es la modificación de la superficie misma, lo cual implica algún cambio en las propiedades de la superficie (formación de la película de conversión). La etapa final es el enjuague de la pieza de trabajo, para quitar los residuos contenidos en el metal que se generan con estos procesos^[1,2].

Los tratamientos de conversión de superficies comprenden la obtención de películas protectoras ya sea por inmersión, aspersion o aplicación con brocha. Las capas formadas por estos métodos son principalmente fosfatos,

cromatos y óxidos o combinaciones de estos, es decir, productos de corrosión formados bajo condiciones controladas.

A través de la modificación de las condiciones de formación de dicha capa, sobre todo la composición del baño, es posible obtener una variación en las propiedades de esta.

Los metales para los cuales el tratamiento de conversión química superficial tiene marcado interés comercial es el acero, además de aleaciones de aluminio, zinc y magnesio^[1,2,4,14-20].

2.1.1 Cromatado

Antecedentes. El cromatado tiene sus inicios dentro del campo de los inhibidores, ya que las sales de cromo fueron utilizadas como inhibidores anódicos. Su función es la de pasivar a materiales como el acero, ya que el cromato es un oxidante fuerte y produce una película estable. Pero además, en casos como el acero galvanizado o el aluminio suelen utilizarse sales de cromo, ya que es conocido que la pintura aplicada a estos materiales no se adhiere bien. Esto se atribuye a distintos factores como la grasa o bien, principalmente, a que la superficie es muy lisa para contar con un perfil de anclaje adecuado, dificultando el anclaje del recubrimiento final.

Los tratamientos o recubrimientos de conversión de cromato se emplearon extensamente durante la Segunda Guerra Mundial en la protección de los artículos plaqueados con zinc y con cadmio, expuestos a climas tropicales. Desde entonces, estos recubrimientos han experimentado notables mejoras y se han establecido firmemente en el campo de los acabados metálicos. Se emplean puramente con fines protectores, ya que no es preciso un tratamiento de acabado adicional, aunque pueden llevar un terminado con lacas o con pinturas para combinar las propiedades de protección y estética. Se han aplicado a la protección de piezas moldeadas de base zinc y de aluminio^[21]. La aplicación de los tratamientos de cromato se efectúa generalmente por el proceso de inmersión, aunque los de tipo electrolítico se utilizan algo en la

industria de la aviación. La composición de los baños suele estar amparada por patentes, aunque todas ellas contienen dos constituyentes básicos: iones de cromo hexavalente y un ácido mineral. Algunas contienen también uno o más ácidos orgánicos, sin embargo, el mecanismo de formación de la película de conversión es el mismo. Al sumergir el substrato de zinc o de cadmio, este experimenta el ataque del ácido mineral y se eleva el pH de la solución que se encuentra próxima al metal; al mismo tiempo se reduce algo de cromo hexavalente al estado trivalente. A un pH crítico determinado, el cromo trivalente y algo del hexavalente se depositan en la superficie del metal^[21-22].

Mecanismo de actuación. El cromatado es un tratamiento de conversión química que consiste básicamente en exponer la pieza por proteger en ácido crómico, dicromatos y que se va a otros aditivos como ácido fosfórico o ácido fluorhídrico. Además de emplearse en el acero galvanizado, también se utiliza en aleaciones de aluminio^[15,17,23-26], de magnesio, bronce y como pigmento en pinturas. La capa formada en este tratamiento, con espesores muy delgados de entre 0.1-2.0 g/m², consiste en compuestos de cromo hexavalente y trivalente, y presenta coloraciones verde, amarillo, negro o azul pálido y una protección eficaz. Asimismo, el cromatado también se utiliza en el acero galvanizado con la finalidad de dar protección contra la oxidación durante el transporte y almacenamiento.

Uno de los procesos o métodos más antiguo de cromatado, que todavía se emplea mucho, es el conocido con el nombre de proceso de Cronak^[21-27]. El baño contiene principalmente dicromato sódico en concentración bastante elevada, acidificada ligeramente con una dosis definida de ácido sulfúrico. El tratamiento consiste normalmente en una inmersión breve en dicha disolución. Los estudios analíticos realizados indican que la película formada por este baño es un cromato básico de cromo de fórmula general $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (película de cromo trivalente y hexavalente), una película típica que normalmente se seca a 110 °C. Los espesores obtenidos se encuentran alrededor de 0.0005 mm. Por regla general, las películas de cromato no son cristalinas ni porosas y sí de tipo gel^[28]. La película debe dejarse envejecer durante doce o veinticuatro horas antes de someterla a las operaciones normales de taller, ya que inmediatamente después de su formación es bastante

susceptible a los daños ocasionados por la abrasión. Los recubrimientos que se aplican por electrólisis no están sujetos a esta limitación.

Las películas de cromato que proporcionan la protección máxima contra la corrosión, contienen cromo trivalente y hexavalente^[29]. Esta protección se presta de dos modos distintos. La naturaleza porosa de la película excluye casi toda la humedad que no puede llegar al metal. Como el cromo hexavalente es ligeramente soluble, ejerce su bien conocida actividad inhibidora en las discontinuidades de la película. La experiencia pone de manifiesto que se inhibe la formación de productos de corrosión siempre que quede una cantidad mínima de cromo hexavalente en la película. La vida útil de un artículo cromatado depende, por tanto, de la velocidad a la que el cromo hexavalente se lixivia de la película, es decir, de su grado de humectación^[27].

El calor seco perjudica a la mayoría de recubrimientos de cromato ya que disminuye considerablemente sus características protectoras, seguramente debido a la combinación del cromo hexavalente con el zinc, que suprime la formación de iones inhibidores. Por regla general, deben evitarse las temperaturas superiores a 65 °C.

Mediante un equilibrio químico adecuado en la formulación del baño, pueden acentuarse diversas propiedades de la película de cromato para determinadas aplicaciones. En consecuencia, el color de la película puede variar entre un verde oscuro y claro, pasando por un amarillo iridiscente, según la aplicación a que se destine^[28-29].

Finalmente, es importante comentar que el cromatado se ha convertido en uno de los tratamientos de conversión química por excelencia, debido a que proporciona un perfil de anclaje o rugosidad requerido con una protección adicional, actuando tanto de barrera mecánica como inhibidor anódico^[1,2,4,5,14,29]. El cromatado es el tratamiento con todas las bondades anteriormente mencionadas que lo colocan como el más utilizado tradicionalmente, además de presentar una excelente relación eficacia/coste. Los cromatos tienen bajo coste y su empleo se encuentra ampliamente extendido en diferentes sectores industriales, desde el aeroespacial a la automoción o

construcción. Se aplican en sistemas de agua, en sistemas de recirculación de enfriamiento con agua para máquinas de combustión interna, rectificadores, torres de enfriamiento, así como tratamiento previo a la aplicación de algunos recubrimientos en metales. Las sales de cromato y dicromato, por ejemplo, son también los puntos de partida para la producción de un buen número de pigmentos, fungicidas y barnices.

Sin embargo, uno de los más grandes inconvenientes es que los cromatos son altamente tóxicos y su uso conlleva un elevado riesgo para la salud laboral y el medio ambiente^[23,26].

Efecto toxicológico. El ion cromo puede existir en cuatro estados de oxidación: Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{5+} y Cr^{6+} . De todos estos, el cromo hexavalente es el más tóxico, y por ello, a pesar de su alta eficiencia y de sus numerosas aplicaciones industriales, los procesos que impliquen el empleo de cromatos deberían ser progresivamente eliminados o sometidos a costosas transformaciones que limiten los riesgos para la salud laboral de los operarios y el poder contaminante de sus efluentes. Desde hace algunos años se está detectando un interés creciente por parte de las administraciones en abordar esta problemática, interés que se está materializando en la publicación de leyes y directivas que promueven una progresiva eliminación del cromo hexavalente de los distintos procesos industriales y su sustitución por alternativas exentas de cromo, o al menos, que empleen en su composición cromo trivalente, mucho menos tóxico que su variante hexavalente. En la tabla 1 se muestran los niveles permisibles de contaminantes en las aguas residuales^[30-32]. La legislación más estricta en esta materia es la europea. La directiva del Parlamento Europeo 2000/53/EG ELV establece un límite máximo de 2 g de cromo hexavalente procedente de tratamientos de cromatado por cada vehículo vendido después del 1 de julio de 2003. Más aún, para el año 2007 el cromo hexavalente debería haberse totalmente eliminado en todos los procesos industriales. Sin embargo, esto no ha sido posible debido a la ausencia de alternativas, a pesar del enorme esfuerzo investigador llevado a cabo. Por ello, la investigación en este campo sigue abierta. En los apartados siguientes haremos una descripción detallada de las distintas alternativas a este proceso, todas ellas alternativas “ecológicamente aceptables”.

TABLA 1. Grado de toxicidad y niveles permisibles de elementos contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales^[30-32]

COMPUESTO	GRADO DE TOXICIDAD	CANTIDAD
Cr (VI)	PERMITIDA* ORL-RATLD50	0.05 mg/L 250 mg/kg
Cr (III)	PERMITIDA* ORL-RAT LD50	0.5 mg/L 10-30 mg/kg
CeO ₂ CeCl ₃ CeCl ₃	ORL-RAT LD50 ORL-RAT LD50 IVN-RAT LD50	5000 mg/kg 4200 mg/kg 4 mg/kg

* Normas oficiales mexicanas

2.1.2 Fosfatado

Antecedentes. Los procesos de fosfatado se emplean para proporcionar recubrimientos protectores a una variedad muy amplia de artículos fabricados con hierro y acero. El zinc también se fosfata en cantidades comercialmente importantes y, en menor grado, este proceso se aplica a las aleaciones de aluminio, cadmio y estaño. En la mayor parte de las aplicaciones estos recubrimientos de fosfato no constituyen por sí solos una protección adecuada, pero sí proporcionan una base excelente para la aplicación de pinturas, esmaltes, lacas o parafinas. Por consiguiente, aquellas superficies que se van a recubrir con aceite o parafina se les aplica, primero, una capa de fosfato gruesa. Entre los artículos así tratados figuran los tornillos y las tuercas. El recubrimiento relativamente pesado y absorbente de fosfato retiene el aceite durante plazos dilatados de tiempo, evitando la penetración de humedad y proporcionando un cierto grado de lubricación. Las superficies que se van a pintar se someten a un tratamiento rápido, durante el cual se deposita una capa delgada de fosfato que tiene por objeto fijar la película de pintura y evitar la corrosión. El fosfatado tiene las ventajas de que el proceso solo necesita instalaciones relativamente sencillas y baratas. Es más, la formación del recubrimiento depende únicamente del contacto que la pieza establece con el baño y, por consiguiente, los artículos de geometría complicada no generan un problema especial. El

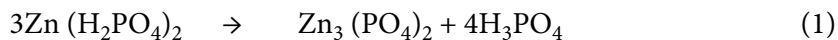
desarrollo de soluciones “rápidas”, con tiempos de tratamiento de unos minutos y aún menos, permite que estos recubrimientos se apliquen por proyección, técnica que, sobre todo, tiene grandes ventajas en el recubrimiento de piezas voluminosas o en el de una instalación ya montada, evitando así los perjuicios a los que están expuestos los recubrimientos de las piezas aisladas al proceder a su montaje en la máquina.

Desde el punto de vista histórico, el fosfatado es una técnica antigua y existen indicios de que los romanos del siglo III antes de nuestra era^[33] ya la empleaban en la protección de ciertos artículos de hierro. En 1869 se observó^[34] que la corrosión de las ballenas metálicas de los corsés se retrasaban tratándolas con ácido fosfórico. La primera aplicación importante de los recubrimientos de fosfato es consecuencia de las sugerencias de Thomas Watts Coslett^[35-39], quien, en 1908 empezó a tratar las piezas de hierro y de acero con una solución en la que el ácido fosfórico y el sulfato ferroso entraban a formar parte en proporciones definidas^[35]. Más tarde, Coslett sustituyó el sulfato ferroso por el de zinc, y en 1918 la compañía Parker^[40-42] comprobó que el carácter del recubrimiento se mejoraba empleando una solución de sulfato de manganeso primario. En este proceso, que con el tiempo se llegó a conocer con el nombre de *parkerización*, el dióxido de manganeso se añadía al baño, creyéndose que era esencial que por lo menos una parte del fosfato formase fosfato férrico. El tiempo que requiere el tratamiento oscilaba entre tres y cuatro horas. Mientras el proceso Coslett, conocido como *coslettización*, se empleaba extensamente en Inglaterra en el fosfatado de las piezas de acero de bicicletas y de otros artículos, sin embargo, ni este proceso, ni el original de *parkerización* se adaptaban a la necesidad de la industria de acabado, en creciente expansión.

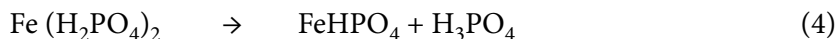
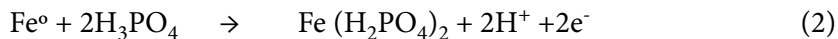
El proceso Parker se mejoró en 1926 mediante la adopción del fosfato ácido de manganeso para la solución de tratamiento, lo que permitió reducir considerablemente el tiempo invertido por este. Algo más tarde se logró acortar el tiempo de tratamiento en unos diez minutos incorporando un pequeño porcentaje de una sal de cobre al baño, lo que permitía adaptar dicho proceso a un sistema de fabricación en serie^[40,41]. El creciente empleo de los recubrimientos de fosfato como base de aplicación de pinturas se conoce con el nombre de *bonderización*, que se ha dado al mismo proceso, pero

mejorado^[41,42]. Posteriormente, se han logrado otras mejoras tanto en lo que concierne a la reducción del tiempo, como a la aplicación de los recubrimientos por proyección.

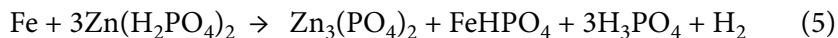
Mecanismo de actuación. Los recubrimientos de fosfato están constituidos por sales cristalinas del metal sometido a tratamiento o de los iones metálicos añadidos a la solución de fosfato. Aunque la composición detallada de los baños de fosfato está protegida por patentes^[36-49] y las reacciones son muy complejas, pueden emplearse reacciones muy sencillas para poner en claro el proceso de formación de los recubrimientos con ellas obtenidos. Un baño que se emplea habitualmente para el hierro y el acero está constituido por fosfato primario de zinc en solución acuosa de ácido fosfórico, con lo que se llega a la sal terciaria; esta reacción se fomenta por agitación, empleando una temperatura elevada.



El baño se equilibra de tal modo que la sal terciaria se encuentra cerca del punto de saturación. Cuando se sumerge en un baño como este, el hierro experimenta el ataque del ácido fosfórico libre, para dar fosfato de hierro primario y secundario y liberar el hidrógeno en las zonas catódicas.



Tomada en su conjunto, la reacción es la siguiente:



La capa cristalina formada está constituida principalmente por fosfato de zinc terciario junto con una pequeña cantidad de fosfato de hierro secundario. Los últimos estudios realizados sobre este tema ponen de manifiesto que durante el proceso una parte del hierro de la solución se convierte en parte íntegra del recubrimiento^[21,25,50-55]. La proporción de hierro a zinc depende

del método de aplicación, de la composición de la solución, de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

La composición de la solución es crítica, pues si existe demasiado ácido libre, la superficie de acero solo se decapa, mientras que si dicha cantidad es pequeña, se fomenta la formación de lodos. Este segundo efecto se hace cada vez más molesto a medida que la concentración de iones ferrosos en el baño aumenta en función del tiempo. Aunque se cree que algo de fosfato de hierro contribuye a mejorar las propiedades de adherencia y protectoras del recubrimiento, una cantidad excesiva va en perjuicio de la resistencia a la corrosión.

Otra sal que se emplea frecuentemente en los baños de fosfatado es el fosfato de manganeso. En este caso las reacciones son análogas a las que tienen lugar en el zinc, si se exceptúa el hecho de que la reacción inicial (Ec. 1) no solo da lugar a la sal terciaria, sino también a la secundaria.

La reacción de recubrimiento que se acaba de describir es extremadamente lenta, debido, en gran parte, a la polarización catódica y, por consiguiente, para reducir el tiempo de tratamiento se le añaden al baño agentes aceleradores. Los agentes oxidantes, tales como los nitratos, nitritos, o cloratos se comportan como despolarizantes en la oxidación del hidrógeno formado (Ec. 3). Entre otros aceleradores empleados para aumentar la velocidad de reacción se puede citar a las sales de cobre, compuestos orgánicos como el nitrobenzeno, y bases del tipo de la anilina, toluideno, pirideno y quinolina. Siempre que las condiciones se controlen de tal modo que se obtenga un tamaño de grano fino, el empleo de aceleradores no ejerce ningún efecto perjudicial sobre el valor protector. Usando aceleradores, los tiempos de reacción en el caso de los recubrimientos de pintura se reducen a menos de un minuto. Por consiguiente, existe ahora la posibilidad de aplicar las capas de fosfato mediante técnicas de proyección que son un paso importante en la producción en serie de artículos grandes, tales como carrocerías y parachoques (defensas), de automóviles, etc.

Como en todo proceso de recubrimiento, el éxito de la operación depende del tratamiento preparatorio adecuado de la superficie. Para separar la cascarilla y el óxido se recurre a la limpieza mecánica de la superficie, bien esmerilada,

bien sometiéndola al chorro de arena de abrasivo o de perdigones. El desengrasado se efectúa en baño alcalino o con tricloroetileno. Los recubrimientos de fosfato tienen una sensibilidad especial para la grasa, por cuya razón las superficies desengrasadas no deben tocarse con las manos antes de proceder a la aplicación de la capa.

Las propiedades protectoras de los recubrimientos son, en gran parte, función del carácter cristalino de la película y aumentan a medida que disminuye el tamaño del grano. Por regla general, la estructura cristalina es tanto más fina cuanto más elevada es la temperatura. Mediante el empleo de agentes de adición adecuados, la temperatura puede reducirse sin que se registren efectos adversos sobre el tamaño de grano^[21, 56].

La aplicación de las películas de fosfato sobre superficies ferrosas es un método corrientemente empleado para reducir el desgaste de aquellos elementos que han de ajustarse con gran precisión^[21,57]. Cuando se lubrica adecuadamente la superficie del recubrimiento, este contiene una cantidad enorme de depósitos de aceite que son muy eficaces en la reducción del frotamiento. Además, el recubrimiento se deforma ligeramente por presión, lo que determina que la presión máxima se reduzca. Las películas de fosfato pesado empleadas con esta finalidad se logran generalmente con baños “lentos” de fosfato de zinc o manganeso a temperaturas comprendidas entre 90 y 100°C^[21,58]. Los tiempos de reacción oscilan entre 10 y 60 minutos en el caso de la formación de películas de 100 a 400 mg/dm². Existe muy poca variación dimensional asociada con estos recubrimientos, ya que normalmente esta es del orden de 0.005 mm para los pesados. De las cuantiosas aplicaciones de este tipo existen muchos ejemplos en la industria del automóvil, donde es común que los segmentos de pistón, las levas, las válvulas, los tanques y las camisas de los cilindros se fosfaten para prolongar su vida en servicio. Aunque estas aplicaciones de reducción del frotamiento de las capas de fosfato son importantes desde el punto de vista industrial, el tratamiento de fosfatado se emplea principalmente como base de pinturas para aumentar la resistencia a la corrosión. La naturaleza porosa de la película proporciona una buena fijación de tipo mecánico de la pintura, del esmalte o de la laca y evita que la humedad penetre a través de la película alcanzando el metal base, inhibiendo el avance de la corrosión por debajo de ella. Estos recubrimientos se forman en

soluciones “rápidas” de fosfato de zinc o manganeso a temperaturas que oscilan entre 25 y 99°C. Los tiempos de tratamiento están comprendidos generalmente entre 30 segundos y 10 minutos y el peso de las capas entre 10 y 60 mg/dm².

La afinidad de los recubrimientos de fosfato para el aceite y la parafina, se utiliza con ventaja en la protección contra la corrosión de muchos artículos. La adhesión y la resistencia a la abrasión de las capas es tal que los artículos fileteados, como las tuercas, los tornillos y las roscas, pueden tratarse por este procedimiento. Aparte del hierro y del acero, otros metales pero sobre todo el zinc y el aluminio, se someten al fosfatado en gran escala. Las superficies del zinc que se pintan sin someterlas a un tratamiento intermedio no suelen dar buen resultado debido, sobre todo, a la reacción del zinc con el vehículo de la pintura, en la que se forman jabones de zinc que destruyen la unión entre aquella y el metal. El fosfatado es uno de los tratamientos empleados para vencer esta dificultad y aumentar la fijación mecánica de la pintura^[21,56-61].

Finalmente, algunos autores definen el fosfatado como un tratamiento de superficies metálicas que provee una capa de cristales de fosfato metálico insoluble los cuales se adhieren fuertemente al material base. La capa puede proporcionar resistencia a la corrosión, pero no es lo suficientemente protectora por sí sola, por lo que se le utiliza como base para la impregnación de aceites, lacas y terminados de pintura^[1,2,56].

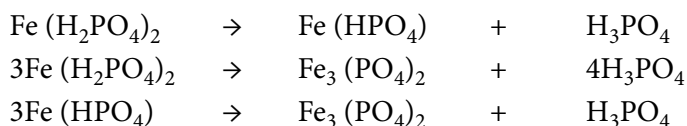
Las soluciones de fosfatado actuales contienen uno o más de los fosfatos de hierro, manganeso o zinc en ácido fosfórico diluido. Estas pueden contener los fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y una variedad de aceleradores. Los tiempos típicos del proceso varían de menos de un minuto a varios minutos.

El fosfatado comercial es generalmente complejo pero es posible definir las reacciones generales que tienen lugar durante el depósito de las capas de fosfato.

Los procesos convencionales para la formación de las capas de fosfato se basan en la reacción del ácido fosfórico libre en la solución que reacciona con la superficie del hierro:



Así, se produce el fosfato de hierro primario, que es soluble, y se libera hidrógeno. La reducción del ácido fosfórico ocurre en la interfase metal solución. Como los fosfatos primarios de hierro, manganeso y zinc se disocian (hidrolizan) rápidamente en soluciones acuosas, se producen los fosfatos metálicos secundarios y terciarios menos solubles de acuerdo a las siguientes reacciones:



Entre las ventajas que presenta este tratamiento se encuentran^[1,5,14,56]:

- * Mejora la adherencia de pinturas
- * Retrasa el efecto de la corrosión debajo de otros recubrimientos
- * Aumenta la resistencia al desgaste
- * Proporciona un mejor acabado
- * Puede ser utilizado para aceros, aceros galvanizados, hierros y aluminio.

2.1.3 Capas de conversión con lantánidos

Antecedentes. Uno de los problemas ya mencionados anteriormente con el uso de sales de cromo como pretratamiento de conversión química, es su alta toxicidad, hecho que representa un peligro para la salud humana y para el medio ambiente, a pesar de que los pretratamientos con cromo hexavalente son baratos y efectivos^[12]. Las sales de tierras raras se han propuesto como una alternativa viable para la sustitución de las sales de cromo^[15-19,62-64]. Aquellas, al igual que estas últimas, pueden ser utilizadas como inhibidores catódicos, lo que ha sugerido también su utilización como tratamiento de conversión en materiales como aluminio, acero y acero inoxidable. En los últimos años el uso de estos compuestos como inhibidores ha tomado gran importancia, debido a que han demostrado su efectividad en la protección de aleaciones de aluminio^[65-67], zinc, acero galvanizado^[67-69], bronce y níquel.

El empleo creciente de estos compuestos se basa tanto en sus propiedades como inhibidores catódicos como en su baja toxicidad. Los lantánidos tienen muy baja toxicidad y su ingestión o inhalación no es considerada perjudicial para la salud. Asimismo, existen en la naturaleza compuestos lantánidos que son relativamente fáciles de obtener. El cerio, por ejemplo, es tan abundante como el cobre. Por ello, el interés por la aplicación de estos compuestos ha ido en aumento, y constituyen una línea de investigación consolidada a nivel internacional.

De hecho, estudios realizados^[60,61,70] con curvas de polarización sobre aleaciones de aluminio AA 7075, utilizando 1000 ppm de sales de CeCl_3 , PrCl_3 y YCl_3 , demostraron que cuando el inhibidor se agrega, el potencial de corrosión se desplaza en sentido negativo y la salida de corriente disminuye, indicando una reducción en la velocidad de reacción del oxígeno (reacción catódica). Esta reducción en la reacción catódica es debida a la formación de la película de óxidos formada por las tierras raras, este comportamiento deja claro que actúan como inhibidores catódicos. Resultados similares^[61,70,71] han sido observados para el caso de aleaciones Al-Zn-Mg, solo que en este caso se cree que inicialmente se favorece la disolución de la película de óxido de aluminio (activación de la superficie), para después favorecerse la precipitación de los óxidos de cerio sobre la aleación. Debido a esto, se ha puesto la mira en particular, en las sales de cerio y lantano para la sustitución de los baños de sales de cromo como tratamiento de conversión.

Los primeros trabajos sobre la utilización de sales de tierras raras como capas de conversión se remontan al año 1984^[17,63,64]. Estos trabajos reportan el uso de cloruro de cerio (CeCl_3) para inhibir el proceso de corrosión sobre zinc y aluminio, proponiendo un mecanismo catódico para explicar la formación de una capa de óxido de cerio. Este mecanismo consiste en lo siguiente: las reacciones catódicas (reducción de oxígeno y/o evolución de hidrógeno) generan un ambiente alcalino (alcalinización local), que provoca la precipitación de óxidos de cerio cerca de estas zonas favoreciendo la formación de la capa protectora (película de óxidos o hidróxidos de cerio). De acuerdo con esto, el mecanismo de acción de las tierras raras está basado en el bloqueo

de las zonas o áreas catódicas del sustrato metálico, reduciendo la velocidad de la reacción catódica y, por consecuencia, la de la zona anódica asociada al proceso de corrosión. El grado de protección depende fuertemente del tiempo de inmersión en CeCl_3 . Asimismo, el papel que juega el tipo de anión del compuesto de cerio es determinante en el grado de protección que se proporciona al sustrato metálico, siendo de igual importancia la concentración de Ce presente en la solución. En este sentido, fue Hinton junto con McAdam quienes, haciendo un estudio del efecto del anión con sales de cerio, concluyeron que las sales de CeCl_3 y las de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ son las que proporcionan menos pérdidas del material en el tratamiento de conversión, y de estas dos las de CeCl_3 son las que brindan la mayor protección anticorrosiva^[18, 63,64].

Otros estudios^[19,20] concluyen que los depósitos de cerio, que forman una película protectora de color amarillo sobre el acero galvanizado, son debidos al $\text{Ce}(\text{OH})_3$, además de que el tiempo de inmersión en las soluciones de CeCl_3 proporcionan una capa rica en cerio, pero de composición variable, estando esta capa compuesta principalmente de una mezcla de productos de Ce, tales como óxidos ó hidróxidos de Ce^{3+} y Ce^{4+} , sin embargo, no han encontrado evidencia científica que corrobore la presencia de Ce^{4+} en la superficie de la película formada.

Por otro lado, otros autores^[20,72] han investigado el efecto del tiempo de tratamiento en la composición química y comportamiento anticorrosivo de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como tratamiento de conversión química en acero galvanizado, encontrando que la composición de la película y el espesor cambian con el tiempo. El crecimiento de la capa de conversión de cerio fue acompañado por un enriquecimiento de Ce^{4+} y por el desarrollo de defectos, que disminuyen la resistencia a la corrosión de los sustratos de acero galvanizado, pintado y sin pintar. Los mismos autores también reportan que los pretratamientos basados en $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ son ligeramente más efectivos que los de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Davenport^[73] y colaboradores también investigaron la deposición sobre aleaciones de aluminio y mostraron que el cerio es oxidado de Ce^{3+} a Ce^{4+} , y como paso final, en la disolución se formará CeO_2 con el oxígeno disuelto. En los sitios catódicos, sin embargo, no han logrado identificar estos compuestos, parte de futuros trabajos de investigación. Por otro lado, el mecanismo de

inhibición sobre Zn pretratado con sales de cerio fue investigado por Aramaki^[74] quién reportó que la formación de la capa rica en cerio hidratado o hidroxilado se construye por adsorción sobre la superficie hidroxilada de zinc. El proceso conduce a la formación de una estructura de Ce_2O_3 sobre la superficie de zinc, que suprime las reacciones catódicas.

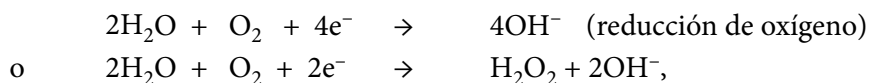
En la actualidad existen patentes basadas en tratamientos que incluyen compuestos lantánidos. Este es el caso del tratamiento denominado *cerating* desarrollado por Hinton y Wilson. La aleación metálica se sumerge en una disolución acuosa que contiene una sal de cerio, agentes oxidantes y aditivos orgánicos. En el caso de aleaciones de aluminio, las muestras así tratadas presentaron un buen comportamiento en ensayos electroquímicos, pero mostraron signos evidentes de deterioro tras 300 h en cámara de niebla salina.

Posteriormente, estos mismos autores propusieron realizar mejoras sobre el tratamiento original dando lugar al denominado *cerate coating*. Este nuevo procedimiento consiste, básicamente, en realizar tratamientos de inmersión total, durante 10 minutos, en una disolución acuosa de $CeCl_3$ y un 0,3% en volumen de peróxido de hidrógeno a 43°C y pH = 1,9. Las capas así obtenidas se someten a un tratamiento final de sellado en disoluciones de silicato sódico.

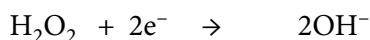
Finalmente, estudios recientes^[75] sobre acero AISI 1010 demostraron que en un baño compuesto esencialmente por $CeCl$ 0.1g/L + 0.3 mL/L de peróxido de hidrógeno, durante 10 minutos de tratamiento, se forman películas de conversión homogéneas, adherentes y que están compuestas principalmente por CeO_2 y Fe_3O_4 . Esta película de conversión ofrece un nivel de protección contra la corrosión y un perfil de anclaje muy similar al obtenido con el cromatado, sin embargo, aún no logra superarlo.

Mecanismos de actuación. Siendo diversos los mecanismos sugeridos para la formación de las capas de tierras raras, entre ellas las de cerio, se observa que aún no existe una comprensión completa de tal mecanismo. Sin embargo, en general se puede decir que existen básicamente dos mecanismos para la formación de la capa protectora de cerio (precipitación de $Ce(OH)_3$):

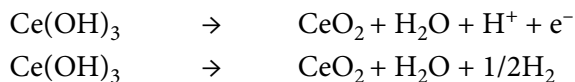
El primero sugiere que el pH se incrementa de manera local causada por la reducción del oxígeno molecular disuelto^[19,20,72, 76]:



donde también



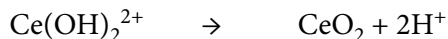
lo que permite la precipitación de hidróxido de cerio ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) en las zonas catódicas, por únicamente reacción química, para que, posteriormente, se dé una oxidación dentro de la capa protectora, formando CeO_2 , de acuerdo con la reacción^[72-76]:



El otro mecanismo propone que la deposición catódica de la capa de CeO_2 es debida a la oxidación de iones Ce^{3+} a $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ acuoso tetravalente, en la disolución, de acuerdo a la siguiente reacción^[72-76]:



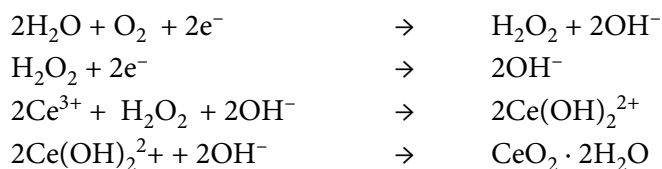
para posteriormente llevarse a cabo la siguiente reacción química(72-76):



que únicamente dependerá del pH de la solución (figura 2).

El proceso, sin embargo, es lento debido a la baja concentración de oxígeno presente (10^{-5} M aproximadamente en condiciones ambientales normales). Ahora bien, se conoce que la conversión química será más rápida cuando se adiciona peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de sales de cerio (CeCl_3). Por lo tanto, la deposición de Ce ocurre rápidamente en los sitios

catódicos debido al fuerte incremento local del pH que es producido por la reducción del H_2O_2 ^[19,62] de acuerdo con las siguientes reacciones:



Sin embargo, es aceptado el incremento en la protección contra la corrosión que proporciona este tratamiento, como lo demuestran los estudios realizados por Chen Wang^[16] sobre acero inoxidable 304 en el cual las densidades de corriente son reducidas hasta en un 50 %, siendo este último una prometedora alternativa como reemplazo de los tratamientos convencionales por cromo, pero si bien esto es cierto, no se ha investigado suficientemente si este tratamiento es capaz de mejorar la adherencia de pinturas que es uno de los propósitos básicos de los tratamientos de conversión.

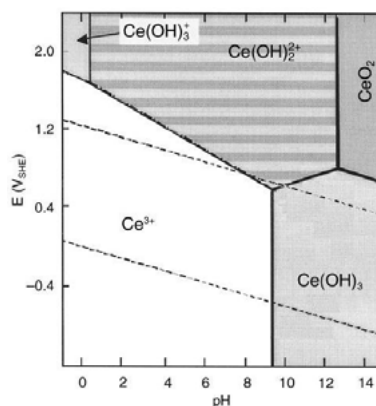


FIGURA 2. Diagrama de Pourbaix para cerio a 25°C y 1 atm de presión

En resumen, se puede decir que las sales lantánidas, particularmente los tricloruros de cerio han demostrado ser unos prometedores inhibidores catódicos frente a la corrosión uniforme y localizada en una gran variedad de aleaciones de aluminio.

A pesar del esfuerzo centralizado en el uso del cerio, también se ha visto que otras sales de tierras raras se muestran con posibilidades prometedoras. Entre estas, se han investigado el itrio y el lantano, y los resultados que se han obtenido

sugieren un aumento en la resistencia a la corrosión cuando se aplican sobre aluminio, acero y sus aleaciones. Así, se reporta de la bibliografía trabajos que versan sobre el tratamiento de acero galvanizado con nitratos de Ce, La e Y,^[69,72] alcanzándose la conclusión de que el lantano es más efectivo que el itrio y este más que el cerio. Asimismo, también se muestra que tiempos cortos de tratamiento (10 segundos para películas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sobre acero galvanizado) presentan una mayor resistencia a la corrosión que las que se forman a tiempos de inmersión mayores (de 24 h). Este comportamiento se explica con un crecimiento de la película de Ce con el tiempo de tratamiento, pero al mismo tiempo con una distribución poco uniforme quedando áreas sin recubrir.

2.1.4 Pavonado

El proceso de pavonado permite producir una capa de óxido negro o café sobre una superficie metálica por medio de una sal que provoca una oxidación acelerada hasta obtener un óxido que es de color negro con un aspecto visual estético y cuyas finalidades por lo general son ornamentales, artesanales y pocas veces como protección del metal (figura 3).



FIGURA 3. Muestra de armas pavonadas

El recubrimiento de pavonado sobre hierro hoy en día tiende a desaparecer. Sin embargo, su empleo sigue vigente y abarca un gran campo de uso. El color negro, característico del pavonado, da un acabado de aspecto elegante y serio a las piezas^[13].

Las aplicaciones más comunes del pavonado se encuentran en la industria militar, específicamente en armamento. Otro uso actual es el de la industria electrónica, en particular a piezas que forman parte de estructuras internas

y/o externas de aparatos como artículos fotográficos; la industria automotriz ocupa hoy en día el proceso de pavonado para algunas piezas como tornillos, anillos, baleros, bases metálicas de bujías; y entre otras tantas aplicaciones se sabe que el Sistema de Transporte Colectivo Metro emplea piezas estructurales pavonadas, además de la tornillería ya mencionada.

El proceso de pavonado no es nuevo, por el contrario podría decirse que es antiguo por lo sencillo que es. De hecho la aplicación comercial sobre acero al carbono quedó bien establecida hace por lo menos 75 años^[77-78]; sin embargo, existe muy poca información científica reciente al respecto. En los procesos de pavonado, la capa de óxido de hierro reportada es de aproximadamente 5 millonésimas de pulgada, es porosa, lo que le proporciona unas características absorbentes, esto beneficia su capacidad para adoptar diversas coloraciones^[77]. Sin embargo, esta porosidad no es buena desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión^[79]. Para mantener la eficacia aislante de la barrera de óxido a pesar de su carácter poroso, es conveniente aplicar un sellador en forma de aceite de pino, cera, o laca^[77,78,80].

La adición de iones OH^- a un medio acuoso disminuye la velocidad de corrosión del acero al igual que de otros metales. Los iones hidroxilo actúan como inhibidores anódicos, los cuales incrementan la polarización anódica ayudando a formar una película protectora y manteniéndola en buen estado^[80].

Tipos de pavonados. Existen diferentes tipos de pavonados, sin embargo, existen tres procedimientos económicamente viables de pavonar las aleaciones ferrosas que engloban a casi todos los métodos industrialmente aplicables. Son conocidos como: pavonado alcalino en caliente, pavonado negro a temperatura ambiente y pavonado al fosfato de zinc, los cuales tienen las siguientes ventajas^[77-78]:

- * Producen un acabado negro muy atractivo que realza la posibilidad de venta de los artículos pavonados así.
- * Ofrecen una resistencia a la corrosión moderada a bajo costo.
- * Generan un acabado que cuando está sellado correctamente resiste la fricción y realza su color y brillo.

- * El costo de su aplicación por pie cuadrado es económico.
- * Estos pavonados ofrecen un acabado que no provoca cambios dimensionales.

Existen otras formas de aplicar los pavonados^[80-82], algunos de ellos tienen nombres parecidos pero en su formulación, la diferencia es un reactivo o su forma de aplicación.

De forma general, se ha observado que la película de conversión obtenida mediante el pavonado cubre de manera homogénea el sustrato, sin embargo, presenta una alta rugosidad. La rugosidad y la porosidad de la película de conversión obtenida incrementa proporcionalmente con el número de tratamientos de pavonado aplicados (número de inmersiones), así como al incrementar el tiempo de tratamiento aplicado. John Leeds⁽⁸³⁾ demostró que esta porosidad incrementa la adherencia de recubrimientos posteriores estudiando tuberías previamente pintadas y sometidas a protección catódica. En sus estudios John Leeds observó que después de un tiempo se presentaba en la interfase recubrimiento-sustrato de las tuberías una película de óxido negro, que fue identificada como magnetita, este óxido lejos de provocar desprendimiento del recubrimiento final, incrementaba la adherencia del mismo, estos resultados fueron corroborados posteriormente en estudios recientes^[79].

Adicionalmente, ha sido demostrado con resultados de SEM y XRD que al menos dos tipos de óxidos se forman durante el tratamiento de pavonado, magnetita y hematita, respectivamente^[79] (figuras 4a y 4b), también se determinó que mayoritariamente se favorece la formación de magnetita como producto principal en la película de conversión obtenida mediante el pavonado, proporcionando una rugosidad más controlada y homogénea que funciona como perfil de anclaje, favoreciendo la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato, los espesores de película obtenidos se encuentran entre 6-10 μm (figura 4a). De igual forma, mediante pruebas *pull-off* se ha determinado que placas pavonadas presentan los valores más altos de adherencia, incrementando por lo menos el doble de la adherencia con respecto al acero desnudo^[79,83].

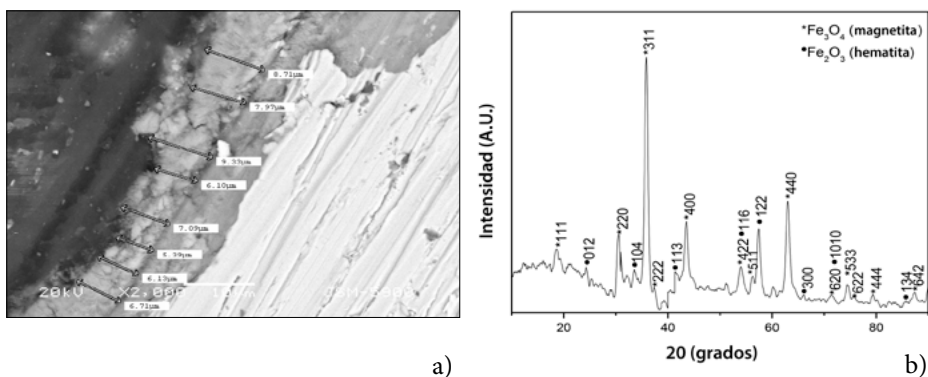


FIGURA 4a-b. Imagen SEM y análisis XRD de muestras de acero AISI 1010 pavonadas, utilizando el método de pavonado suizo

Finalmente, a pesar de que el pavonado ha sido utilizado solamente como acabado estético, se ha demostrado que el pavonado aplicado como tratamiento de conversión química sobre acero al carbono AISI 1010, mejora las propiedades anticorrosivas y favorece la adherencia de la interfase recubrimiento-sustrato y al mismo tiempo podría ser considerado como tratamiento de conversión química alternativo, libre de iones y ecológico^[79].

2.1.5 Recubrimientos de conversión base molibdato

Dentro de la búsqueda de alternativas en la sustitución de los cromatos, uno de los criterios seguidos es el estudio de aquellos elementos con una química similar al cromo. Así, se encuentra con compuestos como los molibdatos, wolframatos, vanadatos y permanganatos, que incluyen elementos químicos similares al cromo (grupos VI y VII de la tabla periódica). De todos ellos, los más estudiados han sido los molibdatos, quizás por su naturaleza no tóxica.

Estos muestran un buen comportamiento como inhibidores en acero, acero galvanizado, zinc y aluminio. Sin embargo, en algunos trabajos se pone de manifiesto que presentan un nivel de inhibición muy inferior al alcanzado con los cromatos^[84].

El Mo es bien conocido como inhibidor de corrosión localizada, al estar presente en un electrolito como Mo (VI) o como elemento de aleación en el acero. Debido al fuerte carácter oxidante, sus productos de reducción son estables y pueden formar una capa pasiva. Igual que los cromatos, los molibdatos actúan como oxidantes en los tratamientos de conversión química y sus productos adsorbentes pueden inhibir la penetración de iones tales como cloruros y proteger al sustrato. Existen numerosos recubrimientos de conversión de base molibdato para aplicación sobre aleaciones de aluminio 2024-T3, que han sido desarrollados por NASA, y están patentados.

Los recubrimientos de conversión base molibdato se obtienen mediante una simple inmersión o con polarización catódica. El pH del baño, así como los ácidos empleados para ajustar ese pH parecen tener una marcada influencia en la calidad de la película. Actualmente, los más utilizados son ácido nítrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Para que la película proporcione inhibición frente a la corrosión tiene que formarse dentro de un intervalo de pH de 1-6, utilizando cualquier tipo de ácido para ajuste del pH del baño. Para valores de pH por encima de 6, aparentemente no se forma capa de conversión o bien su comportamiento en los ensayos de corrosión es deficiente. Existen estudios donde se muestra cómo la morfología y el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento de conversión dependen de manera significativa del ácido utilizado. Un tratamiento con 0,3 M de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acidificado con H_3PO_4 y pH 3, para un tiempo de inmersión de 10 minutos, dio lugar a buenos resultados en ensayos de corrosión en solución de sulfato. Sin embargo, no llegaron a igualar el comportamiento mostrado por los cromatos^[85].

Otra serie de parámetros como la concentración de molibdato, temperatura, aditivos y tiempo de inmersión también tienen una significativa influencia en el comportamiento de estos recubrimientos. Las condiciones de depósito más comúnmente utilizadas son un contenido en molibdato entre 0,1 y 1M, un pH entre 3-6, temperatura del baño entre 25 °C y 60 °C y un tiempo de inmersión que oscile entre 1 y 20 minutos.

Estos recubrimientos de conversión de base molibdato han sido ampliamente utilizados como alternativa de protección frente a la corrosión

fundamentalmente para zinc y acero, existiendo poca información acerca de su aplicación sobre aleaciones de Mg. En este último caso, existen estudios donde tratando la superficie de la aleación de Mg AZ91D en un baño de conversión con las siguientes condiciones: 7,3 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH 5, 30 minutos de inmersión y 30°C, logró mejorarse significativamente su resistencia a la corrosión^[86]. Sin embargo, uno de los principales problemas cuando se preparan recubrimientos de conversión base molibdato sobre aleaciones de magnesio, es la presencia de poros y grietas que conducen a un deterioro grave de las propiedades protectoras de la capa de pretratamiento. Para evitar este inconveniente, una de las medidas por tomar es la preparación de un recubrimiento sellante que cubra esos defectos. Entre las diferentes técnicas disponibles para este propósito, y sin olvidar el impacto medioambiental de todo proceso, son de especial interés los recubrimientos obtenidos mediante el método de sol-gel. La adherencia de estos recubrimientos al metal u óxido metálico es especialmente favorable, debido a la formación de enlaces covalentes entre la superficie del sustrato y la película de sol-gel^[86]. En este caso se ha llegado a demostrar una mejora del comportamiento anticorrosivo de la aleación de Mg, así como una mayor adherencia de la pintura.

Otros estudios^[87] muestran un efecto sinérgico al mezclar molibdatos con otros compuestos, dando lugar a una mejora del comportamiento del metal base frente a la corrosión. La combinación de compuestos molibdato/fosfato mejora notablemente la resistencia a la corrosión de aleaciones de Mg en comparación con la aplicación de cada uno de estos compuestos por separado, alcanzándose asimismo un comportamiento casi comparable al obtenido con cromatos^[88]. La relación molar $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, y el pH del baño de conversión tienen una marcada influencia sobre las propiedades de la capa de conversión. Así, un contenido bajo o excesivo de H_2PO_4^- da lugar a un recubrimiento con baja resistencia a la corrosión, y valores relativamente altos o bajos de pH originan un recubrimiento no homogéneo. Mediante XPS y XRD, se pudo comprobar que el recubrimiento Mo/P contiene fases consistentes en $\text{Me}_x(\text{PO}_4)_y$, CaMoO_4 , MgAl_2O_4 , MgO , Al_2O_3 y MnO . Este tipo de compuestos molibdato/fosfato también ha sido aplicado con éxito sobre acero galvanizado en caliente^[89].

El efecto inhibitor de los molibdatos se atribuye a la formación de una película de óxido de molibdeno sobre la superficie metálica, en la que el estado de oxidación del Mo depende del sustrato. Diferentes estudios indican la existencia de Mo (II)^[90], Mo (IV) como MoO₂^[91-93], Mo (V)^[90,91], y Mo (VI) identificado tanto en capas superficiales, como MoO₃ o MoO₄²⁻, así como en las capas más internas^[93,94].

2.1.6 Silanos

Los pretratamientos base silano se han identificado como una posible y valiosa alternativa a la utilización de cromatos^[95-100]. Estudios recientes proponen la utilización de organosilanos como inhibidores de corrosión y promotores de la adherencia para diferentes sustratos como aleaciones de aluminio^[101-105], cobre^[106], acero^[107], zinc^[108] y acero galvanizado^[109-112]. Su capacidad como agentes de unión para la adherencia entre dos materiales orgánicos e inorgánicos se conoce desde hace tiempo, pero su aplicación al mercado de los pretratamientos de superficies metálicas es reciente. Se trata de un proceso basado en la creación de verdaderos enlaces covalentes entre el metal base y el posterior recubrimiento de pintura o protección a través de compuestos base silano polimerizados.

Estructura química del silano. La estructura general de un silano es: (XO)₃ Si (CH₂)_nY, donde “XO” es un grupo alcoxi hidrolizable que puede ser bien un grupo metoxi (OCH₃), etoxi (OCH₂CH₃) o acetoxi (OCOCH₃). “Y” es el grupo organofuncional, como por ejemplo, un grupo vinilo (C=C) o un grupo amino (-NH₂), ligado al Si de manera hidrolíticamente estable, y que reaccionará con el recubrimiento orgánico que se aplique posteriormente.

Una vez que el silano se hidroliza en agua o bien en una mezcla de agua/alcohol, los grupos alcoxi se convierten en grupos hidrofílicos SiOH. Estos grupos son adsorbidos sobre la superficie metálica mediante la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos SiOH y los grupos hidroxilo de la superficie metálica (Metal-OH). En un posterior proceso de secado o curado, estos enlaces se convierten en enlaces metal-siloxano

(Metal-O-Si) en la interfase, con la liberación de agua. Además, los grupos SiOH presentes en exceso en la superficie metálica condensan entre ellos formando una red de siloxanos (Si-O-Si) de apreciable espesor. En la figura 5 se muestra un esquema simplificado del mecanismo de unión entre las moléculas de silano y la superficie metálica^[113].

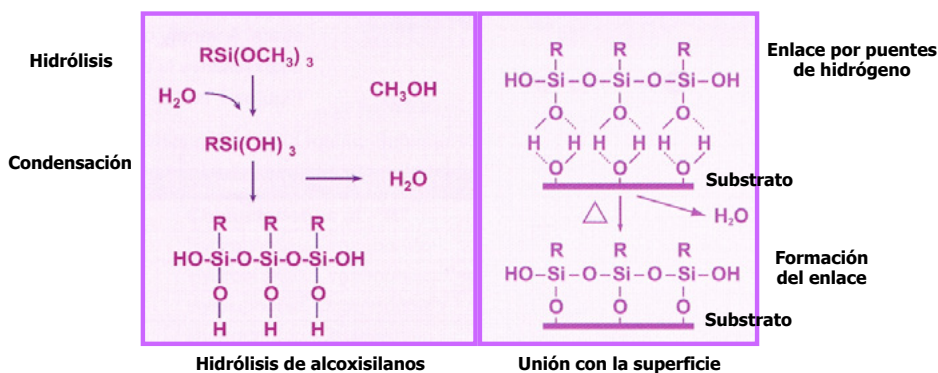


FIGURA 5. Esquema del mecanismo de adsorción y reticulación de un silano sobre una superficie metálica⁽¹¹³⁾

Clasificación según su estructura química. Se diferencian tres grupos de silanos: (i) *Monosilanos* (son los silanos citados anteriormente); (ii) *Bis-silanos no funcionales* y (iii) *Bis-silanos funcionales*. Los bis-silanos no funcionales tienen la fórmula general $(XO)_3Si-(CH_2)_n-Si(OX)_3$. A diferencia de los anteriores, estos tienen el doble de grupos hidrolizables, con lo que ofrecerían una mayor protección frente a la corrosión. Son capaces de reaccionar con el sustrato metálico formando una interfase con una alta densidad de enlaces Me-O-Si, construyendo simultáneamente una capa de silano reticulada (red Si-O-Si). Aparentemente, en un monosilano, la estructura sería más porosa que en un bis-silano. Los bis-silanos no funcionales son conocidos como agentes reticulantes, pero debido a la ausencia de un grupo funcional, teóricamente no suministrarían una buena adherencia del recubrimiento orgánico. A este respecto, se puede recoger de la bibliografía el desarrollo de un tratamiento constituido en dos etapas⁽¹¹⁴⁾. En la primera de ellas se recubre al metal con un bis-silano seguido de una segunda etapa con un silano organofuncional. La primera capa de silano suministra la protección frente a la corrosión requerida y la adherencia al metal, mientras que la función de la

segunda capa sería suministrar la adherencia necesaria en la interfase silano/recubrimiento orgánico. Las dos capas de silano se unirían a través de los grupos SiOH en la interfase creando todo un reticulado de enlaces siloxano.

Por último, quedaría hablar de un tercer grupo de silanos, los bis-silanos funcionales, de fórmula $(XO)_3-Si-(CH_2)_n-Y_m-(CH_2)_n-Si(OX)_3$. Tienen grupos hidrolizables en ambos extremos de la cadena y también poseen un grupo organofuncional, que puede ser o bien un grupo amino, una cadena de átomos de S, etc.

Proceso de aplicación de un silano. Influencia y optimización de distintos parámetros involucrados. Existen dos métodos principales de aplicación:

(i) el silano se incorpora al recubrimiento orgánico como un aditivo. En esta fase orgánica, el silano migra (o difunde) al sustrato que va a ser cubierto y reacciona, primero mediante la hidrolización y después por condensación, creando lugares de unión. Una vez que el silano se dispersa en la pintura pueden tener lugar interacciones con los componentes de la pintura, tales como pigmentos, etc. Por ello, sería necesario añadir una mayor concentración de silano para alcanzar buenos efectos, ya que parte se “pierde” en reaccionar con los pigmentos y demás componentes. Los parámetros de solubilidad y reactividad del polímero y silano deben ser compatibles.

(ii) cuando se requiere un mayor control de la interfase, el silano se aplica directamente al sustrato como una imprimación. El proceso consiste brevemente en preparar la solución disolviendo el silano seleccionado (normalmente los silanos son almacenados en un estado no hidrolizado) en una mezcla de agua/alcohol, ajustando el pH mediante la adición de ácido acético o hidróxido sódico. Tienen que existir unas condiciones óptimas para que tenga lugar una máxima hidrólisis y una mínima condensación. Una vez que la solución y el metal estén preparados, se ponen en contacto sumergiendo el metal en la solución. Un tiempo de inmersión de unos pocos segundos es suficiente. El metal posteriormente se seca *in situ* o bien a una determinada temperatura y tiempo para que tenga lugar el curado de la capa de silano, y posteriormente se aplica el recubrimiento orgánico.

Además de la inmersión, que es el método más ampliamente utilizado y el más simple y barato, también es usual utilizar otros métodos de depósito como spray, cepillo, rodillo, etc. Sin embargo, en estos casos, a veces no se puede controlar el espesor, formándose además capas no uniformes y porosas. Otro método de aplicación reciente es mediante electrodeposición, con el que se obtienen capas más densas y uniformes y con mejor protección frente a la corrosión^[115,116].

Parámetros involucrados en el proceso de aplicación. Existen varios parámetros envueltos en el proceso de silanos cuya optimización se torna necesaria para un buen comportamiento de este^[117].

Parámetros relacionados con la limpieza del metal^[118,119]

Se refieren a los productos químicos de limpieza y duración de esta. Se trata de una etapa crítica en el proceso de unión. El metal se tiene que limpiar concienzudamente, primero por ultrasonidos en varios disolventes como por ejemplo: hexano, etanol y acetona durante 3-5 minutos, y después con un limpiador alcalino industrial (normalmente a T de 60-70°C durante 3-5 minutos). Los limpiadores ácidos o neutros son menos aconsejables, ya que el óxido metálico debe tener el mayor número posible de grupos hidroxilo para reaccionar con los grupos silanol ácidos.

Parámetros relacionados con la preparación de la solución de silano

- ❖ **Concentración:** influye, fundamentalmente, en el espesor de la capa de silano^[120-123]. El espesor de la capa de silano es proporcional a la concentración de silano en solución. Cuanto mayor sea la concentración, mayor es el espesor resultante, y a espesores mayores, se ha comprobado una mejor protección frente a la corrosión.

En la figura 6 se muestra el diagrama de Bode correspondiente a un silano γ -APS 1% y 2% aplicado sobre acero y recubierto posteriormente con una pintura de base alquídica. Se observa una mayor resistencia obtenida con el silano de mayor concentración.

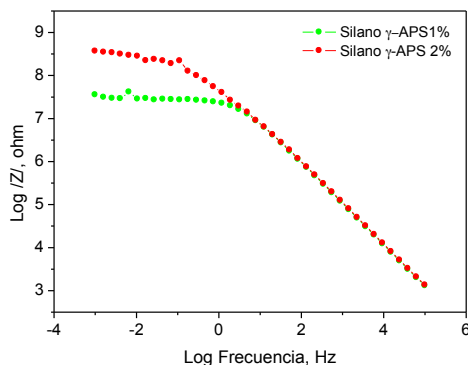


FIGURA 6. Diagrama de Bode de silanos con diversas concentraciones recubiertos con una pintura de base alquídica. Destaca la mayor resistencia del silano más concentrado

Asimismo, otros estudios indican que se obtiene una mayor “uniformidad” del espesor para una concentración menor^[122].

- * **Tiempo de inmersión:** este parámetro no afecta sobre la adsorción del silano. Esto es comprensible, ya que la adsorción del silano sobre la superficie metálica es instantánea, mediante la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos SiOH formados y los grupos hidroxilo de la superficie metálica. Es diferente a los procesos de cromatado convencionales, donde la capa de cromato se forma sobre la superficie metálica durante la etapa de inmersión, y por tanto, el espesor de la capa viene determinado por el tiempo de inmersión.
- * **Relación agua/alcohol:** uno de los aspectos más importantes de los silanos es que inicialmente son hidrófobos. La mayoría de ellos son insolubles en agua, a menos que posean grupos hidrofílicos como es el caso de aminas primarias y secundarias, y por el contrario, son solubles en solventes orgánicos. Para permitir la activación de los silanos, es decir, su conversión a grupos silanol, se tiene que utilizar una pequeña cantidad de agua. Una relación agua / alcohol 5/95 o 10/90 es la adecuada.
- * **pH^[114]:** se trata del parámetro más importante en todo el proceso. Por un lado, tiene que seleccionarse un valor de pH adecuado dentro del intervalo de pasividad de los óxidos metálicos. Es decir, los óxidos metálicos experimentan disolución durante el tratamiento del silano si el pH de la solución está fuera de su intervalo de pasividad.

Por otro lado también hay que tener en cuenta el rango al cual el silano permanece estable. Es decir, que tanto el metal como el silano tienen sus propios intervalos de pH de estabilidad. En el caso del silano, el pH va a influir tanto en la velocidad de hidrólisis como en la estabilidad de la solución. Así, por ejemplo, los silanos con grupos diamino hidrolizan espontáneamente en agua neutra dando lugar a una solución de especies silanol. Estas soluciones se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo sin que se forme precipitado alguno, permaneciendo activa. Sin embargo, otros grupos SiOH son inestables, y después de la reacción de hidrólisis inicial polimerizan vía autocondensación dando lugar a un polímero insoluble que normalmente precipita en solución, perdiéndose, por tanto, la efectividad del silano. El tiempo de vida útil depende del silano, concentración, temperatura, pH y ácido catalítico usado. Los silanos con grupos diamino exhiben largos tiempos de vida, mientras que aquellos menos polares, como los grupos vinil y los metacrilatos tienden a formar precipitados en varias horas en un rango de pH ácido, y casi espontáneamente a pH básico.

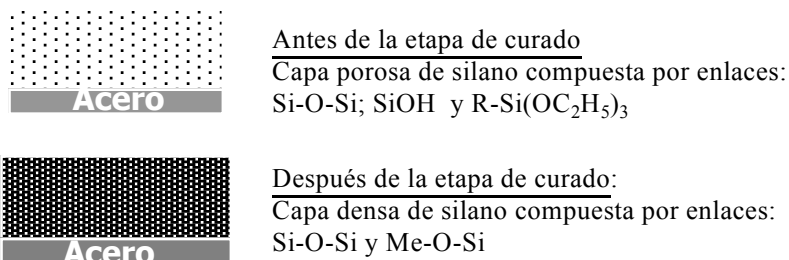
Además, la hidrólisis de los silanos es más baja en la región neutra del espectro de pH. En la zona ácida y básica, esta reacción es más rápida, ya que es catalizada tanto con ácidos como con bases. Desviarse del pH neutro en una unidad tanto a pH ácido como básico da lugar a la aceleración de la velocidad de hidrólisis del silano.

- ❖ **Duración de la hidrólisis**^[124,125]: la velocidad de hidrólisis está influenciada por el grupo funcional de la molécula de silano y por el número de grupos silil-éster. Aquellos silanos que son muy hidrófobos, requieren más alcohol en la mezcla, y se hidrolizan más lentamente. Sin embargo, hay que destacar que el tiempo de hidrólisis no es un parámetro crítico. De esta manera, se han llegado a obtener capas óptimas para algunos bis-silanos después de un tiempo de hidrólisis de 1 hora, permaneciendo sin hidrolizar algunos grupos ester, los cuales pueden reaccionar con otros grupos funcionales presentes en el polímero que se vaya a aplicar posteriormente.

Parámetros relacionados con la etapa de curado de la capa de silano

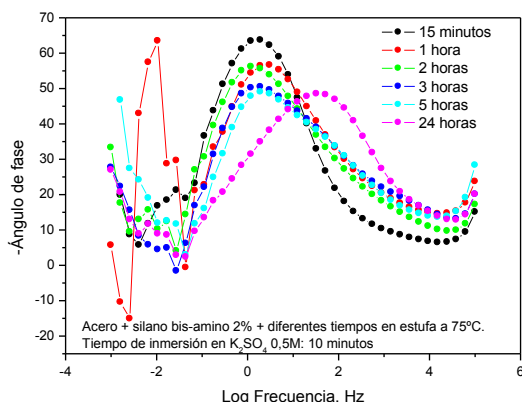
- ❖ **Temperatura y tiempo de curado:** se trata de una etapa clave en el tratamiento de la superficie pretratada, ya que durante este proceso de curado es cuando se forma un reticulado de la capa^[107,120,122,126,127]. Es decir, la reacción de grupos SiOH para formar enlaces siloxano se acelera con la temperatura, conduciendo a una red polimérica más densa. El curado de las capas de silano conduce a una mejor protección frente a la corrosión del sustrato metálico, ya que las capas de silano sobre los metales inhiben la corrosión principalmente funcionando como recubrimientos barrera hidrófobos, previniendo el transporte de agua/iones a la interfase metal/recubrimiento. Temperaturas de 100°C y tiempos de curado entre 20 y 30 minutos son adecuados para curar completamente diversos silanos. Sin embargo, cuando se aplique posteriormente una pintura, se recomienda no usar temperaturas altas de curado.

El siguiente esquema muestra la evolución de una capa de silano bis-amino aplicada sobre acero:



La figura 7 muestra el diagrama de Bode de probetas de acero recubiertas con un silano de tipo bis-amino al 2% y expuestas a continuación a diferentes tiempos de secado en estufa a 75°C. Se observa después de un tiempo de secado de 24 horas (aunque ya es detectado por EIE a partir de las 5 horas), la aparición de una segunda constante de tiempo en la región de altas frecuencias. Esta zona es representativa de las propiedades barrera del silano. Por tanto, a medida que aumenta el tiempo de curado, se va formando una capa de silano más densa y reticulada adherida al metal que retarda la entrada de electrolito a la superficie metálica^[127].

FIGURA 7. Diagramas de Bode de aceros recubiertos con silano bis-amino con diversos tiempos de secado



Aplicabilidad universal: una limitación de la primera generación de silanos fue que el proceso no era universal. Cada metal requería una composición de silano específica o bien un tratamiento en dos etapas como el que se ha mencionado anteriormente. Esto, evidentemente, resultaba un problema para las industrias cuando, por ejemplo, las estructuras o ensamblajes que debían ser pretratados estaban fabricados por más de un metal.

1. *Mezclas de silanos.* Los esfuerzos en este sentido se han encaminado hacia la aplicación de mezclas de silanos. Existen estudios donde se observa un mejor comportamiento de estas mezclas comparando con los silanos individualmente^[101,102]. Las soluciones de mezclas de silanos se preparan de la siguiente manera: ambos silanos se mezclan en una cierta relación, por ej. 5/1 (v/v) y después se diluye con agua desionizada (DI). Para preparar una solución de silano al 2% (v), se toman 2 ml de la mezcla preparada con anterioridad en 98 ml de agua DI. Se ha observado que estas soluciones de mezclas de silano se pueden almacenar durante un año sin que se deterioren sus propiedades.

2. *Silanos base agua.* Los silanos base alcohol, representados por el silano 1,2-bis-(trietoxisilil) etano (BTSE) y bis-(trietoxisililpropil) tretasulfuro (BTESPT) han demostrado su protección frente a la corrosión en numerosos metales y condiciones de ensayo^[104,105,128]. Desafortunadamente, su naturaleza hidrófoba requiere una gran cantidad de solventes orgánicos, como etanol o metanol, para la preparación de las soluciones de silano. La necesidad de esta alta concentración de alcohol presenta un obstáculo para introducir estos silanos base alcohol en los sistemas industriales actuales, ya que tanto

la legislación vigente como los usuarios finales requieren una reducción de la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

De tal manera que, actualmente, la tecnología de silanos base agua es la que está siendo más demandada, ya que sería más aceptable para la industria. De entre estos silanos base agua surgen como un ejemplo destacado las mezclas de silanos bis-trimetoxisililpropilamino y viniltriacetoxisilano por su aplicación universal a un amplio rango de metales y pinturas^[101]. Las principales ventajas de estas mezclas de silanos son: (i) libres de alcohol, es decir, solamente necesitan agua desionizada para diluir la mezcla de silanos; (ii) se hidrolizan instantáneamente y completamente. Por ello, se requiere un menor tiempo para preparar la solución; (iii) su protección frente a la corrosión, especialmente con una pintura posterior, es comparable a la de los silanos base alcohol y cromatos; (iv) son compatibles con una gama más amplia de pinturas que los silanos individuales, ya que las mezclas poseen más grupos organofuncionales, responsables de la adherencia de la pintura.

Ventajas

La fuerza que tiene la tecnología de los silanos, en comparación con otros pre-tratamientos de metales, radica en su aplicabilidad universal. Se trata de una tecnología muy versátil que puede actuar con muchos metales y sistemas de pintura, se obtiene una buena adherencia con casi todas las pinturas si se realiza una buena elección del silano. Además, el proceso es fácil de aplicar y se requieren solo unas pocas etapas. Las soluciones de silano no son agresivas, y su pH es cercano al neutro. También se ha demostrado que las capas de silano pueden proteger frente a varias formas de corrosión, incluida la corrosión localizada.

Limitaciones y desventajas

Una desventaja es su efectividad como tratamiento único. Su comportamiento está limitado, si no se aplica una pintura posteriormente. Asimismo, las capas de silano no actúan como inhibidores, sino que su comportamiento

depende de su acción barrera. Por ello, para capas delgadas de espesor 0,5 μm , esta acción barrera está limitada.

Por otro lado, la limpieza del metal juega un papel más importante que en el caso del cromatado. Las soluciones de cromato no son muy sensibles a la presencia de pequeñas cantidades de aceites residuales o a otros contaminantes de la superficie. Sin embargo, en el caso de los silanos se requiere un mayor grado de limpieza de la superficie metálica.

Otra limitación importante es que las soluciones de silano no son estables y tienden a polimerizar, conduciendo a capas de comportamiento pobre. Por ello, solamente se pueden usar por un corto período de tiempo antes de que sean desechadas. Una solución a esta limitación sería el desarrollo de mezclas de silanos que son más estables durante períodos más largos.

2.1.7 Tecnología sol-gel

No nos adentraremos con detalle en la explicación de este proceso, puesto que existe un capítulo dedicado específicamente a este tema. Sin embargo, sí nos gustaría introducir aquí unos breves comentarios sobre este método. Mediante el proceso sol-gel se pueden depositar capas finas de óxidos metálicos como SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , etc., que actúan como una capa barrera hidrófoba e inerte que inhibe la velocidad de corrosión. Puesto que el espesor de la capa es limitado, estos recubrimientos obtenidos vía sol-gel son utilizados como un pretratamiento del sustrato.

Se trata de una técnica muy sencilla basada en la deposición por inmersión, centrifugado o pulverización de una fina película de gel sobre el sustrato por recubrir. Una vez depositado el gel se evapora el disolvente y se introduce en un horno para la densificación del material, que forma una matriz de óxido tridimensional.

Este procedimiento sol-gel tiene una serie de ventajas, como son materias primas de bajo coste, rapidez y simplicidad del proceso, posibilidad de

recubrir superficies grandes y la obtención de composiciones homogéneas. Sin embargo, también hay que enumerar una serie de desventajas como son, entre otras, la aparición de grietas durante las etapas de secado y densificación, posibles reacciones químicas con el sustrato, porosidad, espesor de la película limitado, falta de flexibilidad, etc.

Asimismo, el estado de la superficie del metal por recubrir es de suma importancia para la estabilidad de los recubrimientos y para su comportamiento anticorrosivo. Las superficies deben estar limpias y los resultados pueden mejorar en algunos casos, si se someten a un tratamiento de preoxidación en aire; se desarrolla así una película de óxido, que junto a una hidroxilación posterior de la superficie, favorece notablemente la adherencia de las películas depositadas.

3. TENDENCIAS FUTURAS

Los tratamientos de conversión química basados en el uso de tierras raras tales como el cerio, itrio, lantano, etc., están siendo cada vez más utilizados en diferentes procesos industriales, con lo que se procura por un lado sustituir los tratamientos comerciales, tales como el cromatado, del cual se sabe es un proceso altamente tóxico y por otro lado aumentar la resistencia a la corrosión que se conseguía con el cromatado, así como favorecer la adherencia de recubrimientos posteriores. Esto se ha conseguido parcialmente mediante distintos tratamientos de conversión química, dentro de los cuales destacan los tratamientos de conversión base cerio, que han demostrado su alta eficiencia de protección contra la corrosión en metales tales como el acero galvanizado, aceros al carbono y aluminio principalmente y están muy cerca de generar una alta adherencia de los recubrimientos finales.

3.1 Desarrollos recientes

Los excelentes resultados observados han abierto las posibilidades de extender el uso de los tratamientos de conversión química en algunas áreas que parecían ser poco factibles para su uso, por ejemplo en los biomateriales, ya que

las características que requieren estos materiales son bastante estrictas, debido principalmente al uso tan específico y especial que tienen, sin embargo, estudios recientes han demostrado que los tratamientos de conversión química basados en tierras raras y específicamente hablando de las sales de cerio han tomado fuerza en esta área, debido a las siguientes características:

- * Las sales de cerio están consideradas prácticamente como no tóxicas.
- * Generan películas delgadas muy estables que pueden usarse como barreras temporales que separan el implante de los medios fisiológicos, favoreciendo la regeneración del hueso en algunos casos específicos.
- * Proporcionan una protección anticorrosiva extra, ya que generan películas de óxidos o hidróxidos que poseen un poder inhibitorio que extiende la vida de los biomateriales.
- * En el caso específico del nitrato de cerio, se sabe que potencia la acción antimicrobiana de la sulfadiazina argéntica y mejora la formación de la escara y epitelización, es indicado en el tratamiento y prevención de infecciones, en quemaduras de segundo y tercer grado (comercialmente conocida como FLAMMAZINE CERIO®).

Los materiales que actualmente se están investigando incluyen aleaciones TiAlV, aceros inoxidables y muy recientemente aleaciones de magnesio. Investigadores como Schubert et al.^[129] han demostrado que nanopartículas de cerio e itrio actúan como antioxidantes directamente a limitar la cantidad de especies reactivas de oxígeno (inhibidores catódicos) necesaria para matar las células. De ello se deduce que este grupo de nanopartículas podrían usarse para modular el estrés oxidativo en los sistemas biológicos.

Por otro lado, Ardelean et al.^[130] demostró que aleaciones de magnesio AZ91 y AM50 tratadas en un baño de conversión compuesto principalmente por una mezcla de cerio, itrio y lantano, generan películas que disminuyen la alta reactividad del magnesio, al ser expuesto a un medio corrosivo, como lo es el Na₂SO₄, por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye e incrementa la resistencia a la transferencia de carga. Resultados similares fueron obtenidos por Montemor et al.^[131] al estudiar películas de conversión base cerio expuestas en NaCl 0.005M.

Otros investigadores como Rong Yu y Ping Zang^[132] estudiaron la biocompatibilidad del cerio en aleaciones base Ti, variando la concentración del cerio en la aleación desde un 0.1% hasta el 0.3%, determinando que la citotoxicidad del Ti en ausencia del cerio como elemento aleante es prácticamente igual que cuando se encuentra el cerio en la aleación en cualquiera de las concentraciones estudiadas, por lo que puede concluirse que las aleaciones obtenidas que contienen cerio son biocompatibles.

Finalmente, estudios recientes están enfocados en la optimización de un tratamiento de conversión química que utiliza ácido fluorhídrico concentrado (40-48%) sobre aleaciones de magnesio (AZ31 principalmente) y TiAlV, variando el tiempo de exposición de las muestras. Se han obtenido resultados que revelan que las películas de conversión obtenidas muestran un incremento considerable de la resistencia a la corrosión además de una biocompatibilidad aceptable al ser expuesta en un cultivo celular^[133, 134]. Una primera etapa de las pruebas in vivo sobre ratas está en fase experimental.

3.2 Desarrollos recientes en la tecnología de silanos

Los silanos se utilizan en diversos mercados, entre ellos los de fibra de vidrio y compuestos; tratamientos de relleno y mineral; pinturas, tintas y recubrimientos; plásticos y caucho; selladores y adhesivos y protección de superficies.

Dentro de la industria del acabado de superficies metálicas, está demostrado que los silanos suministran una excelente resistencia a la corrosión y adherencia de la pintura. Sin embargo, estas capas de silano aplicadas sobre el sustrato metálico, en sus etapas iniciales, tenían una serie de limitaciones en comparación con los cromatos: (i) Las capas de silano eran muy delgadas (sobre 200-300 nm). Esto limitaba su capacidad de suministrar protección frente a la corrosión a largo plazo. (ii) Los cromatos tienen capacidad de autosellado, de la cual carecen los silanos, es decir, tienen la capacidad, mediante la disolución de iones Cr^{6+} , de proteger defectos del recubrimiento mediante la formación de óxido de cromo trivalente en esas zonas (capacidad inhibidora).

Actualmente, las líneas de investigación van encaminadas a resolver las limitaciones anteriores, introduciendo una serie de propiedades que mejoran el comportamiento de estas capas mediante su modificación. Estas consisten en: (i) aumentar el espesor de la capa de silano y así mejorar la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Esto se puede conseguir adicionando nanopartículas tales como alúmina o sílice^[135, 136] y (ii) adicionar inhibidores orgánicos e inorgánicos que sean lixiviables para dar a estas capas de silano un efecto de autosellado^[137, 138]. Igual que en el caso de los cromatos, los silanos pueden actuar como inhibidores anódicos o catódicos dependiendo del inhibidor que se utilice.

Existen también otras aplicaciones de los silanos que no se pueden llevar a cabo utilizando cromatos. Algunos ejemplos son: i) recubrimientos que protegen contra la corrosión-erosión; ii) recubrimientos que pueden proteger contra la corrosión microbiológica inducida y iii) imprimaciones consistentes en silanos, resinas orgánicas y nanopartículas, que reciben el término inglés de *superprimers*^[139].

Una de las principales aplicaciones de estos sistemas es en la industria aeroespacial, donde el recubrimiento podría reemplazar tanto al recubrimiento de conversión de tipo cromato como a la imprimación que también contiene cromatos. Las investigaciones en el desarrollo de estos sistemas *superprimers* están prácticamente en los inicios, ya que son muchos los silanos y resinas disponibles comercialmente, y múltiples, por tanto, las combinaciones. Sin embargo, los primeros resultados parecen ser prometedores y de gran aplicación sobre las aleaciones de aluminio utilizadas en la industria aeroespacial^[140].

REFERENCIAS

- [1] M. C. Andrade, S. Feliu, *Corrosión y protección metálicas* vol. 1 y 2, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (1991).

- [2] S. M. Cerrud, V. Jacobo, A. Ortiz, R. Shouwenaars, *Corrosión y protección*, Facultad de Ingeniería UNAM, México (2003).
- [3] G. W. Walter, *Corrosion Science*, Vol. 26 (1986) 27-38.
- [4] W. W. Bradley, R. M. Burns. *Recubrimientos protectores de los metales*. Ediciones Interciencias, Madrid (1964).
- [5] C. G. Munger, "Corrosion prevention by protective coatings", NACE (1984).
- [6] M. Svoboda, J. Mleziva, *Progress in Organic Coatings*, 2 (1973) 207-222.
- [7] E. Mattsson, IOM Communications, The Institute of Materials (1996).
- [8] J. C. Hudson, *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 168 (1958).
- [9] J. C. Hudson, *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 168 (1958).
- [10] Federation Series on Paint Technology, Federation of Societies For Coatings Technology, Philadelphia, PA (1978).
- [11] R. C. Snogren, *Handbook of Surfaces Preparation*, Palmerton Publishing Co., (1974) 37.
- [12] V. S. Sastri *Corrosion inhibitors* (principles and applications), Sai Ram Consultants, Ottawa, Ontario, Canada (1998).
- [13] Molera Sola, Pere. *Recubrimientos de los metales*, Barcelona (1989).
- [14] R. Roobol. *Industrial painting principles and practices*. Hanser Gardner Publications, Second edition (1997).
- [15] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams and M.J. O'Keefe, Volume 54 (2005) 41-48.
- [16] C. Wang, F. Jiang and F. Wang, *Corrosion Science*, Volume 46, 1 (2004) 75-89.
- [17] D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton B. A. Sexton and A. E. Hughes, *Applications of Surface Science*, Volumes 22-23, 1 (1985) 236-251.
- [18] G. McAdam, B.R.W. Hinton and A.M. 15th International Corrosion Congress, España (2002).
- [19] M. A. Arenas and J. J. de Damborenea, *Electrochemical Acta*, Volume 48, 24 (2003) 3693-3698.

- [20] M. A. Arenas and J. J. de Damborenea, *Surface and Coatings Technology*, Volume 187, 2-3 (2004) 320-325.
- [21] R. M. Burns and W. W. Bradley, *Protective Coatings for Metals*, Reinhold Publishing Co., New York, 1964.
- [22] E. J. Whilhem (to New Jersey Zinc Co.), Patente USA, 2.035.380 1936.
- [23] X. Llovanesá, R. M. Raurell and S. A. Hodges, *Paint and Coating Industry*. (2010) 34-37.
- [24] Y. Hamlaoui, L. Tifouti and F. Pedraza, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2455-2462.
- [25] T.S.N. Sankara Narayanan, *Reviews Advanced Materials Science*, 9 (2005) 130-177.
- [26] R. Moore and B. Dunham, *Metal Finishing*, 106 (2008) 46-55.
- [27] E. A. Anderson, Proc. American Electroplaters Society, 30, 6 (1943).
- [28] S. Glasstone, American Electroplaters Society, 31, 9 (1943).
- [29] G. W. Ostrander, *Plating*, 38 (1951) 1033.
- [30] The Merck index, Thirteenth edition, version 13:1, USA (2002).
- [31] Norma Oficial Mexicana, "NOM-001-ECOL-SEMARNAT-1996".
- [32] Norma Oficial Mexicana, "NOM-052-ECOL-SEMARNAT-1993".
- [33] L. Jacobi, Macchia O, Ind. Mecánica, 17 (1935).
- [34] R. R. Tanner, American Electroplaters Society, 21, 29 (1934).
- [35] M. Thornton-Murray, *Materials Engineering*, 85, 870 (1908).
- [36] T. W. Coslett, British Patent 8, 667 (1906).
- [37] T. W. Coslett, British Patent 15, 628 (1908).
- [38] T. W. Coslett, British Patent 22, 743 (1909).
- [39] T. W. Coslett, British Patent 28, 131 (1909).
- [40] L. E. Eckelmann, Chem. And Met. Eng., 21, 787 (1919).
- [41] W. H. Allen, U.S. Patent 1,206, 075 (1916).
- [42] W. H. Allen, U.S. Patent 1,311, 726 (1914).
- [43] V. M. Darsey and R.R. Tanner, U.S. Patent 1, 887, 967 (1932).
- [44] R. G. Richard, British Patent 37, 563 (1911).
- [45] W. A. Ross, British Patent 3, 119 (1869).
- [46] R. R. Tanner and H.J. Lodeesen, U.S. Patent 1, 911, 726 (1933).
- [47] F. Singer, German Patent 673, 405 (1939).
- [48] The Pyrene Co. Ltd., British Patent 473, 285 (1937).

- [49] The Pyrene Co. Ltd., British Patent 517, 049 (1940).
- [50] D. B. Freeman, *Phosphating and Metal Pretreatment-A Guide to Modern Processes and Practice*, Industrial Press Inc., New York (1986).
- [51] W. Rausch, *The Phosphating of Metals*, Finishing Publications Ltd., London (1990).
- [52] E. Onofre, A. Olvera, A. Barba, F.J. Rodríguez, M. Carboneras, M. Álvarez, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero, *Revista de Metalurgia*, 46 (4) Julio-Agosto 2010. p. 360-369. CENIM, CSIC, Madrid.
- [53] R. Naider and M. M. Attar, *Progress in Organic Coating*, (2009) 314-320.
- [54] F. J. J. Kellner, K. Schutze, C. Kreutz and S. Virtanen, *Surface Interface Analysis*, 41, (2009), 911-917.
- [55] R. Naider and M. M. Attar, *Journal Applied Electrochemistry*, (2009) 2353-2358.
- [56] M. Reeves, *Metal Industry*, Londres, 78, 7 (1951).
- [57] M. B. Roosa, *Lubrication Engineering*, 6, 117 (1950).
- [58] R. F. Ayres, *Materials and Methods*, 34, 4 (1950) 100.
- [59] J.W. Gailen and E.J. Vaughan, *Protective Coatings for Metals*, Charles Griffin & Co. Ltd., (1979).
- [60] M.A. Kuehner, *Metal. Finishing*. 83, 17 (1985).
- [61] I. Suzuki, *Corrosion Resistant Coatings Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1989) 167.
- [62] A. Decroly and J. P. Petitjean, *Surface and Coatings Technology*, 194, 1, (2005) 1-9.
- [63] B. R. W. Hinton and L. Wilson, *Corrosion Science*, 29, 8 (1989) 967-975.
- [64] B. R. W. Hinton, *Journal of Alloys and Compounds*, 180, 2, (1992) 15-25.
- [65] M. Bethencourt, F. J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, *Corrosion Science*, 40 (1998) 1803.
- [66] A.S. Hamdy, A. M. Beccaria, P. Traverso, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002) 171.
- [67] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corrosion Science* 43 (2001) 157.

- [68] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, *Surface and Coatings Technology* 176 (2004) 365.
- [69] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 111.
- [70] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton and N. E. Ryan, *Materials Performance*, 26, 8, (1987) 42.
- [71] E. Lichtenberger-Bajza and I. Boczor, "Notes of the planning and research institutes-ungs the aluminum industry", Budapest, 119/137 (1977).
- [72] M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor and A. M. P. Simoes., *Electrochemical Acta*, 49, 17-18 (2004) 2927-2935.
- [73] A. J. Davenport, H. S. isaacs and M. W. kendig, *Corrosion Science*, 32, 5/6, (1991) 653-663.
- [74] K. Aramaki, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3298-3308.
- [75] E. Onofre, M. A. Domínguez, A. M. Torres, A. Olvera, J. Genescá, F. J. Rodríguez, J. *Solid State Electrochem*, 13 (2009) 1785-1799.
- [76] M. Bethencourt, J. Botana, M. J. Cano, R. M. Osuna and M. Marcos, *Applied Surface Science*, 238 (2004) 278-281.
- [77] W. Robert, Jr. Farrell, *Metal Finishing*, 99, 1, (2001) 349-456.
- [78] W. Robert, Jr. Farrell, *Metal Finishing*, 100, 1, (2002) 471-477.
- [79] E. Onofre, M. A. Domínguez, J. Genescá, F. J. Rodríguez, *Surface and Coating Technology*, 201, 8 (2007) 4666-4676.
- [80] J. Nelson, PPG Industries, Inc., ASM Handbook. Vol. 13, 9^a. Ed., U.S.A. (1992) 1174-1178.
- [81] W. Robert, Jr. Farrell, *Metal Finishing*. 103, 1, (2005).
- [82] G. D. Hiscox and A. A. Hopkins, *El Recetario Industrial*, Gustavo Gili, Barcelona España (1985).
- [83] J.M. Leeds and J. Grapiglia, *Corrosion Prevention and Control*, Volume 42, 4 (1995) 77-86.
- [84] E. Almeida, T.C. Diamantino, M.O Figueiredo, C. Sá, *Surface and Coatings Technology*, 106 (1998) 8.
- [85] A.A.O. Magalhães, I.C.P. Margarit, O.R, Mattos, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 433.
- [86] J. Hu, Q. Li, X. Zhong, L. Zhang, B. Chen, *Progress in Organic Coatings*, 66 (2009) 199.

- [87] K. Kurosawa, T. Fukushima, *Corrosion Science*, 29 (1986) 1103.
- [88] Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 1672.
- [89] L. Bi-lan, L. Jin-tang, K. Gang, L. Jun, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) 755.
- [90] P.T. Tang, G. Bech-Nielsen, P. Møller, *Plat. Surf. Finish*, 81 (1994) 20.
- [91] G.D. Wilcox, D.R. Gabe, M.E. Warwick, *Corrosion Science*, 28 (1988) 577
- [92] K.P. Han, J.L. Fang, *Surface and Coating Technology*, 88 (1996) 178.
- [93] J.A. Wharton, D.H. Ross, G.M. Treacy, G.D. Wilcox, K.R. Bakdwin, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 553.
- [94] A.G. Schrott y col. *Surface. Science*. 250 (1991) 139.
- [95] V. Subramanian, W.J. Van Ooij, *Surf. Eng.*, 15 (1999) 168.
- [96] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards, *Prog. Org. Coat.*, 38 (2000) 17.
- [97] T.F. Child, W.J. van Ooij, *Trans IMF*, 77 (1999) 64.
- [98] N. Tang, W.J. van Ooij, G. Górecki, *Prog. Org. Coat.*, 30 (1997) 255.
- [99] F. Sandmeyer, M. Sebald, in: *Proceedings EUROCOAT 2002*, (2002) 1025.
- [100] M. Gener, B. Chico, J. Simancas, D. de la Fuente, M. Morcillo, *Rev. Metal. Madrid*, Sp. Iss. (2005) 428.
- [101] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.*, 49 (2004) 42.
- [102] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1113.
- [103] A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, *Thin Solid Films*, 441 (2003) 76.
- [104] J. Song, W.J. van Ooij, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 17 (2003) 2191.
- [105] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2177.
- [106] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6097.
- [107] T. Van Schaftinghen, C. Le Pen, H. Terryn, F. Hörzenberger, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2997.
- [108] U. Bexell, M. Olsson, *Surf. Interface Anal.*, 31 (2001) 212.

- [109] M. F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludevich, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 57 (2006) 67.
- [110] W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, K. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *Prog. Org. Coat.* (2006).
- [111] P. Puomi, H. Fagerholm, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15 (2001) 509.
- [112] P. Puomi, H. Fagerholm, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 15 (2001) 869.
- [113] A guide to silane solutions from Dow Corning, <http://www.dowcorning.com>
- [114] V. Subramanian, W.J. Van Ooij, *Corrosion*, 54 (1998) 204
- [115] J-M. Hu, L. Liu, J-Q. Zhan, C-N. Cao, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 265.
- [116] J.S Gandhu, W.J. van Ooij, ICEPAM 2004, Oslo, Norway, June (2004) (on website: <http://www.sintef.no>)
- [117] W.J. van Ooij and T. Child, *Chemtec*, February (1998) 26
- [118] W.J. van Ooij and A. Sabata, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 5 (1991) 843
- [119] A.D. Ulrich t W.G. Joslyn, 34th International SAMPE Symposium (1989) 127.
- [120] A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn and J. Vereecken, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1245
- [121] A. Franquet, H. Terryn and J. Vereecken, *Thin Solid Films* 441 (2003) 76.
- [122] A. Franquet and col., *Thin Solid Films* 384 (2001) 37
- [123] B. Chico, M.L. Pérez, D. de la Fuente y M. Morcillo. En: *Innovative pre-treatment techniques to prevent corrosion of metallic surfaces*. Editores: L. Fedrizzi, H. Terryn y A. Simões. European Federation of Corrosion (EFC), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge (2007)
- [124] D. Zhu, W.J. van Ooij, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 16 (2002) 1235
- [125] M. Pantoja, B. Díaz-Benito, F. Veklasco, J. Abenojar, J.C. del Real, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6386
- [126] A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 259

- [127] B. Chico, J.C Galván, D. de la Fuente, M. Morcillo, *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 45
- [128] A.M. Cabral, R.G Duarte, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 54 (2005) 322.
- [129] D. Schubert, R. Dargusch, J. Raitano, S. W. Chan. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 342 (2006) 86-91.
- [130] H. Ardelean, I. Frateur, P. Marcus, *Corrosion Science* 50 (2008) 1907-1918.
- [131] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, M. J. Carmezim, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 1806–1814.
- [132] R. Yu, P. Zhang, M. He and H. Liu, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15 (2004) 687-691.
- [133] M. Carboneras, L.S. Hernández, J.A. del Valle, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero, J. Alloys Comp. (doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.043).
- [134] M. Carboneras, B.T. Pérez-Maceda, J.A. del Valle, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero, R.M. Lozano, J. Biomed. Mater. Res. A (in press).
- [135] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, *Progress in Organic Coatings*, 47 (2003)384
- [136] M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zhwludkevich, M.G.S. Ferreira, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 2875
- [137] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 153.
- [138] A.M. Cabral y col., *Corrosion Science*, 48 (2006) 3740.
- [139] A. Seth, W.J. van Ooij, P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 136–145.
- [140] W.J. van Ooij, *Proceedings of the International Conference on Environmental Friendly Pre-treatments for Aluminium and Other Metals, ICEPAM 2004, 16–18/2004, Oslo, Norway, 2004*

CAPÍTULO 6

TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE MATERIALES METÁLICOS

Dr. Arturo Barba Pingarrón, Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados
(CENISA), Facultad de Ingeniería, UNAM, México

Dr. Urbano Ordóñez, Instituto Politécnico José Antonio Echeverría,
La Habana, Cuba

La ingeniería de superficies representa una posibilidad económica y atractiva para encontrar métodos que mejoren el rendimiento de los materiales. Puesto que la superficie controla la vida en servicio en muchas aplicaciones, el objetivo de este campo es desarrollar una serie de propiedades funcionales que sean diferentes a las del material base en aspectos como las propiedades mecánicas, químicas, físicas, eléctricas, electrónicas, magnéticas o mecánicas. Siendo una parte de la ingeniería de superficies, los tratamientos termoquímicos emplean los fenómenos asociados a la difusión de carácter térmico para incorporar átomos metálicos o no metálicos en la superficie de un material, con el objeto de modificar sus aspectos químicos, sus propiedades y su microestructura (figura 1).

Los procesos se llevan a cabo en medios sólidos, líquidos o gaseosos con uno o más sustancias químicas activadoras simultáneamente. Para la mayoría de los tratamientos termoquímicos (TTQ) el mecanismo incluye fenómenos como la descomposición de especies sólidas, líquidas o gaseosas, la absorción

de átomos, su difusión en una red metálica y reacciones con el sustrato a fin de modificar fases existentes o generar unas nuevas.

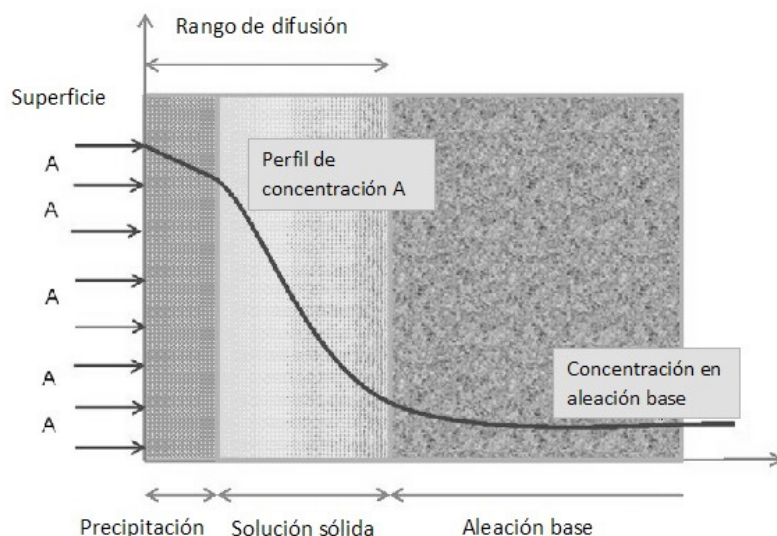


FIGURA 1. Curva típica de microdureza de un material metálico sometido a un tratamiento termoquímico. Refleja también cómo ocurren los procesos de difusión en el material. (<http://web.utk.edu/~prack/MSE%20300/surface%20treatments.pdf>)

Por muchos años, los TTQ estuvieron enfocados a partes maquinadas, forjadas y fundidas con aplicaciones en la industria automotriz, de herramientas, de la minería, de maquinaria y defensa. Los procesos habituales incluían carburización, nitruración y combinaciones de ellos y, en la mayoría de los casos, el material tratado era el acero en diversas composiciones.

Con el propósito de incrementar la repetitividad de estos procesos, el nitrurado gaseoso convencional, por ejemplo, ha sido refinado y se han generado tecnologías alternativas como la nitruración con plasma o iónica, la cual es aun objeto, a su vez, de nuevas investigaciones. Actualmente, además se han generado TTQ alternativos tales como borurado, aluminizado, cromizado, o los procedimientos de difusión termorreactiva, explorando la difusión de vanadio, molibdeno y otros elementos formadores de carburos. Pese a que no han alcanzado el nivel de uso de la nitruración, se han podido incorporar exitosamente a algunos nichos de mercado.

En años recientes, la aplicación de TTQ se ha extendido a otras aleaciones no ferrosas como las de aluminio y las de titanio e incluso hacia metales refractarios. Asimismo, numerosos procesos híbridos se han desarrollado donde los TTQ son una parte de un tratamiento que se aplica en varias etapas tales como recubrimientos, *cladding*, procesamiento con láser e incluso energía solar concentrada (lo que se ejemplifica en otro capítulo de este texto). Aunque aún predominan los procesos más convencionales, sin duda, se ha dado una expansión de sus aplicaciones hacia áreas tales como la fabricación de celdas de combustible o la electrónica.

La profundidad de la capa de material afectada por debajo de la superficie depende del elemento incorporado, del tiempo, del proceso utilizado, de la temperatura de tratamiento y del sustrato. De manera general, responde a una ley del tipo de la siguiente:

$$\text{Profundidad de capa} = \alpha K \sqrt{\text{tiempo}}$$

CARBURIZACIÓN

La carburización es un proceso de endurecimiento superficial consistente en la adición de carbono a la superficie del acero a una temperatura tal que el acero esté austenitizado. Este C se difunde desde la superficie hacia el interior. Mediante un temple posterior se obtiene una capa de martensita de contenido de C entre 0.8 y 1.1% con una elevada dureza. Esta capa proporciona una buena resistencia al desgaste y a la fatiga, mientras el núcleo de la pieza de acero contiene menos de un 0.3% de C y se mantiene tenaz.

El contenido de C que adquiere el acero y la profundidad a la que penetra depende, para un misma temperatura de trabajo, del potencial de C del medio carburizante, del tiempo de tratamiento y del tipo de acero usado. Los aceros utilizados en carburización contienen cantidades inferiores al 0.25% de C y los elementos aleantes necesarios para conseguir la templabilidad de capa y del núcleo.

El proceso se puede realizar en sólido introduciendo las piezas en cajas de acero procurando rodearlas por todas partes de una capa de compuesto carburizante de unos 25 mm de espesor, lo cual garantiza que la carburización se realiza de modo homogéneo y que el calentamiento es uniforme sobre la pieza evitando deformaciones por gradientes térmicos.

La carburización se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 900°C, a partir de una mezcla de carbonato de bario en cantidad menor a un 25% en peso y carbón vegetal.

Es un tratamiento muy adecuado para piezas que necesitan capas profundas.

También se puede llevar a cabo la carburización gaseosa que es el más utilizado industrialmente ya que permite instalaciones en continuo. Las piezas por carburizar se sitúan en hornos donde se exponen a la acción de atmósferas de composición controlada lo que permite obtener piezas con las características deseadas. Las instalaciones de carburización gaseosa suelen llevar el baño de temple situado después de la zona de carburización.

Las mezclas de gases usadas en las atmósferas están formadas por nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y agua en diferentes proporciones que dependen del tipo de atmósfera empleada. Para adecuar la composición de la atmósfera a las condiciones de trabajo, se agregan hidrocarburos que aumenten el potencial de carbono de la atmósfera y aceleren el proceso de carburización

En cuanto a la carburización líquida es un proceso que consiste en introducir las piezas de acero en un baño de sales fundidas a la temperatura de carburización que le ceden carbono y frecuentemente, algo de nitrógeno. La incorporación de C hacia el interior y el posterior temple producen una capa endurecida de buenas características. Estas sales tienen entre 6 y 25% de cianuro sódico, cloruro de sodio y potasio, carbonato sódico y aceleradores. Para temperaturas de carburización mayores se emplea cloruro de bario, lo que activa el proceso. El mayor problema de este proceso radica en la presencia de cianuros que exigen sistemas de reciclado y limpieza de aguas, muy eficientes.

Avances destacados en este tipo de proceso son, por un lado, la carburización en vacío que se realiza a una temperatura inferior a la atmosférica y donde se usa como fuente de carbono un hidrocarburo, normalmente metano o propano, que se adiciona a la cámara de vacío cuando las piezas han alcanzado la temperatura de trabajo.

Por otro lado, la carburización por plasma o iónica, que es un proceso en el cual se genera un plasma en vacío y por medio de una descarga se introducen átomos de C en la superficie del acero con una posterior difusión hacia el interior. La velocidad de carburización es muy superior a la de otros procesos y se realiza a mayores temperaturas.

CARBONITRURACIÓN

La carbonitruración es un tratamiento termoquímico (TTQ) que consiste en incorporar carbono (C) y nitrógeno (N) simultáneamente, al acero en estado austenitizado con lo que se forma una capa enriquecida en estos elementos que, por temple, adquiere elevada dureza. El N aumenta la templabilidad del acero, lo que permite emplear aceros de menor aleación. La temperatura del proceso de carbonitruración suele ser algo inferior a la de carburización, normalmente entre 800 y 900°C y los métodos de carbonitruración más empleados se realizan en atmósfera o en sales.

Carbonitruración gaseosa

Las atmósferas utilizadas en carbonitruración son del mismo tipo que las atmósferas que se emplean en carburización a las que se añade amoníaco en distintas proporciones, dependiendo del contenido de N que se quiera obtener en el acero. Por razones prácticas no se suelen añadir a la atmósfera cantidades de amoníaco que proporcionen un nivel de nitrógeno en la superficie mayor del 0.4%

NITRURACIÓN

La nitruración constituye, probablemente, el tratamiento termoquímico (TTQ) más aplicado a nivel industrial. El tratamiento produce una incorporación de nitrógeno en la superficie de un acero, mientras este se encuentra en la fase ferrítica. En las aplicaciones comerciales, la zona comúnmente modificada es de alrededor de 200 a 300 μm y raramente excede las 600 μm . Después de la nitruración no se requiere ningún tratamiento adicional y las propiedades que se ven mejoradas son la dureza, la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y la vida en fatiga (figura 2).

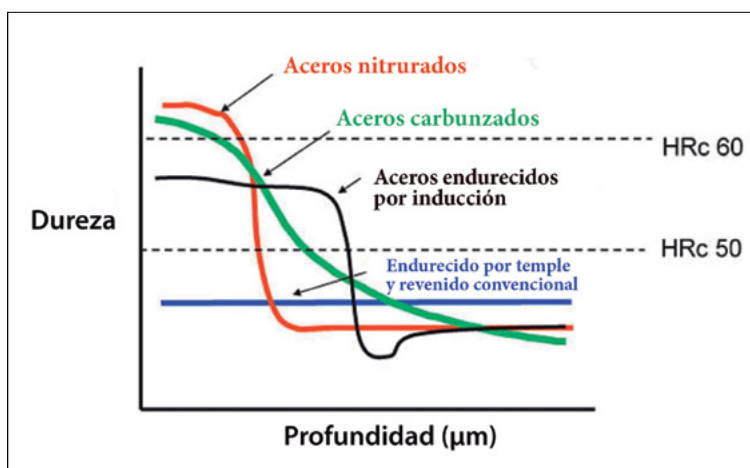


FIGURA 2. Comparación de los perfiles de dureza que se alcanzan con diversos TTQ (<http://www.eurotherm.co.uk/what-is-the-cost-difference-between-carburizing-and-nitriding>)

Algunos de los avances y alternativas ahora existentes en el tema de la nitruración se describen a continuación:

Nitruración gaseosa

La nitruración gaseosa se lleva a cabo usualmente a temperaturas entre 550 y 580°C en un horno de caja o en uno de lecho fluidizado en una atmósfera constituida de amoníaco disociado. La ventaja del lecho fluidizado es la mayor uniformidad de la temperatura y la mayor velocidad de calentamiento.

La reacción fundamental de la nitruración gaseosa es la descomposición catalítica del amoníaco para formar nitrógeno elemental:



Los parámetros por controlar incluyen el tiempo, la temperatura y la velocidad de disociación del gas. El punto aún por resolver es que en la nitruración gaseosa convencional no es posible monitorear con precisión la concentración superficial de nitrógeno. Por ello, frecuentemente resulta muy complejo asegurar la repetitibilidad del proceso.

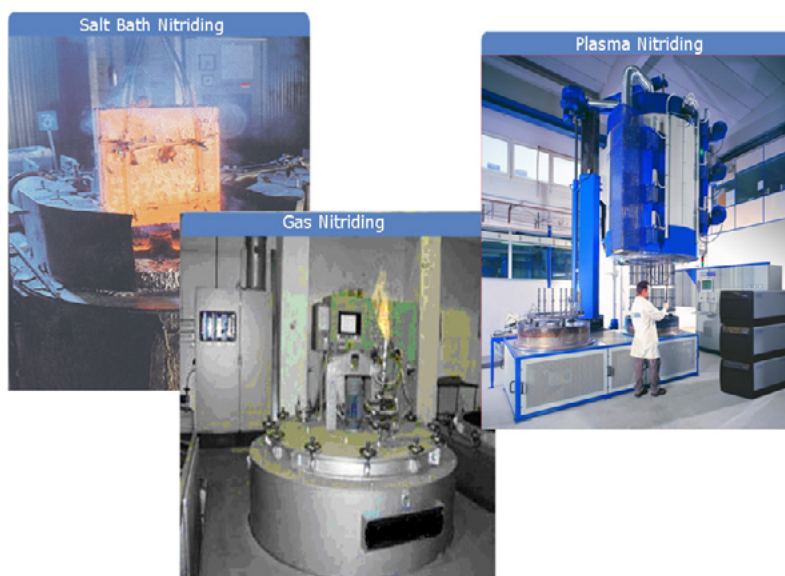


FIGURA 3. Ejemplos de equipos comerciales de nitruración con sales, gaseosa e iónica

La nitruración líquida se realiza en un baño de sales fundidas que contiene cianuros o cianatos. Un baño típico se compone de un 60-70% de sales de sodio (96.5% NaCN, 2.5% Na₂CO₃, 0.5% NaCNO) y un 30-40% de sales de potasio (96% KCN, 0.6% K₂CO₃, 0.75% KCNO, 0.5% KCl). Los equipos comerciales para la nitruración con sales, incluidos también los de nitruración gaseosa y tecnologías con plasma se muestran en la figura 3. Las mayores ventajas de estos procesos se encuentran en ciclos más cortos debido al más intenso calentamiento y la elevada reactividad del medio. Existen diversos

métodos para incrementar la velocidad de nitruración, tales como adiciones de azufre o aumentos de la presión. La tecnología de baño de sales tiene algunos aspectos negativos tales como la toxicidad del baño y la pobre calidad de la superficie nitrurada.

Nitruración iónica

La nitruración iónica es un proceso de nitruración en vacío que produce un plasma, en el cual los iones de N naciente se aceleran y lanzan sobre la pieza. Por medio de este bombardeo se consigue la nitruración de la pieza a menor temperatura y con muy pocas variaciones dimensionales.

Las piezas a nitrurar están conectadas al cátodo y colocadas en el centro de la cámara a la que se le efectúa el vacío entre 0.1 y 10 milibar. Se introduce N o mezclas de N y algún hidrocarburo. Aplicando una diferencia de potencial de 500 a 1000 V el gas se ioniza, siendo acelerados los átomos de N sobre la pieza a la cual llegan con gran energía.

Nitruración con láser



FIGURA 4. Ejemplo de un equipo para la nitruración iónica de materiales

En las últimas dos décadas, la nitruración con láser se ha investigado como una nitruración alternativa. En ella, una radiación láser se coloca en un ambiente gaseoso adecuado y el gas es irradiado con la luz láser. Por ejemplo, en el orden de unos pocos nanosegundos, con una intensidad de alrededor de 10^8 W/cm^2 , una atmósfera de nitrógeno es capaz de generar una capa de nitrurado de 1-1.5 μm . Se ha encontrado, por ejemplo en el caso de aleaciones de titanio, una relación lineal entre la potencia del láser empleado y el valor de la zona tratada (figura 5).

Nitruración auxiliada por implantación de iones

De forma limitada, un proceso de implantación de iones puede usarse como una forma de incorporar nitrógeno en la superficie de un material. El método convencional de implantación de iones, aplicado a temperatura ambiente, puede modificar la condición química de capas superficiales delgadas de materiales. Si se emplea un haz de iones nitrógeno con una energía de hasta 1 MeV puede formar una capa de nitruros del orden de 1 μm . Existen asimismo, esfuerzos por trabajar a temperaturas tan altas como 600°C o sistemas híbridos que buscan producir capas con espesores mayores. En algún reporte de piezas nitruradas mediante implantación de iones, nitruración iónica y nitruración gaseosa de un acero inoxidable austenítico AISI 304, mostró que se genera la misma microestructura de una solución sólida de nitrógeno en hierro. Luego del tratamiento a 400°C por 0.5 y 1 hora, se produjo una capa del orden de 1 μm tanto en el caso de implantación de iones como en el de implantación de iones ayudado por plasma enriquecida con 20-30% atómico, en tanto en el caso de la nitruración iónica y con gas, se produjeron capas menores a 1 μm y menores concentración de nitrógeno.

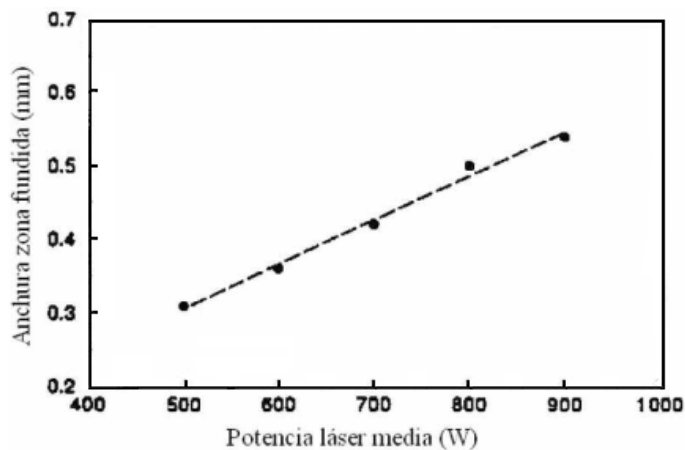


FIGURA 5. Efecto de la potencia láser en la anchura de la zona fundida en la nitruración láser de una aleación Ti-6Al-4V. (*Revista de Metalurgia*, 46 (6), nov-dic 530-541, 2010)

Teoría del proceso

El diagrama de fases Fe-N refleja la base para interpretar lo que ocurre, en cuanto a las fases presentes en la nitruración del hierro y la de los aceros de bajo carbono. Se pueden encontrar en dicho diagrama de fase varias soluciones sólidas de N en Fe α y en Fe γ , compuestos químicos estables (γ -Fe $_4$ N $_{1-z}$, ζ -Fe $_2$ N) y fases metaestables (α' - martensite, α'' - Fe $_{16}$ N $_2$). La red cristalina cúbica de cuerpo centrado del Fe α puede disolver hasta 0.4% atómico de N sin producir distorsión sustancial con los átomos de nitrógeno ocupando sitios intersticiales octaedrales de manera aleatoria. Más allá del 2.4 atómico de N, se forma la fase γ de martensita de nitrógeno, con una estructura similar a la martensita de C. A ese nivel de contenido de N, la red cúbica de cuerpo centrado (c.c.u.c) tiene una distorsión hacia una condición tetragonal y los átomos de N ocupan 1/3 de los posibles sitios intersticiales octaedrales. La fase austenita nitrógeno puede disolver tanto como 10.3% atómico de N y los átomos están colocados aleatoriamente en sitios intersticiales octaedrales de la red cúbica de caras centradas (c.c.a.c) Se considera que la solución sólida Fe-N puede concebirse como el resultado de dos redes interpenetradas: la subred para los átomos de Fe y la subred de átomos de N (figura 5).

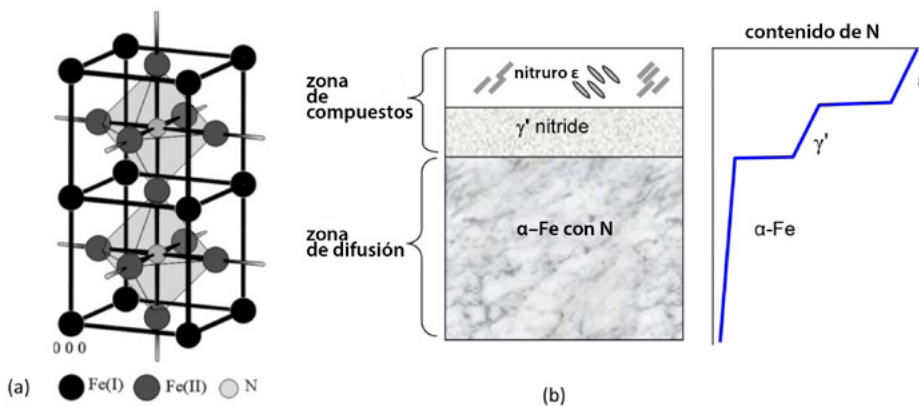


FIGURA 6. Esquema de: (a) la estructura cristalina de γ' -Fe $_4$ N que muestra dos celdas unitarias; (b) la distribución de fases en una zona nitrurada sobre un acero (1)

Durante la nitruración se forma en la superficie del acero una capa de compuestos de nitruros de hierro ϵ y/o γ' . Más allá de la capa de compuestos, se

presenta una llamada capa de difusión en la matriz ferrítica, en la cual el N se disuelve intersticialmente. La extracción de calor durante el enfriamiento lento posterior a la nitruración lleva a la formación del nitruro γ' -Fe₄N₁₋₂. La profundidad de la capa de nitruración depende de la química del sustrato y del proceso de nitruración.

Profundidad de la capa nitrurada

Para controlar la calidad de una nitruración se recomienda realizar: (a) La medición de la dureza (b) la determinación de la profundidad de capa nitrurada (c) una evaluación de la microestructura en sección transversal de la capa nitrurada.

En lo referente a la capa de nitruración, el espesor de la zona de compuestos y su integridad son de importancia primaria para el desempeño en servicio del componente. Debido a su estabilidad química la capa de compuestos proporciona la resistencia a la corrosión. En caso de una concentración elevada de N la zona de compuestos puede ser excesivamente porosa y frágil y producir la separación del sustrato. Si lo anterior ocurre, se puede producir daño en procesos, por ejemplo, de desgaste, lo cual, evidentemente, es indeseable.

Para algunas aplicaciones específicas la capa de compuestos no es deseada. Por ejemplo en el caso de algunos engranes especialmente cuando estos componentes pueden experimentar algún desalineamiento durante el servicio. Por lo tanto, dependiendo del tipo de nitruración aplicado, se recomiendan ciertos espesores de la capa de compuestos. Por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales se indican severas restricciones al espesor de la capa, que debe ser menor a 2 μm . En otras aplicaciones, simplemente, no se permite.

Aunque los cambios dimensionales en los procesos de nitruración son relativamente pequeños, para piezas de alta precisión se recomienda tomarlos en cuenta y compensarlos adecuadamente. El posible aumento de volumen está en función de la cantidad de N absorbido.

En términos generales la nitruración aumenta las características de resistencia a la fatiga de altos ciclos. El incremento es provocado por la formación de la capa de nitruros y la generación de esfuerzos de compresión que acompañan al proceso.

Se asigna que la nitruración es aplicable a una amplia variedad de aceros al carbono, de baja aleación, para herramienta, inoxidable y fundiciones. Para conseguir propiedades óptimas luego de la nitruración, en ocasiones debe diseñarse específicamente el acero para los propósitos especiales, y comúnmente deben contener aleantes que tengan tendencia a ser fuertes formadores de nitruros, tales como Al, Cr, Mn, Mo y V.

Nitruración de aleaciones de titanio

En principio, prácticamente todas las técnicas de nitruración son aplicables al titanio y sus aleaciones. Una desventaja de la nitruración gaseosa es que se requieren muy altas temperaturas, del orden de 650 a 1000°C y tiempos tan largos como 100 horas y que se reportan, en ocasiones, disminuciones de la vida en fatiga. Para aleaciones Ti-6Al-4V se genera una capa del orden de 2 a 15 μm con una dureza superficial de 500 a 1800 HV. La nitruración iónica de aleaciones de titanio se realiza a temperaturas entre 400 y 950°C y los tiempos empleados son mucho más cortos (0.5 a 32 horas) con una capa del orden de 50 μm .

Nitruración de aluminio y sus aleaciones

El propósito de nitrurar aleaciones de aluminio, es similar al caso de las de titanio, esto es incrementar la resistencia al desgaste de estas aleaciones.

La nitruración por plasma de aleaciones de aluminio se realiza a temperaturas del orden de 500°C durante 20 horas para formar capas de 1-2 μm de espesor. El proceso de nitruración de aluminio es lento pues el paso que regula el proceso es la difusión de N en Al. Para mejorar este inconveniente

se reduce el tamaño de grano del aluminio o se adiciona 1% en peso de Ti consiguiéndose aumentar a 3 μm dicho espesor.

BORURADO

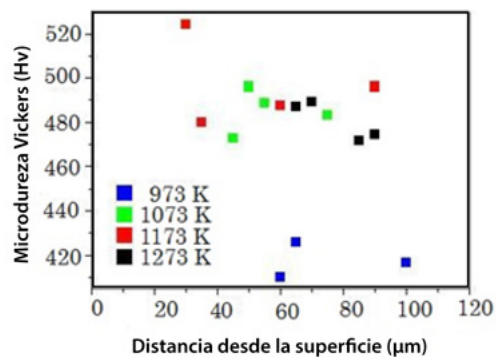
Es un tratamiento termoquímico en que se incorpora el boro al acero para generar boruros de elevada dureza. El proceso implica el calentamiento de la pieza en contacto con un agente sólido, líquido o gaseoso, capaz de ceder boro a la pieza a una temperatura comprendida entre 700 y 1000°C.

Durante el borurado, el boro se difunde dentro de la red del metal y forma compuestos, cuya característica más importante es su elevada dureza que depende del tipo de compuesto formado y de la naturaleza del metal base. Estas durezas permanecen inalterables a elevadas temperaturas.

En el borurado de materiales ferrosos, se pueden formar capas de una fase formadas por Fe_2B y las de dos fases contienen además FeB . La formación de una fase única o doble depende fundamentalmente de la actividad del boro en el medio de borurado. En los procesos de borurado se intenta obtener una sola fase.

Son susceptibles todos los aceros excepto los de alto contenido en Al y Si y recientemente se han sumado como recipientes de este proceso las fundiciones nodulares o dúctiles y las aleaciones de titanio. En el caso de los aceros, después de la boruración se realiza un temple al aire.

FIGURA 7. Microdureza de una aleación TiAlVFeMo luego de un borurado y un recocido (*Materials* 2011, 4, 1309-1320; doi:10.3390/ma4071309)

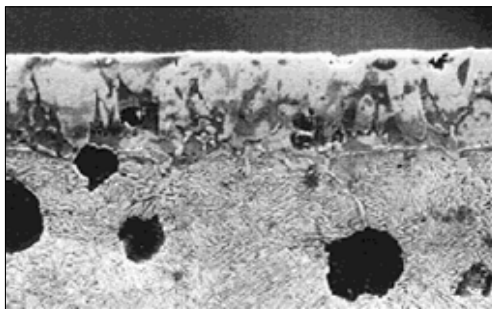


Los métodos más usuales de borurado son:

- a) *Borurado en polvo.* Es un proceso análogo a la carburización en caja. Como agente borurante se emplean polvos de carburo de boro o de boro amorfo, con algo de SiC activados por borax o KBF_4 .
- b) *Borurado con pasta.* Consiste en la aplicación de una pasta en capas delgadas sobre las zonas por borurar y posterior calentamiento de la pieza en un horno bajo atmósfera protectora de argón o nitrógeno. La composición de la pasta es de 45% de carburo de boro y 55% de criolita, junto con un producto inactivo que los mantiene en suspensión.
- c) *Borurado líquido.* El borurado líquido se realiza en un baño de sales fundidas a temperaturas comprendidas entre 900 y 950°C.
 El borurado electrolítico consiste en utilizar como cátodo la pieza y un electrodo de grafito como ánodo, pasando por el baño fundido a 950°C una corriente de 0.15 Amperes/cm².
 Cerca del ánodo se libera boro naciente con lo que se consiguen capas de boruros más profundas en tiempos más cortos.
- d) *Borurado gaseoso.* Se utiliza un gas como agente borurante. Su composición está formada por una mezcla de diborano hidrógeno, haluros de boro e hidrógeno y compuestos orgánicos de boro. La mayoría de estos compuestos son caros y difíciles de manejar.
- e) *Borurado con plasma.* Se pueden usar para boruración iónica mezclas de gases como $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ a temperaturas de 600°C. Las ventajas que presenta este proceso incluyen un buen control de la profundidad y de la composición de la capa, menor temperatura y tiempo de tratamiento. El mayor problema estriba en la elevada toxicidad de las atmósferas empleadas.

Un ejemplo de una capa borurada sobre una fundición nodular austemperizada (ADI) puede verse en la figura 8 y en la figura 9 se puede ver la variación de la microdureza obtenida en dicho material^[16].

FIGURA 8. Borurado de fundición nodular austemperizada al cabo de 6 horas a 850°C^[16]



CROMIZADO

El propósito del cromizado es enriquecer la superficie de una aleación con cromo. Como otros procesos de los presentados en este capítulo puede llevarse a cabo por vía sólida, en baños de sales o lecho fluidizado. La capa de compuestos formados se genera por una reacción entre elementos formadores de carburos. El proceso presenta algunos inconvenientes ligados a la cinética de difusión del cromo en aceros. El objetivo común de este proceso, que también vale para el aluminizado, es dotar a los aceros de resistencia a la oxidación y a la corrosión especialmente a temperaturas elevadas.

Un ejemplo de la mezcla típica para cromizado en polvo puede ser 30% de ferro-cromo, 2.5% de NH_4Cl como activador y 67.5 % de alúmina como polvo inerte de relleno. Con este medio, al cabo de 9 horas a 950°C se han producido capas de entre 13 y 27 micrómetros para aceros AISI 1022, 1045 y 1095 (figura 10).

ALUMINIZADO

El aluminizado es un proceso de modificación superficial, un tratamiento termoquímico efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros.

Varios procesos de aluminización se han desarrollado enriqueciendo la capa superficial de los aceros con una elevada concentración de Al para formar aluminuros de hierro con el fin de generar una zona adecuada de alúmina y esto refuerza la resistencia a la corrosión en medios de elevada corrosividad, especialmente oxidantes a elevadas temperaturas (figura 11).

El aluminizado se realiza normalmente a altas temperaturas cuando el acero está en fase de austenita. Esto se puede lograr en aceros a temperaturas superiores a $900 \pm \text{C}$ con una duración de varias a decenas de horas para el proceso de aluminizado utilizando polvos de aluminio y de alúmina, que es el más comúnmente usado en la industria.

Los aceros aluminizados se emplean en partes tales como refinерías, cintas transportadoras, intercambiadores de calor, etc. La cinética del proceso de aluminizado está controlada por varios parámetros que afectan la microestructura, el espesor y, consecuentemente, las propiedades protectoras de la capa de aluminuro. Estos parámetros incluyen tiempo y temperatura de tratamiento, contenido de aluminio y naturaleza de la mezcla de polvos empleada, tipo y contenido de activador y, finalmente, del propio sustrato (figura 9).

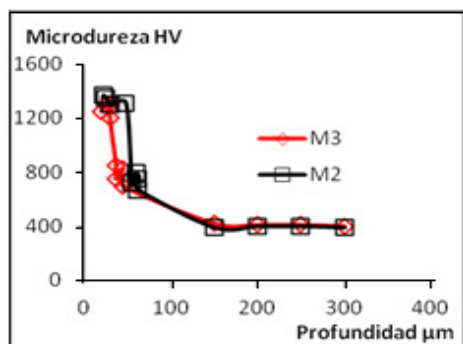


FIGURA 9. Variación de la microdureza de la capa con la profundidad para muestras boruradas

TRATAMIENTOS HÍBRIDOS

La carbonitruración y la nitrocarburiación son dos ejemplos de la combinación de tratamientos termoquímicos y recientemente se viene realizando investigación dirigida a obtener diversas combinaciones entre las que se pueden mencionar y destacan las de cromizado-borurado, boro-aluminizado y ya no solo de aceros sino de aleaciones de aluminio y de titanio, entre otros materiales metálicos.

Los procesos pueden realizarse consecutivamente o bien de modo simultáneo y abren una amplia gama de posibilidades a estas tecnologías.

OTROS PROCESOS

En este sentido conviene mencionar que se han generado otros procesos termoquímicos que emplean metales poco comunes tales como el zinc que se ha aplicado sobre aceros, lo que se conoce como sherardizado y que se emplea comercialmente sobre piezas pequeñas de aceros diversos y que tiene la característica distintiva de emplear temperaturas menores, del orden de los 400°C con el propósito de conferir una mejora en la resistencia a la corrosión de estos materiales, el empleo de aleaciones Zn-Al sobre aceros^[17] (figura 12) y el uso también de Zinc sobre aleaciones de cobre como latones y bronces con el objetivo de mejorar su resistencia al desgaste^[18] (figura 13).

FIGURA 10. Imagen típica de una capa de cromizado sobre un acero aleado. (Chromizing, Handbook of Tribology, Ewa Kasprzycka, p. 382-287. Editors: Wang, Q. Jane, Chung, Yip-Wah. 2013. Springer

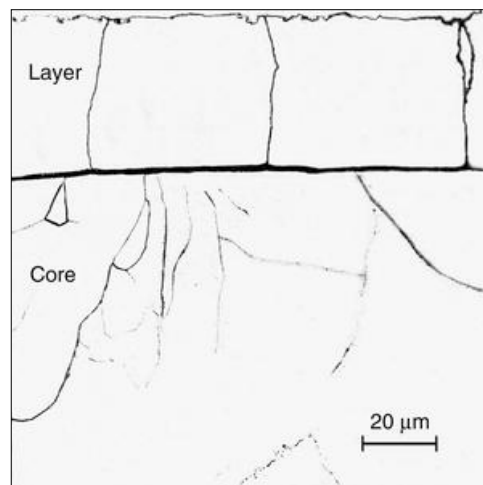


FIGURA 11. Perfil de microdurezas Vickers para un acero inoxidable 304 austenítico aluminizado a 1023°K durante 4 horas



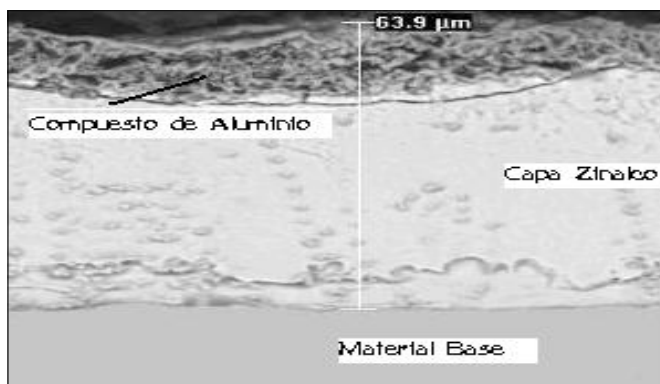


FIGURA 12. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un acero 1018 zinalquizado por difusión, 8 horas a 673K (400C).15% NH_4Cl . Zona externa de alto aluminio y zona intermedia con zinc y hierro (17)

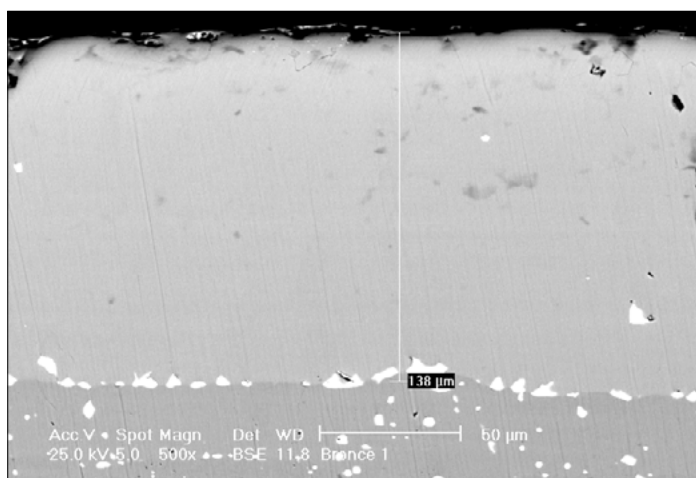


FIGURA 13. Capa de revestimiento en bronce con un espesor de 138 μm , obtenida a través del galvanizado por difusión con 8 horas a 400°C. MEB BSE a 500 X (18)

Un comentario final se refiere al uso de otras fuentes de energía para realizar los procesos y en particular mencionar el caso de la nitruración de aceros para herramienta y fundiciones nodulares o dúctiles empleando la energía solar concentrada (el tema se trata en otro capítulo de este texto), lo que ha permitido una reducción muy notable en el tiempo de tratamiento.

CONTROL DE LAS CAPAS OBTENIDAS

Los procedimientos más efectivos para determinar la profundidad de la capa son la determinación del gradiente de concentraciones, la medida de la microdureza desde la superficie al interior y los métodos metalográficos por la vía de microscopía óptica y electrónica.

REFLEXIONES FINALES

Los tratamientos termoquímicos han tenido un avance relevante en los últimos años y ello ha permitido ampliar la gama de materiales tratados, incrementar los elementos que se están utilizando como medios de difusión, desarrollar procedimientos más amigables con el medio ambiente, generar tratamientos combinados con ventajas adicionales, ampliar la gama de medios y herramientas para el control de los procesos y en suma, posibilitar mejores resultados y que de esta forma este tipo de procesos colaboren en mayor medida a alargar la vida útil de piezas y componentes, objetivo de la ingeniería de superficies.

REFERENCIAS

- [1] F. Czerwinski. Thermochemical Treatment of Metals. En Heat Treatment – Conventional and Novel Applications, Cap 5. 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/51566>
- [2] A. Calik, O. Sahin and N. Ucar. Mechanical Properties of Boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 Steels. *Acta physica polonica A*. Vol. 115 (2009). p. 694-698.
- [3] H. Cao, C. Wu), J. Liu, C. Luo and G. Zou. A Novel Duplex Low-temperature Chromizing Process at 500°C. *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.23 No.6, 2007. 823-827.
- [4] X. Si, B. Lu and Z. Wang. Aluminizing Low Carbon Steel at Lower Temperatures. *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.25 No.4, 2009. 433- 436.

- [5] S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas, "Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation", *Surface Coatings and Technology*, 202 (2008) 3263-3271.
- [6] N.E. Maragoudakis, G. Stergioudis, H. Omar, H. Paulidou, D.N. Tsipas. "Boron–aluminide coatings applied by pack cementation method on low-alloy steels". *Materials Letters* 53 (2002) 406–410.
- [7] I. Campos S. Rodrigo Torres, Giselle Ramírez, José Martínez, María-Elena Sánchez V. "Evaluación de la movilidad del boro en aceros al carbono y herramienta en el proceso de borurización en pasta". *Científica* Vol. 10 Núm. 3 pp.123-130. 2006.
- [8] U. Sen, S. Sen and F. Yilmaz. "Effect of process time of boronizing on the tribological properties of cast iron". *Industrial Lubrication and Tribology*. Volume 57. Number 6 (2005) 243-248.
- [9] S, Kahraman Sirinb, E. Kalucc,. Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel. *Materials Characterizations*. 59 (2008) 351-358.
- [10] J. Rickards, R. Trejo-Luna, E. Flores-Romero, J.I. Golzarri, and G. Espinosa. "The production of optical waveguides by ion implantation: the case of rutile". *Revista Mexicana de Física* S 57 (1) 72-74.
- [11] M. Salehi, F. Karimzadeh, A. Tahvilian. "Formation of Ti-Ni intermetallic coatings on carbon tool steel by a duplex process". *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 55-60.
- [12] W. Tuckart1, J. Insausti1, D. Lamas2, G. Mas3, L. Bengochea3, L. Iurman1, E. Lorda1. "Caracterización de capa nitrurada en aceros AISI 420 y SAE 1040 con distintos tratamientos térmicos". *Memoria del Congreso Conamet/Sam* 2004.
- [13] P. Visuttipitukul, T. Aizawa and H. Kuwahara. "Advanced Plasma Nitriding for Aluminum and Aluminum Alloys". *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 12 (2003) pp. 2695 to 2700.

- [14] M. Paczkowska, W. Ratuszek, W. Waligóra. “Microstructure of laser boronized nodular iron”. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2542–2545.
- [15] Dawid MYSZKA. “Thermo-chemical Treatment of Austempered Ductile Iron Castings”. *ISSN 1392-1320 Materials Science (Medžiagotyra)*. Vol. 12, No. 1. 2006. p. 7-10.
- [16] U. Ordóñez Hernández, S. Parada, C. Díaz Cicero, A. Barba Pingarrón, R. Valdez Navarro, M. A. Hernández Gallegos, A. Covelo Villar. “Austenitización y borurado simultáneo de un hierro nodular austemperizado”. *Memorias del XIX Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica*. p. 625-632. ISBN -978-607-95309-9-0. Septiembre 2013. Pachuca, Hidalgo, México.
- [17] P. Sixtos. *Zinalquizado por difusión de aceros al carbono*. Tesis de Maestría en proceso. Posgrado de Ingeniería. UNAM
- [18] C. Valdés F. *Galvanizado por difusión de aleaciones de cobre*. Tesis de Doctorado en ingeniería. UNAM. 2010.
- [19] G. Meza S. “Nitruración iónica de una fundición nodular” Gerardo Meza Salazar. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM. 2014.
- [20] Eric J. Mittemeijer and Marcel A. J. Somers (Eds). “Thermochemical Surface Engineering of Steels”. *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*: Number 62. Elsevier. 2015.

CAPÍTULO 7

FUNDAMENTOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

M. en C. Raúl Valdez Navarro, M. en A. Jesús Roviroza López
y Dr. Arturo Barba Pingarrón,
Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA),
Facultad de Ingeniería, UNAM, México

1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías del recubrimiento de superficies están experimentando un crecimiento espectacular durante los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones que surgen cada día en todo tipo de entornos industriales, entre estas tecnologías destacan los sistemas de proyección térmica. Estos sistemas consisten básicamente en el rociado térmico de cualquier material (en polvo o alambre) en forma fundida o semifundida a través de una pistola (rociador) que le aporta energía cinética solamente o bien cinética y térmica al material, por medio de una corriente de gas o de aire comprimido para poder ser impulsado a alta velocidad, con una temperatura determinada contra una superficie (substrato), quedando recubierta por el material impregnado con una adecuada adherencia (figura 1).

Dependiendo del material rociado (puede ser cualquier metal, cerámico, aleación, polímero o compuesto), del sistema de proyección térmica elegido

y de los parámetros utilizados del mismo, se obtendrá una superficie con unas características específicas de porosidad, dureza, rugosidad, resistencia al desgaste o a la corrosión.

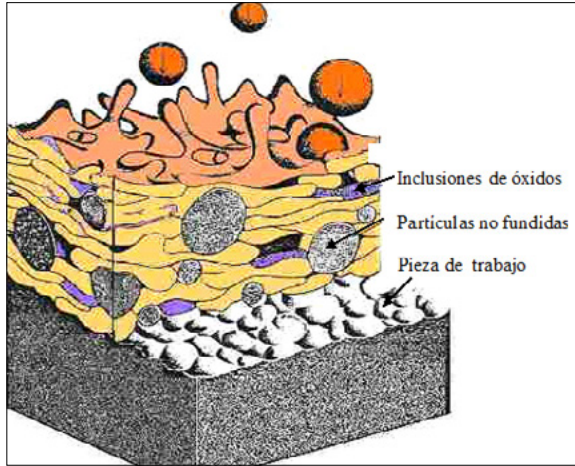


FIGURA 1. Diagrama esquemático del proceso de proyección térmica donde el material es impulsado a alta velocidad y temperatura hacia la pieza de trabajo

Las técnicas de proyección térmica utilizan sistemas de combustión por combustible, plasma y por arco eléctrico. Los recubrimientos pueden aplicarse bajo condiciones atmosféricas normales o en ambientes especializados con un control ambiental altamente controlado. Estas técnicas se pueden aplicar además en forma manual, mecánica y/o con un robot programado a través de un software.

Por la flexibilidad que ofrece este sistema, se pueden conseguir las características superficiales óptimas para las necesidades de cada aplicación, mejorando sensiblemente el rendimiento de la pieza recubierta, según la funcionalidad para la que fue diseñada. Por ejemplo: resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, recuperación de componentes desgastados con la restauración de medidas, control de tolerancias, incremento de propiedades eléctricas, etc.

Las aplicaciones de recubrimientos mediante proyección térmica son muy numerosas y aún así, cada día se descubren nuevas aplicaciones que suponen una mejora tangible en algún proceso industrial. Por eso muchas industrias en la actualidad utilizan los recubrimientos para prolongar la vida de sus productos, aumentar su eficiencia y reducir costos de producción y de mantenimiento.

2. MATERIALES USADOS PARA RECUBRIMIENTOS POR ROCIADO TÉRMICO

Los materiales más comúnmente usados para recubrimiento por proyección son principalmente polvos y alambres. Los últimos son metales o aleaciones que son usados solamente para los procesos de rociado por arco (AS) y rociado por flama (FS- alambre).

3. MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE POLVOS

Los métodos de fabricación de los polvos utilizados en proyección térmica, dependen principalmente del tipo de material que se va a utilizar, como se describe en los siguientes casos:

Los *metales y aleaciones* usualmente se preparan mediante alguno de los métodos de atomización y en muchas ocasiones por *sinterizado*. Los *óxidos y otros cerámicos* son manufacturados usualmente mediante *sinterizado*.

Probablemente el método de fabricación de polvos más versátil es el *rociado en seco* que contiene pequeñas partículas de cierto material, que se mantienen unidas en un aglomerado esférico con un aglutinante de tipo orgánico. Los polvos preparados de esta forma pueden mejorar su densificación, mediante el sinterizado.

Algunos de los polvos más usados actualmente son:

- * Polvos metálicos (molibdeno, cobre) y aleaciones (aleaciones autofundentes, por ejemplo, Ni, 16 wt. % Cr, 3.5 wt. % Si, 4.5 wt. % Fe, 1 wt. % C).
- * Óxidos cerámicos (Por ejemplo: Al_2O_3).
- * Mezclas cerámico- metales (CERMETS) (grafito revestido de Ni o WC aglomerado con 12 wt. % Co).
- * Carburos (Cr_2C_6).
- * Otros polvos por ejemplo, aleaciones aluminio-silicio aglomerado con 47 wt. % poliamida.

Información más detallada al respecto se puede encontrar en manuales de los diversos fabricantes de equipos y sistemas de proyección térmica, disponibles en el mercado y a través de internet.

4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

Las características más importantes que se deben evaluar de los polvos empleados para sistemas de proyección térmica, son: *tamaño de grano, composición química de fases, forma, porosidad interna (correlacionada con densidad aparente) y grado de fluidez.*

TABLA 1. Equivalencias entre tamaños de mallas números de ASTM normas: B214-86 y DIN 32529

Número de malla (ASTM)	Tamaño de grano (tamaño de tamiz) (μm)	Número de designación DIN	Tamaño de grano (μm)
100	150	0	-22.4+5.6
120	125	1	-45+22.4
140	106	2	-90+45
200	74	3	-45+5.6
230	63	4	-63+16
325	44	5	-106+32
400	37	6	-125+45

La tabla 2 muestra algunos términos que indican las diversas morfologías que se pueden obtener como resultado de la producción de polvos por diversas técnicas.

TABLA 2. Correlación entre morfologías internas y externas de grano y método de producción de polvos

Morfología externa		Morfología interna	
Granos	Técnica	Granos	Técnica
Esferas con superficie densa	Atomización por gas aglomerado y densificado, Sol-gel	Esferas sin poros	Gas atomizador Sol-gel
Esferas con superficie rugosa Periferia irregular	Rociado-secado Atomización agua	Esferas porosas Esferas huecas	Aglomerado Aglomerado o aglomerado y densificación
Bloque angular	Fusión y triturado Sinterizado y triturado Triturado Calcinación	Bloque angular denso	Fusión y triturado
		Bloque angular poroso	Sinterizado y triturado Calcinación
		Recubrimiento con revestimiento denso	Revestimiento denso
		Recubrimiento con revestimiento poroso	Revestimiento poroso

5. TRATAMIENTOS PREVIOS AL ROCIADO TÉRMICO

Las superficies por recubrir mediante proyección térmica deben ser preparadas adecuadamente. A continuación se citan los métodos de preparación más comunes:

- * Formado de la pieza (si es necesario), para ser posteriormente cubierta, y luego rectificada hasta obtener la medida deseada.
- * Mascarilla, previa a la preparación de superficies rugosas, para proteger aquellas partes que no se les requiera algún nivel de rugosidad.

- * Generación de rugosidad como preparación de superficies que serán recubiertas.
- * Mascarilla, previa a la proyección térmica, para proteger aquellas partes que no se deseen recubrir.
- * Desengrasado (uso de solventes orgánicos comunes, acetona, o algunas veces, vapor como desengrasante -especialmente para piezas grandes).

Las técnicas de preparación de superficie más comunes incluyen las siguientes:

- * Preparación de superficie rugosa por agentes químicos, que no es muy frecuente en laboratorios externos, debido a la incompatibilidad de fabricación en otros talleres, usa rociadores para recubrir las piezas.

Los aceros inoxidable, por ejemplo, pueden prepararse usando un agente de dos partes por volumen de ácido nítrico al 40% y tres partes por volumen de ácido clorhídrico al 20%. El tiempo del proceso debe de ser de 10 min.

- * El granallado es la técnica más común para preparar una superficie rugosa que consiste en: Proyectar un abrasivo para dar limpieza y rugosidad a la superficie antes del recubrimiento por medio de la técnica de rociado térmico (figura 2).

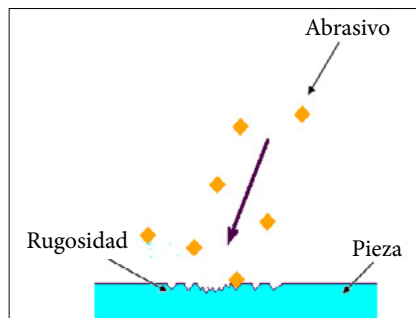


FIGURA 2. Proyección de un abrasivo hacia la pieza de trabajo

Los tipos de abrasivos más usados son:

- * granalla de acero o hierro fundido,
- * esferas metálicas,
- * arenas cerámicas como sílice, alúmina o carburo de silicio.

El tamaño del abrasivo depende del espesor de la pieza que se va a modificar, como también del tipo de rugosidad para el área por granallar. Cabe mencionar, que la arena sílica fina generalmente se usa para acabados finos y la alúmina para acabados burdos.

Otro punto importante es la reducción del tamaño de abrasivo debido al proceso de granallado. El abrasivo debe ser cambiado con frecuencia dependiendo de la presión, fuerza de impacto y de la dureza de las piezas por granallar. En la tabla 3 se muestran algunas propiedades de diferentes tipos de abrasivos para el granallado.

TABLA 3. Propiedades de algunos abrasivos

Abrasivo	Forma	Dureza MOHS (Rockwell Rc)	Densidad (Lbs/ft ³)	Típica presión de trabajo (Psi)	Número de usos recomendables	Tamaño (Malla)
Óxido de aluminio	Angular	8-9 (40-66)	125	20-90	3-5	12-325
Granalla de acero	Angular	8-9 (40-66)	230	20-90	50-100	10-325
Garnet	Angular	8	130	30-80	3-5	16-325

La preparación de las piezas con rugosidad debe hacerse con mucho cuidado. El granallado de acabado áspero puede crear esfuerzos en la superficie, en consecuencia, la pieza sufre deformación después del tratamiento; debido a lo anterior se recomienda en muchas ocasiones el uso de abrasivo fino y baja presión.

Para realizar el proceso de granallado se utiliza un equipo en forma de pistola en donde el abrasivo es alimentado a la boquilla por gravedad o por succión (figuras 3 y 4 (a)). El aire que proviene del compresor (3) se introduce en la cámara (2), donde se descomprime. Al pasar el aire por la cámara, genera una presión de vacío, que succiona el abrasivo (5) del contenedor (4) y lo transporta a través de la manguera (6) hasta la salida de la boquilla (1). Al salir por la boquilla esta se impacta al substrato o pieza.

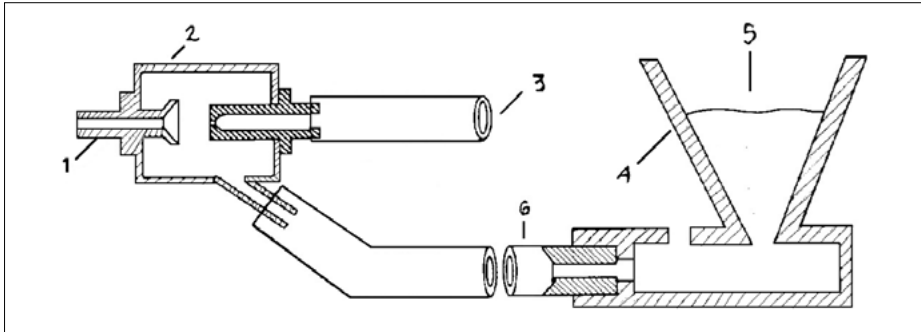


FIGURA 3. El sistema de succión de granalla: 1, boquilla; 2, cámara de descompresión; 3, entrada de aire comprimido; 4, contenedor de abrasivo; 5, abrasivo; 6, manguera

Existen en la industria diferentes equipos de granallado, pero los más utilizados son los portátiles, las cabinas y tipo cuartos (habitaciones). Se muestran algunos ejemplos:

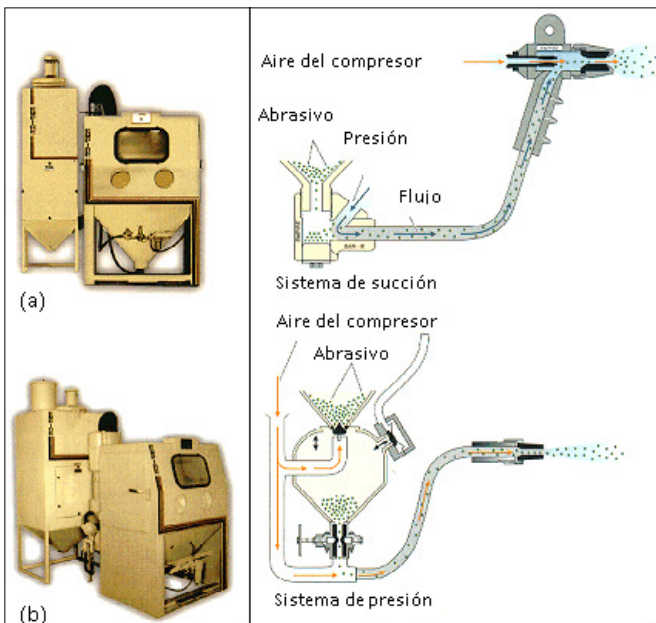


FIGURA 4. Principales operaciones del sistema de granallado por succión y presión (tipo cabina)

Es recomendable que el granallado se haga en un área abierta, ya que la acumulación de polvo en un espacio cerrado es dañino para la salud. Actualmente, los sistemas de granallado están automatizados para producción en serie.

FIGURA 5. Granallador con sistema de succión



Los parámetros que intervienen en el granallado son entre otros: tiempo, presión y ángulo de granallado depositado en la superficie rugosa del sustrato. El granallado prolongado no genera necesariamente superficies más rugosas.

6. TECNOLOGÍAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Los procesos o técnicas de proyección térmica pueden ser de varios tipos: *procesos de combustión*, *procesos eléctricos*, *procesos por plasma* y *proyección en frío (Cold Spray)*, los cuales a su vez tienen otras subdivisiones que se mencionan a continuación.

- * Procesos de combustión
 - Proyección por flama, con polvo o alambre
 - Proyección por flama y alta velocidad (HVOF)
- * Procesos eléctricos
 - Proyección con arco eléctrico
- * Proyección por plasma
 - Proyección con atmósfera, con baja presión, con bajo vacío y con vacío
- * Proyección “en frío” (Cold Spray)

Todas estas técnicas de proyección térmica dependen principalmente de la combustión de los gases, de un arco eléctrico o plasma, de la fuente de energía térmica y de la energía cinética de las partículas, así como del impulso

de las partículas hacia la pieza o sustrato. A su vez las propiedades de los recubrimientos son importantes en la selección de la técnica de rociado térmico por aplicar.

Estas técnicas de proyección térmica están basadas según su utilidad en la industria. La descripción de las técnicas que a continuación se presentan incluyen la historia de la técnica, sus principios, mecanismo, parámetros más importantes, propiedades del recubrimiento tales como porosidad, máximo espesor, fuerza de unión (adherencia), etc.

Proyección térmica por flama (fs)

Es la forma más antigua de rociado térmico (en 1909 Max Ulrich Schoop obtiene la patente de los recubrimientos utilizando el proceso de combustión (gas, oxígeno de alambre), en 1956 Metco lanza al mercado las pistolas tipo P para el rociado térmico por flama de polvos, aparecen los recubrimientos cerámicos refractarios, aleaciones autofundentes y carburos de tungsteno. La energía química de combustión del gas por ejemplo (acetileno con el oxígeno) se usa para el calentamiento y la fusión del material. El material es alimentado continuamente hacia la pistola donde es fundido en una llama de combustible gaseoso y propulsado hacia el sustrato por medio de una corriente de gas. El aire es generalmente utilizado como gas. Un esquema del rociado térmico por flama de polvos se muestra en la figura 6.

Los gases penetran axialmente, los polvos pueden ser introducidos axialmente o perpendicularmente hacia el soplete. También pueden ser usados alambres en lugar de polvos. Las partículas son fundidas en la flama y aceleradas en dirección de la pieza de trabajo.

La instalación de un sistema de proyección por flama de polvos y de alambre es relativamente económico y móvil. Para su instalación solo se requiere una antorcha de rociado por flama y una fuente de oxígeno y gas combustible (figuras 7 y 8). Debido a sus bajas velocidades de proyección de partículas comparado con otros procesos de rociado térmico, este tipo de recubrimientos

generalmente es de menor calidad, tienen alta porosidad y bajas fuerzas cohesivas y adhesivas.

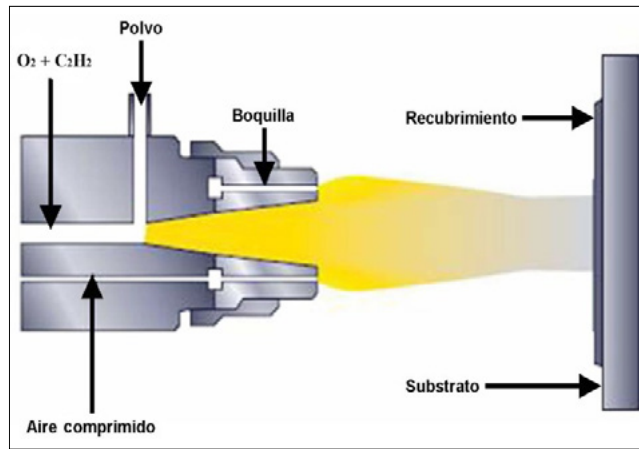


FIGURA 6. Esquema de un equipo de rociado térmico por flama (FS). de J. Gómez-García. Tesis: "Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica". Universidad Rey Juan Carlos. Julio 2009

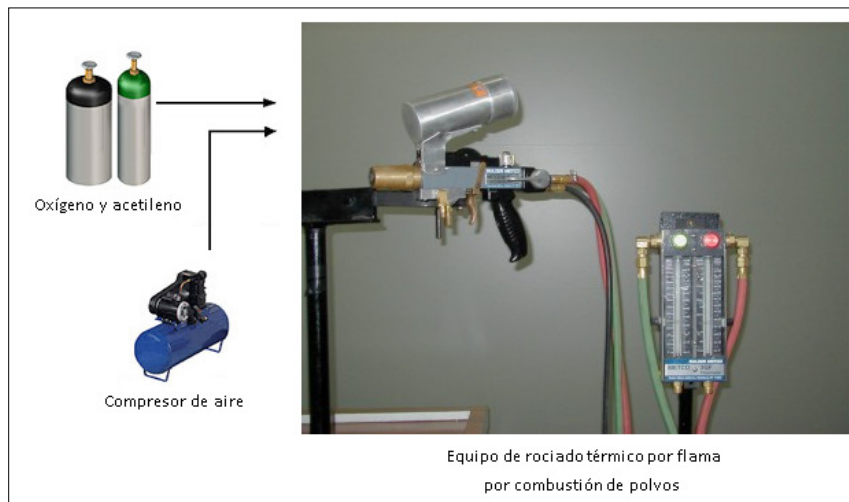


FIGURA 7. Diagrama de instalación del equipo de proyección térmica por flama, de polvos

La proyección térmica por flama a través de la combustión de polvos ha sido usada por décadas por varias industrias con economía y confiabilidad de las superficies obtenidas con este proceso.

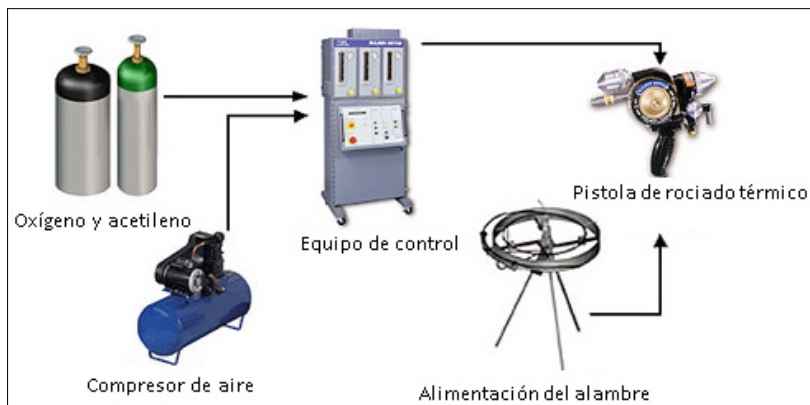


FIGURA 8. Diagrama de instalación de proyección térmica por flama, de alambre

Las características y beneficios que ofrece el proceso de proyección térmica por combustión con polvos son:

- * Económico y de larga vida útil
- * Fácil operación
- * Versatilidad y confiabilidad
- * Relativamente bajo ruido de operación
- * Gran variedad de materiales para recubrimientos
- * Alta producción de recubrimientos
- * El proceso puede ser automatizado
- * Portabilidad

Algunas aplicaciones típicas del proceso de proyección térmica por combustión, de polvos son las siguientes:

- * Reconstrucción y salvamento de piezas
- * Resistencia a la abrasión
- * Resistencia al desgaste
- * Resistencia al impacto
- * Resistencia al ataque químico
- * Control de la corrosión a temperatura ambiente
- * Control de la corrosión a altas temperaturas

Parámetros del proceso

Flama

- * La relación del oxígeno y combustible puede variar de 1: 1 a 1.1:1, resultando una temperatura de flama entre 3000 K-3350 K y una velocidad de 80-100 m/s.
- * La razón de flujo del combustible y la presión dependen del tipo de soplete.
- * El flujo del oxígeno y la presión depende del tipo del soplete.

Polvos

- * Composición química.
- * Propiedades físicas (especialmente: densidad, punto de fusión, calor latente de fusión).
- * Forma de las partículas: es deseable la forma esférica.
- * Tamaño de las partículas (polvos) usualmente en el rango de 5-100 μ m

Inyección de polvos

- * En los sopletes modernos, la inyección es axial.
- * En instalaciones modernas, podrían ser alimentados como en las instalaciones de la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico (APS), que se describe más adelante.
- * La velocidad de alimentación de los polvos se encuentra en el rango de 50-100 g/min.

Características del proceso de proyección térmica por flama

- * Distancia de rociado térmico: 120-250mm.
- * Ángulo de rociado térmico: usualmente a 90°, algunas veces diferentes de lo normal debido a la forma del substrato.
- * Rociado térmico atmosférico: al aire.

Pieza o substrato

- * Composición química.
- * Preparación de la superficie.
- * Mascarilla de la superficie.

- ❖ Temperatura de la superficie: es de importancia en el rociado térmico de cerámicos sobre los metales debido a la generación de esfuerzos residuales.

Propiedades del recubrimiento

La adherencia puede alcanzar una resistencia del orden de 60 MPa para la proyección térmica de NiAl, o aproximado a 70MPa para un rociado térmico de aleaciones autofundentes. Los valores típicos se encuentran en el rango de 15-30 MPa para recubrimientos cerámicos. La porosidad se encuentra en el rango de 10%-20% (podría no tener porosidad para un recubrimiento con aleaciones autofundentes) y espesores típicos están en el rango de 100-2500 μm .

En las siguientes figuras se ejemplifica un equipo utilizado en el proceso de proyección por flama de polvos:



FIGURA 9. Ejemplo de un equipo de rociado térmico por flama (pistola con fluxómetro)



FIGURA 10. Regularización de la flama y precalentamiento de muestra

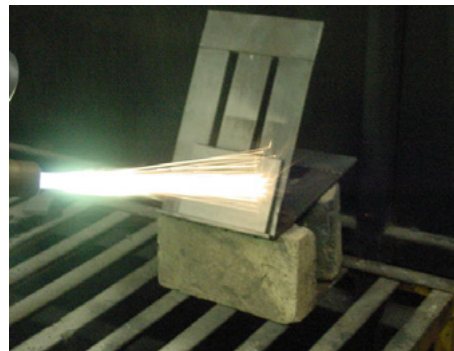


FIGURA 11. Proceso de proyección térmica por flama

Proyección térmica por plasma atmosférico (aps)

Historia

El soplete de rociado térmico por plasma se basa sobre el tipo generador de plasma ideado por Gardien y Lotz (hacia 1922). El proceso de rociado térmico con el uso del plasma fue patentado en la década de los sesenta por Gage (1962) y Giannini y Ducati (1960).

Principio

El generador de plasma mostrado en la figura 12 consiste de un ánodo circular usualmente de cobre, y un cátodo de tungsteno. El arco eléctrico se genera entre ellos y es soportado por un generador por medio de los conectores, elevan la temperatura de los gases, los cuales se expanden hacia la atmósfera generando una reacción. Los polvos suspendidos en el portador de gas son inyectados en el plasma producido. Las partículas de los polvos son fundidas y aceleradas en el plasma, impactándose hacia la pieza y formando el recubrimiento.

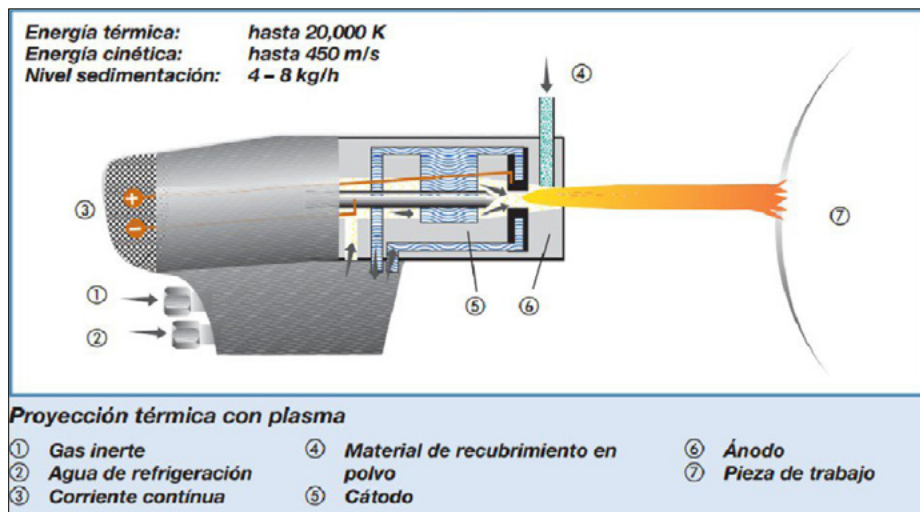


FIGURA 12. Sección típica de un equipo de proyección térmica por plasma.
 De <http://www.cosmos.com.mx/blog/2827/conoce-la-tecnica-de-proyeccion-termica-con-plasma>

Parámetros del proceso

Plasma por arco

Gases de trabajo: típicamente Ar o una mezcla de Ar+H₂ , Ar+He y Ar+N₂ algunas veces N₂ y una mezcla de N₂+H₂. La temperatura del plasma alcanza los 14000 K y la velocidad en la salida de la boquilla alcanza los 800 m/s o más. La selección de los gases dependerá de la habilidad para fundir las partículas que serán rociadas térmicamente.

Potencia eléctrica: típicamente arriba de los 60 kW. En algunas instalaciones, sin embargo, puede alcanzar más de 100kW.

Geometría de los electrodos: la forma de la punta del cátodo dependerá de los diferentes gases de trabajo. La forma y el diámetro del ánodo influyen en el diseño del flujo del plasma y, por consiguiente, en la temperatura de reacción del plasma y la velocidad de distribución. Como el arco está en contacto con el ánodo y cátodo en uno o más puntos, es necesario diseñar el cátodo y ánodo para prevenir su rápido deterioro.

Polvos

- * Composición química
- * Propiedades físicas(especialmente: densidad, punto de fusión, calor latente de fusión, etc).
- * Forma de las partículas: es deseada de forma esférica, para facilitar el manejo de los polvos.
- * Tamaño de las partículas (polvos): usualmente en el rango de 5- 100µm.

Inyección de polvos

- * Alimentación de los polvos: por gravedad, por vibración, etc.
- * Razón de alimentación: usualmente se encuentra en el rango de 50-100 g/min.
- * Ángulo de inyección: usualmente 90°.

- * Orificio de inyección: puede estar localizado en el interior (para materiales refractarios) o afuera de la boquilla. La longitud y diámetro del orificio influyen en la velocidad de inyección de los polvos.

Características de rociado térmico

- * Distancia de rociado térmico: típicamente en el rango de 60-130mm.
- * Ángulo de rociado térmico: usualmente 90°, algunas veces diferentes de lo normal debido a la forma del sustrato.
- * Rociado térmico atmosférico: aire.

Pieza

- * Composición química.
- * Preparación de la superficie.
- * Mascarilla del sustrato.
- * Temperatura del sustrato: es de importancia en el rociado térmico de cerámicos sobre los metales debido a la generación de esfuerzos residuales.

Propiedades del recubrimiento

La adherencia alcanzada en el rociado térmico por plasma para cerámicos se encuentra en el rango de 15 -25 MPa y para las aleaciones (como NiAl o NiCrAl) o metales (Mo) pueden llegar a 70 MPa. La porosidad del recubrimiento (APS) oscila típicamente entre 1-7%. El espesor del recubrimiento presenta valores comunes de 50-500µm.

Proyección térmica por arco (as)

Un esquema del rociado térmico por arco (AS) se puede observar en la figura 13. Dos alambres, los cuales son electrodos consumibles, son alimentados por un carrete, el calentamiento del arco permite que los alambres se fundan (formando una gota), después son atomizados por un compresor para formar el recubrimiento. La reacción del gas actúa para atomizar los alambres fundidos y propulsar las partículas finas hacia la pieza.

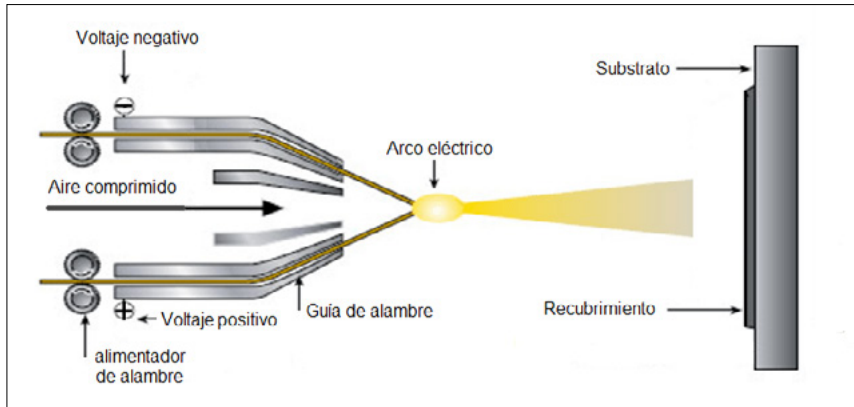


FIGURA 13. Esquema de un equipo de proyección térmica por arco.
De http://www.galvinfo.com/Thermal_Spraying/zinc_thermal_spraying.html

Parámetros del proceso

Alambres

- * Materiales: todo material eléctrico. Generalmente son a base de Zn y Al, pero en la actualidad hay un extenso uso de alambres con núcleo.
- * Diámetro de 2-5mm.
- * Las partículas formadas por la fusión de los alambres alcanzan velocidades de 150 m/s.

Arco eléctrico

- * Potencia eléctrica: 5-10 kW.
- * Temperatura del arco: puede alcanzar los 6100 K para una corriente de 280 A.
- * Voltaje del arco: típicos valores de 20-40V, un crecimiento de voltaje ocasionaría un crecimiento del tamaño de gota.

Características de rociado térmico

- * Razón de depósito: 50-300 g/min.
- * Distancia de rociado térmico: 50-170mm.
- * Rociado térmico atmosférico: aire, reactivo, inerte, vacío.
- * Presión del gas atomizador: 0.2-0.7 MPa.
- * Razón de flujo del gas atomizador: 1-80 m³/h.

Propiedades del recubrimiento

La adherencia se encuentra en el rango de 10-30 MPa para recubrimientos de Zn y Al y pueden alcanzar los 70 MPa para recubrimientos de NiAl. La porosidad es del orden de 10-20%. Típicamente su espesor está entre 100-1500 μm .

Proyección térmica (oxígeno-combustible) por flama a alta velocidad (HVOF)

El soplete HVOF fue desarrollado a finales de los setenta y al inicio de los ochenta.

En el proceso HVOF (figura 14) el combustible es quemado con oxígeno a una alta presión, generándose una velocidad alta en el escape. Los polvos son inyectados axialmente dentro del escape. Los gases son quemados dentro de la cámara de combustión. La cámara de combustión y la boquilla son enfriados por agua.

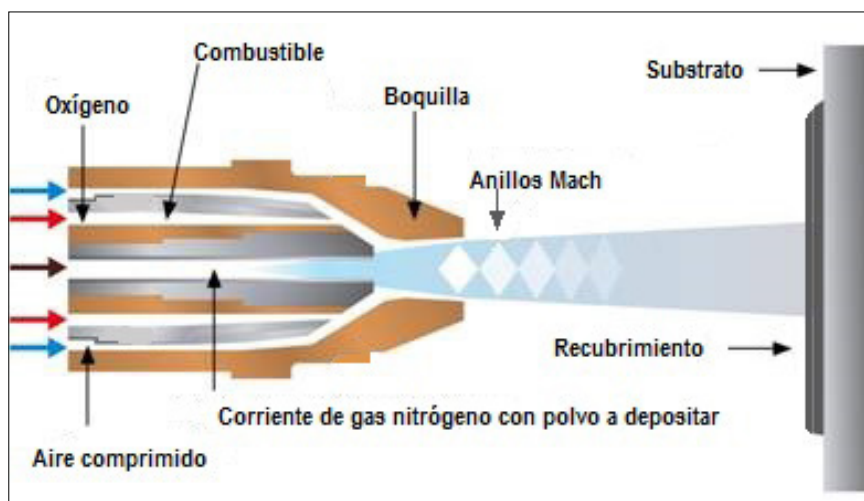


FIGURA 14. Esquema del proceso HVOF y factores que pueden influir la operación y sus resultados. De "Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications" M. Oksa E. Turunen, T. Suhonen, T. Varis, S. Hannula Coatings 2011, 1, 17-52; doi:10.3390/coatings1010017

Parámetros del proceso

Flama

Gases de utilización como acetileno, propano, propileno, hidrógeno mezclado con oxígeno. La razón de flujo del gas determina la temperatura de la flama. La temperatura de oxígeno-acetileno puede alcanzar un máximo de 3440 K, si la mezcla es 1.5 a 1 (por volumen) y oxígeno-propileno puede alcanzar un máximo de 3170 K a razón de 4:1.

Polvos

- * El tamaño de las partículas usadas en el proceso HVOF usualmente se encuentran de 5-45 μm .
- * Frecuentemente son carburos.
- * Otros parámetros son semejantes a los de la técnica APS.

Inyección de polvos

- * La razón de alimentación de polvos se encuentra de 20-80g/min.
- * Generalmente la inyección de polvos es axialmente, en algunos es radial y el nitrógeno es usado como gas transportador.

Características de rociado térmico

- * Distancia de rociado térmico: 150-300mm
- * Otros parámetros como la técnica APS.

Propiedades del recubrimiento

La adherencia de los carburos por la técnica HVOF se encuentra en 90MPa. La porosidad está por debajo del 1%. Típicamente su espesor está entre 100-300 μm .

Proyección térmica por plasma en vacío(vps)

Algunas veces llamado rociado térmico de baja presión por plasma (LPPS). Muehlberger fue el generador de esta técnica. Después de varios años, la técnica

fue utilizada para producir solamente recubrimientos de cobre y tántalo en aplicaciones electrónicas^[3].

La instalación de VPS (figura 15) está compuesta de un soplete de plasma con una boquilla de vacío (2) abastecido por los gases de trabajo (1) y un generador de arco eléctrico (6). Los polvos son introducidos por una puerta (5) hacia la reacción de plasma en vacío.

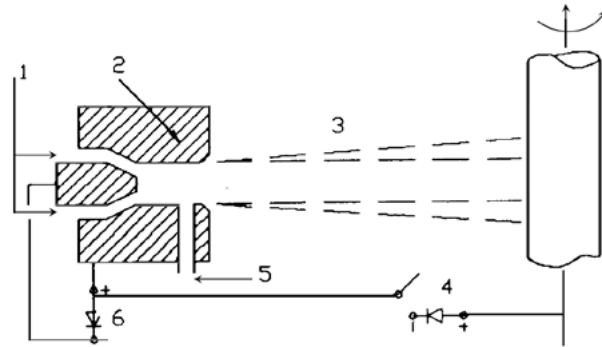


FIGURA 15. Esquema de un equipo de proyección térmica por plasma en vacío: 1 Entrada de los gases; 2 ánodo; 3 contorno en vacío; 4 transferencia del arco generador (es usado para el calentamiento previo al rociado térmico); 5 puerta de inyección de polvos; 6 arco generador de plasma

Parámetros del proceso

Gases de trabajo: Ar mezclado con H_2 , He o N_2 . La temperatura se encuentra en el rango de 10000-15000 K y la velocidad de plasma oscila entre 1500-3500 m/s. Potencia eléctrica: típicamente arriba de los 80kW.

Polvos

- * Tamaño de las partículas: 5-20 μ m
- * Otros parámetros como la técnica APS.

Inyección de polvos

Es de importancia la posición de la boquilla en la inyección de polvos. En algunas posiciones la distribución de presión dentro de la boquilla hace imposible inyectar los polvos. Esto es debido a la presión en la boquilla y podría ser más alta que la presión de alimentación de los polvos.

Características de rociado térmico

- * Distancia de rociado térmico: 300-400mm.
- * Rociado térmico atmosférico: vacío (presión antes del rociado 1.3 Pa, presión durante el rociado 655 Pa- 13.3KPa.).

Pieza

- * La transferencia del arco del precalentamiento es posible usando substratos (piezas) conductores eléctricos.

Propiedades del recubrimiento

La adherencia en aleaciones es aproximadamente de 80Mpa. La porosidad es de 1-2%. Típicamente su espesor se encuentra de 150-500µm.

En la siguiente tabla se muestran los diferentes procesos de proyección térmica donde se mencionan sus características, beneficios y principales aplicaciones [II]:

TABLA 4. Características de los procesos de proyección térmica

Proceso	Características y beneficios	Típicas aplicaciones
Proyección térmica por combustión de polvos.	Económico y larga vida útil. Fácil operación. Versatilidad y confiabilidad. Relativamente bajo ruido de operación. Gran variedad de materiales para recubrimientos. Alta producción de recubrimientos. El proceso puede ser automatizado. Portabilidad.	Reconstrucción y salvamento de piezas. Resistencia a la abrasión. Resistencia al desgaste. Resistencia al impacto. Resistencia al ataque químico. Control de la corrosión a temperatura ambiente. Control de la corrosión a altas temperaturas.
Proyección térmica por combustión de alambre.	Excelente economía. Versatilidad y confiabilidad. Fácil operación. Diversas piezas recubiertas con mínimos accesorios. Alta producción de recubrimientos. El proceso puede ser automatizado. Portabilidad.	Control de la corrosión a temperatura ambiente. Control de la corrosión a altas temperaturas. Reconstrucción y salvamento de piezas.

Proceso	Características y beneficios	Típicas aplicaciones
Proyección térmica de alambre por arco eléctrico.	<p>Requiere mínimas instalaciones. Muchas piezas pueden ser recubiertas. No requiere suministro de gas combustible. La alimentación del alambre es automática. Versatilidad y confiabilidad. Fácil operación. Diversas piezas pueden ser recubiertas. Recubrimientos con excelente adherencia y buena densidad. Alta producción de recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos son fáciles de maquinar. El proceso puede ser automatizado. Portabilidad.</p>	<p>Control de la corrosión a temperatura ambiente. Control de la corrosión a altas temperaturas. Reconstrucción y salvamento de piezas. Recubrimientos con conductividad eléctrica. Recubrimientos antideslizantes.</p>
Proyección térmica por plasma.	<p>Alto grado de flexibilidad. Versatilidad. Gran variedad de materiales para recubrimientos. Alta producción de recubrimientos. El proceso puede ser automatizado.</p>	<p>Reconstrucción y salvamento de piezas. Resistencia a la abrasión. Resistencia a la erosión. Resistencia al desgaste. Resistencia a los efectos de cavitación. Resistencia al impacto. Resistencia al ataque químico. Control de oxidación. Control de azufre. Control de la corrosión a temperatura ambiente. Control de la corrosión a altas temperaturas. Instalaciones térmicas y eléctricas. Margen de control.</p>
Proyección térmica por baja presión, de plasma (LPPS)	<p>Excelente unión metalúrgica. Recubrimientos muy delgados y densos, incluyendo películas delgadas. Recubrimientos libres de oxidación. Recubrimientos y piezas libres de contaminación. Las propiedades de los recubrimientos obtenidos son únicas. Bajo ruido de operación. Gran variedad de materiales para recubrimientos. Alta producción de recubrimientos. Operación en ambientes controlados. Proceso automatizado y continuo.</p>	<p>Resistencia a la corrosión. Resistencia a la oxidación. En recubrimientos de alta pureza y biomédicos. Recubrimientos de alta calidad. Recubrimientos sobre fibra reforzada. Resistencia al ataque químico. Aplicación en películas delgadas.</p>

TABLA 5. Propiedades de los recubrimientos
Comparación de los principales procesos del rociado térmico

Tipo de recubrimiento	Rociado térmico por combustión de alambre	Rociado térmico por combustión de polvos	Rociado térmico por (HVOF)	Rociado térmico de alambre por arco eléctrico	Rociado térmico por plasma	Rociado térmico por cámara
Temperatura de los gases 103 °C (103 °F)						
En todos los recubrimientos	3 (5.4)	3 (5.4)	2-3 (3.6-5.4)	N/A	12-16 (21.6-28.8)	10-80 (18-144)
Valor de adherencia MPa (10 ³ psi)						
Metales ferrosos	14-28 (2-4)	14-21 (2-3)	48-62 (7-9)	28-41 (4-6)	22-34 (3-5)	100-400 (14-57)
Metales no ferrosos	7-34 (1-5)	7-34 (1-5)	48-62 (7-9)	14-28 (2-7)	14-28 (2-7)	400-750 (57-107)
Aleaciones autofundentes	---	83+ (12+)	62 (9)**	---	---	---
Cerámicos	---	14-32 (2-5)	---	---	21-41 (3-6)	25-55 (4-8)
Carburos	---	34-48 (5-7)	83+ (12+)	---	55-69 (8-10)	500-100 (9-14)
% de la densidad teórica						
Metales ferrosos	85-90	85-90	95-98+	85-95	90 – 95	97-99+
Metales ferrosos	85-90	85-90	95-98+	85-95	90 – 95	97-99+
Aleaciones autofundentes	---	100*	98+**	---	---	---
Cerámicos	---	90-95	---	---	90-95+	95-98
Carburos	---	85-90	95-98+	---	90-95+	95-98+
Dureza						
Metales ferrosos	84Rb-35Rc	80Rb-35Rc	90Rb-45Rc	85Rb-40Rc	80Rb-40Rc	30Rc-50+Rc
Metales no ferrosos	95Rh-40Rc	30Rh-20Rc	100Rh-55Rc	40Rh-35Rc	40Rh-50Rc	45Rc-55Rc
Aleaciones autofundentes	---	30-60Rc	50-60Rc	---	---	---
Cerámicos	---	40-65Rc	---	---	45-65Rc	50-70+Rc
Carburos	---	45-55Rc	55-72Rc	---	50-65Rc	50-70+Rc

Permeabilidad						
Metales ferrosos	Alta	Media	Despreciable	Media	Media	Ninguna
Metales no ferrosos	Alta	Media	Despreciable	Media	Media	Ninguna
Aleaciones autofundentes	---	Ninguna	Despreciable*	---	---	---
Cerámicos	---	Media	---	---	Baja-Media	Despreciable
Carburos	---	Media	Despreciable	---	Baja-Media	Despreciable
Limitaciones de espesor del recubrimiento mm (in.)						
Metales ferrosos	0.5-2.0 (0.02-0.08)	0.5-2.0 (0.02-0.08)	0.6-2.5 (0.025-0.1)	0.5-2.5 (0.02-0.1)	0.4-2.5 (0.015-0.1)	0.05-10+ (0.002-0.5+)
Metales no ferrosos	0.5-2.0 (0.02-0.08)	0.5-2.0 (0.02-0.08)	0.6-2.5 (0.025-0.1)	0.5-2.5 (0.02-0.1)	0.4-2.5 (0.015-0.1)	0.05-10+ (0.002-0.5+)
Aleaciones autofundentes	---	0.4-2.5 (0.02-0.2)	0.4-3.8 (0.015-0.15)	---	---	0.1-15+ (0.004-0.6+)
Cerámicos	---	0.4-0.8 (0.015-0.1)	---	---	(0.4-5.0 (0.015-0.2)	0.05-10+ (0.002-0.25+)
Carburos	---	0.4-0.8 (0.015-0.1)	0.4-5.0+ (0.015-0.2+)	---	(0.4-5.0 (0.015-0.2)	0.05-10+ (0.002-0.4+)

* Recubrimiento fundido

⁽¹⁾ HVOF

** Recubrimiento no fundido

⁽²⁾ Recubrimientos por cámara, incluye los procesos: VPS, LPPS, LVPS.

APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS

Entre los muchos beneficios de los procesos de proyección térmica se pueden nombrar:

- * La recuperación y puesta en servicio de partes desgastadas.
- * El aumento de la duración en servicio de la pieza recuperada.
- * La recuperación de piezas nuevas mal mecanizadas.
- * El costo de reparación es menor que el costo de un reemplazo.

Ejemplos de la aplicación de los recubrimientos por proyección térmica en diversas industrias

Las diversas aplicaciones de la proyección térmica crecen constantemente. La gran preparación de ingenieros y el desarrollo de muchas técnicas de proyección térmica, son los más importantes factores de este crecimiento.

En la solución particular de un problema se puede tener el siguiente modelo:

- * Identificación del problema (desgaste, abrasión, etc.).
- * Especificación de las propiedades del recubrimiento.
- * Proponer soluciones, polvos para el rociado térmico, técnica de rociado térmico y tratamiento previo al rociado térmico.
- * Evaluación de los resultados de la técnica de rociado térmico y, si los datos son utilizados, desde un punto de vista económico.

Medicina

La principal aplicación de la proyección térmica en la medicina son las prótesis (ortopedia). Las prótesis son construidas de materiales bioinertes tales como acero inoxidable, aleaciones de CoCrMo o TiAlV. Los recubrimientos usados para estos propósitos deben cumplir los siguientes requerimientos:

- * Porosidad (20-40%).
- * Biocompatibilidad y estabilidad en el cuerpo.
- * Buena adhesión para la prótesis.
- * El recubrimiento no tiene que ser rechazado después del crecimiento del hueso.



FIGURA 16. Prótesis rociada térmicamente por la técnica VPS. La hidroxiapatita es un material cerámico bioactivo que acelera el crecimiento del hueso sobre la superficie del implante creando una unión firme

Industria química

Las herramientas son usadas en la extracción del petróleo. Las posibles fallas se deben a la abrasión, erosión y corrosión. Cuando el diseño de la herramienta llega a su límite de vida, es necesario recubrir las superficies para mejorar las propiedades, por ejemplo:

- * Taladro cónico para barrenar: con el uso de polvos (WC-15 wt.%Co).
- * Rotores: con el uso de polvos de composición (en wt%) bal. W, 20Cr,7Ni, 6C.

Tanques en las refinerías químicas

Los tanques de la refinería son construidos de acero con 0.5Mo con un diámetro de 3m y 12m de largo, la pared del tanque fue diseñada con un espesor de 127mm, basado sobre la corrosión. Debido a la alta temperatura de azufre y amoníaco, la corrosión fue más severa y el tanque comenzó a corroerse rápidamente. En lugar de reemplazar todo el casco (costo aproximado de 600,000 dólares), se usó acero inoxidable 316L como recubrimiento con un espesor de 760µm, usando la técnica HVOF. El costo de la operación incluyendo la automatización del proceso fue de (120,000 dólares) y el recubrimiento tiene una buena protección por un periodo de 2 años contra la corrosión.

Construcción de máquinas industriales

El potencial de la proyección térmica en la construcción de máquinas industriales (textil, agroalimentaria, construcción de bombas, etc.) fue reconocido desde hace tiempo y muchas de las partes substituidas.

Por ejemplo: En las bombas agroalimentarias, en la aplicación de transportación de líquidos (en la producción de yogurt, chocolate, etc.). En las máquinas agroalimentarias ocurre deslizamiento y rotación de los pistones fácilmente y hay desgaste abrasivo (debido a las partículas en el líquido), La

superficie de los pistones es protegida con un recubrimiento cerámico aplicando la técnica APS.

Minería industrial

Apuntaladores hidráulicos: son usados en la minería del carbón y están sometidos a la acción agresiva del agua. El recubrimiento depositado sobre la parte interna de los apuntaladores, tiene las siguientes características:

- * Resistencia a la corrosión
- * Resistencia al desgaste

Para el propósito se utilizó la técnica APS con una particular composición de polvos y 400µm. de espesor.

Ingeniería civil

Puentes de concreto y de acero, especialmente en las zonas costeras, son sujetas a la humedad, sal, químicos en la atmósfera, etc. Usando la técnica AS en la protección del acero con zinc y aluminio, es una aplicación que consigue protección por muchos años.

Aeronáutica e industrias espaciales

Hoy las aplicaciones en los turbo reactores representan gran parte del mercado de rociado térmico (30-40%) del total. El rociado térmico es aplicado en partes de los turbo reactores tales como ventiladores del compresor, alabes de las turbinas, etc. Los recubrimientos tienen que soportar temperaturas de 850 K aproximadamente. Con WC -Co y usando técnicas de proyección térmica como HVOF y APS.

Proceso de recubrimiento: (APS, VPS)
 Material : aleación inconel 738, 939
 Recubrimiento: CoNiCrAlY, ZrO₂ +Y₂O₃
 Requerimientos del recubrimiento: resistencia al calor de los gases, aislamiento térmico.

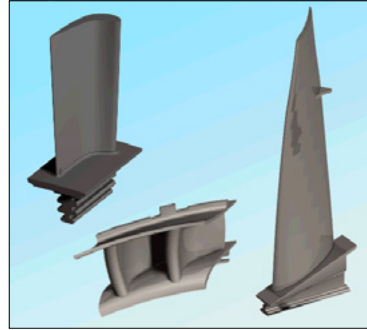


FIGURA 17. Alabes y aspas recubiertas mediante proyección térmica

REFERENCIAS

- [1] M.K. Stanford, V.K. Jain. (2001). "Friction and Wear Characteristics of Hard Coatings". *Wear*. 251. 990-996.
- [2] V. Deram, C. Minichiello, R.N. Vannier, A. Le Maguer, L. Pawlowski, D. Murano. (2003). "Microstructural Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite coatings". *Surface and Coatings Technology* 166, 153-159.
- [3] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaíno. (2003). *Tribology International*, 36. 181-187.
- [4] J.A. Picas, A. Forn, G. Matthaus. (2006). HVOF "Coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves". *Wear* 261, 477-484.
- [5] K.T Voisey, Z. Liu, F.H. Sttot. (2005). "Inhibition of Metal Dusting using Thermal Spray Coatings and Laser Treatment". *Surface and Coatings Technology* 201, 637-648.
- [6] S. Uozato, K. Nakata, M. Ushio. (2005) "Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores". *Surface and Coatings Technology* 200, 2580-2586.
- [7] G. Barbezat. (2005) "Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry". *Surface and Coatings Technology* 200, 1990-1993.

- [8] A. Sanz. (2001) "Tribological behavior of coatings for continuous casting of steels". *Surface and Coatings Technology* 146-147. 55-64.
- [9] R. Romero, R. López, F. Martín, J. Ramos, D. Leinen. (2006). "Corrosion behavior of zirconia barrier coatings on galvanized steels". *Surface and Coatings Technology* 200. 6606-6610.
- [10] J. Fernandez, J. Guilemany, M. Gaona. (2005). "La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles: ventajas de la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico (APS)". *Biomecánica* 13 (1) p. 16-39.
- [11] H. Melero, J. Fernández, J. Guilemany. (2011). "Recubrimientos bioactivos: hidroxiapatita y titania". *Biomecánica*, Vol. 19. p. 35-48.
- [12] O. Salas, O. de Rincón, D. Rojas, A. Tosaya, N. Romero, M. Sánchez, W. Campos. (2012). "Six Year Evaluation of thermal spray coatings of Zn/Al in Tropical Marine Enviroments". *International Journal of Corrosion*. Article ID 318279. doi:10.1155/2012/318279
- [13] P. F. Leyman and V. K. Champagne. (2012). *Cold Spray Process Development for the Reclamation of the Apache Helicopter Mast Support*. ARL-TR-4922. Army Research Laboratory.
- [14] M. Campo, M.D. Escalera, B. Torres, J. Rams, A. Ureña. (2007) "Comportamiento a desgaste de material compuesto de matriz de aluminio fabricados por proyección térmica". *Revista de Metalurgia* (43) 5. 359-369.
- [15] E. Calla, S.C. Modi. (2000). "Long Life Corrosion protection of steel by Zinc-Aluminum coating formed by Thermal Spray Process". CORCON 2000.
- [16] L. Dimate, J.J. Olaya, J.E. Alfonso. (2012). "Corrosion Resistance of Cu-Al coatings produced by thermal spray". *Ingeniería e Investigación*. Vol. 32 No 1. 18-23.
- [17] Pawlowski, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, 1995.

- [18] B. Torres, M. Campo, J. Rams. (2009). "Properties and microstructure of Al-11Si/SiCp composite coatings fabricated by thermal spray". *Surface and Coatings Technology*. 203. 1947-1955.
- [19] M. Oksa, E. Turunen, T. Suhonen, T. Varis, S. Hannula. (2011) "Optimization and Characterization of High Velocity Oxygen Fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications". *Coatings* 2011, 1, 17-52; doi:10.3390/coatings1010017.
- [20] M. Villa, S. Dosta, J. Fernández y J. M. Guilemany. (2012). "La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición". *Revista de Metalurgia* 48 (3). 175-191.
- [21] J. Bedoya, N. Cinca y J.M. Guilemany. (2013). "Recubrimientos micro/nanoestructurados de aleaciones ligeras mediante proyección fría para la protección y reparación de componentes de elevado valor añadido: Estado del arte". *Revista de Metalurgia* 49 (3). 223-236.
- [22] O.A. Zambrano. (2011). "Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero inoxidable AISI 316L en el rango de temperaturas de 600°C-850°C recubierto por rociado térmico con Al₂O₃-TiO₂". *Virtual Pro* No 110. 1-9.
- [23] Luddey, J., Tristancho, J. L. y Cañas, A. (2009). "Protection against the hot corrosion of steel hot rolled, between temperatures of 400°C-600°C, coated by thermal spray, with stainless steel 312". *Dyna*, 76(160), 229-235.
- [24] J.M. Amado, C. Álvarez, G. Nicolás, A. J. López, J. A. Pérez, A. Ramil, E. Saavedra, J. Sanesteban, M. J. Tobar, A. Yáñez. (2004). "Modelización y monitorización de procesos de refusión láser de recubrimientos depositados por plasma". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 441-444.

CAPÍTULO 8

LA IMPLANTACIÓN DE IONES

Dr. Jorge Rickards C.

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

INTRODUCCIÓN

Mucho se ha escrito sobre la técnica de implantación de iones para modificar superficies de sólidos, pues lleva unos 50 años de ser reconocida como tal. Así como los demás tratamientos de ingeniería de superficies, esta técnica tiene sus áreas específicas de aplicación, en donde ha permitido desarrollos únicos. El ejemplo más notable es la microelectrónica, que ahora se ha derivado a nanoestructura, en cuya industria se emplea la implantación de iones rutinariamente. Otros ejemplos son la modificación de superficies de biomateriales, y el endurecimiento de troqueles, moldes, dados de extrusión, rodamientos, y otros objetos de dimensiones moderadas. La implantación de iones es una técnica muy versátil que presenta una serie de ventajas sobre otras tecnologías, pero al mismo tiempo tiene ciertas limitaciones. Aquí analizaremos algunos de estos puntos y describiremos ciertos aspectos de la física y la química de este proceso.

¿QUÉ ES LA IMPLANTACIÓN DE IONES?

Como su nombre lo indica, la implantación de iones es la introducción forzada en un material, de átomos ajenos al material. En su expresión más simple podemos representarla en la figura 1. En realidad se trata de un bombardeo atómico. Los proyectiles son iones (átomos cargados eléctricamente), y el blanco es el material que recibe el bombardeo. Los iones de alta velocidad, en grandes números, se encajan en el blanco y permanecen allí, modificando, por consiguiente, las propiedades físicas y químicas de este. Esto se logra con aparatos (implantadores) diseñados especialmente para producir un haz dirigido de gran cantidad de iones veloces, frente al cual se coloca el material a bombardear. Se usa alto vacío para que los proyectiles se puedan desplazar libremente.

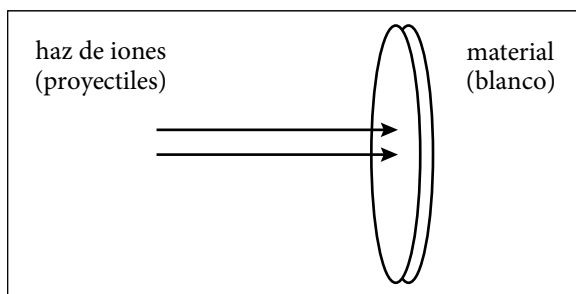


FIGURA 1. El concepto de implantación de iones, proyectiles sobre blanco

Visto en más detalle, figura 2, se pueden identificar los parámetros relevantes en el proceso. En primer lugar, el haz de iones tiene una dirección definida, dada por la geometría del aparato implantador. Los iones, de alta velocidad, no se quedan en la superficie, sino penetran en el material, generalmente a profundidad de unos micrómetros. Si bien la superficie se encuentra afectada por el proceso, estrictamente se trata de un efecto de bulto cercano a la superficie. Evidentemente, entre mayor sea la velocidad o la energía cinética de los proyectiles, mayor será su penetración.

Teniendo este esquema básico en mente, podemos seleccionar las condiciones que definen un proceso dado: material del blanco, tipo de ion, energía de los iones, intensidad del haz, número total de iones implantados, temperatura del blanco, y zona implantada.

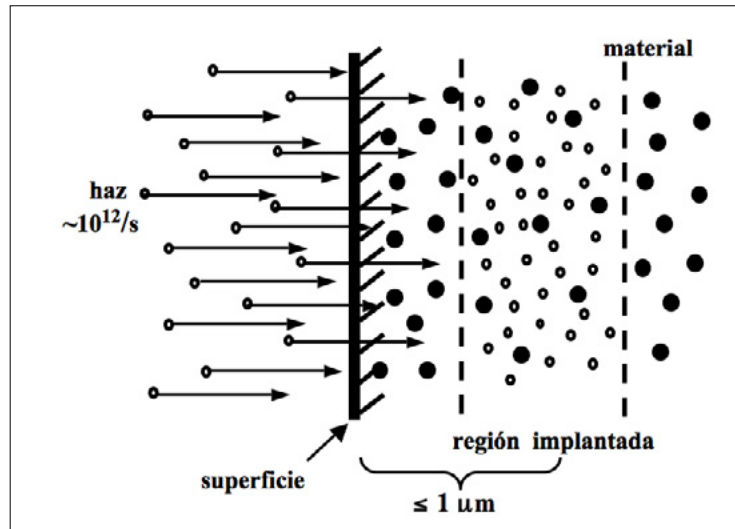


FIGURA 2. Representación microscópica del proceso de implantación de iones. Los iones se colocan a cierta profundidad, del orden de micrómetros, dentro del blanco

Material. Se puede someter a implantación cualquier sólido cuyas propiedades se desee modificar. La principal condición es que se pueda introducir en el sistema de vacío, el cual puede ser diseñado especialmente. Si el blanco es conductor, puede conectarse para disipar fácilmente la corriente eléctrica que le introduce el haz de iones. Si es aislante, podría cargarse eléctricamente durante el bombardeo, y luego producir descargas que dañan el material. En todos los casos el haz de iones daña la estructura del material, aparte de la introducción de átomos extraños.

Tipo de ion. Los iones de cualquier elemento químico pueden ser acelerados y dirigidos en forma de haz, pero los equipos para lograr esto generalmente son específicos al tipo de ion. Las fuentes de iones de diferentes elementos son la parte medular de los implantadores y varían considerablemente según los iones deseados. En los equipos de investigación y desarrollo se busca versatilidad para probar muchos iones, pero en las líneas de producción solo se produce un tipo de ion. Además del número atómico que caracteriza al ion, este puede encontrarse en diferentes estados de ionización y por lo tanto, con diferente carga eléctrica.

Energía de los iones. La energía cinética E , y por lo tanto la velocidad v de los iones de masa m está determinada por la diferencia de potencial V que se usa para acelerar el haz de iones de carga q :

$$E = qV = \frac{1}{2}mv^2$$

Esta energía a su vez determina la profundidad de los iones implantados. Se acostumbra expresarla en unidades de electrón-voltio (eV), y los voltajes comúnmente usados son de kV (10^3 voltios) a MV (10^6 voltios). Las velocidades correspondientes son del orden de $0.1c$ a $0.001c$ (un décimo a un milésimo de la velocidad de la luz). Para que el haz pueda llegar al blanco conservando su energía, se necesita alto vacío.

Intensidad del haz. La intensidad del haz es el número de iones que llega al blanco por segundo. Como se trata de una corriente eléctrica, se mide en amperes o sus submúltiplos (microamperes o nanoamperes.). Un microampere corresponde a 6.24×10^{12} proyectiles (de una carga electrónica) por segundo. Un microampere de proyectiles de 1 MeV deposita en el blanco una potencia de 1 watt, cuya mayor parte resulta en calor. Por lo tanto, la temperatura del blanco aumenta dependiendo de la corriente del haz y de qué tan eficientemente se puede conducir el calor del blanco a otros cuerpos.

Número total de iones implantados. La magnitud de cualquier efecto en el blanco depende del número de iones implantados. Es la corriente del haz multiplicada por el tiempo que dura el bombardeo, que típicamente es de varios minutos a varias horas. La afluencia es el número total de proyectiles que llega en un centímetro cuadrado durante un bombardeo. La afluencia deseada generalmente se encuentra en el intervalo entre 10^{12} iones/cm² y 10^{18} iones/cm². Como una monocapa se define como 10^{15} átomos/cm², esto corresponde a entre 0.001 y 1000 monocapas.

Temperatura del blanco. Se ha encontrado que la respuesta del blanco al bombardeo puede depender de su temperatura. Mediante sistemas calefactores o enfriadores es posible controlar la temperatura del blanco durante la implantación, desde unos cuantos grados hasta varios cientos de grados

Kelvin. Además, el mismo proceso de implantación le transfiere energía, y por lo tanto calor al blanco, provocando aumento de temperatura.

Zona implantada. La dirección del haz de iones está determinada por el aparato, pero uno puede colocar la pieza a implantar en cualquier posición, seleccionando el ángulo de incidencia. Se puede escoger el área que se va a implantar mediante el uso de colimadores. Como el haz es unidireccional, no es posible llegar a zonas como esquinas, barrenos o cuerdas que no estén directamente a la vista. Generalmente el haz es de dimensiones laterales pequeñas, pero se puede efectuar un barrido horizontal y vertical para lograr un bombardeo homogéneo en áreas grandes de muchos centímetros cuadrados. También es posible mover el blanco para cubrir nuevas áreas o variar la orientación.

CONTROL DE LOS PARÁMETROS

Tal vez la característica más atractiva es el control que se tiene sobre las condiciones de la implantación. Esto permite diseñar los tratamientos con gran precisión, además de imponer condiciones no disponibles con otros métodos. Desde luego, también existe la posibilidad de combinar la implantación con otros procesos, v. gr. térmicos, para fines específicos. Dado el alto grado de control que se tiene, se garantiza la reproducibilidad de los procesos.

Colocación de los átomos implantados. Como lo indica el bosquejo de la figura 2, los iones penetran en el material y se distribuyen a cierta profundidad. Cómo se distribuyen y a qué profundidad es función del tipo de ion y su energía cinética, y del material. Un ion ligero (número atómico pequeño) penetra mucho, mientras que un ion pesado (número atómico grande) de la misma energía inicial, penetra poco. La dependencia con respecto a la energía, es directa: a mayor energía inicial, mayor penetración. Finalmente, en un material pesado y denso hay poca penetración, mientras que en un material ligero y poco denso, la penetración es mayor.

Como ejemplo, y para tener una idea de las magnitudes, tomamos el caso de iones de nitrógeno implantados en titanio (se usan recubrimientos de TiN

para endurecer la superficie de aceros). La figura 3 muestra cómo se distribuyen los iones de N de diferentes energías iniciales en el Ti. Nótese que el máximo de la escala horizontal es 2 μm ; a mayor energía incidente, mayor profundidad; y las distribuciones son anchas y asimétricas. En un implantador típico la energía de los iones se puede controlar con gran precisión, a veces con una parte en 1000. Eso significa que uno puede prefijar el máximo de la distribución de los iones con exactitud.

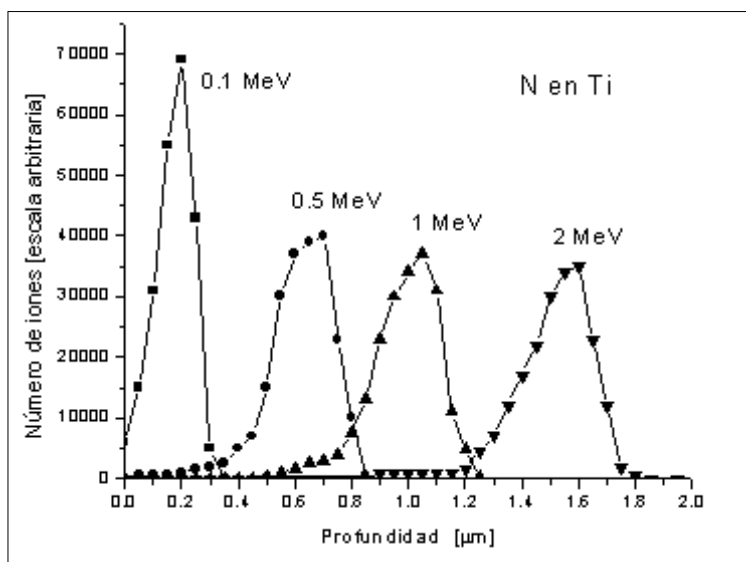


FIGURA 3. Perfiles calculados de la colocación final de iones de N, de varias energías iniciales, implantados en Ti

El perfil de distribución de los iones distingue la implantación de otros métodos de modificar superficies. Los tratamientos térmicos o de plasma se basan en la difusión de los átomos desde la superficie hacia el interior. Consecuentemente, el perfil de impurificación tiene su máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la profundidad. En cambio, en la implantación de iones uno puede seleccionar la posición del máximo.

Si se combina la implantación con un tratamiento térmico subsiguiente los átomos se pueden redistribuir, esparciéndose dentro del material o aglomerándose para formar grumos. Esta técnica se usa para producir nanoestructuras dentro de los materiales, modificando sus propiedades ópticas.

La comparación con técnicas de recubrimiento también es interesante. En la implantación, por quedar los iones encajados en el material, no hay una interfase definida, por lo que se evitan problemas de adherencia y desprendimiento.

La cantidad de iones implantados. Como ya se mencionó, el haz de iones es una corriente eléctrica que se puede controlar y medir con precisión. Dada una corriente de haz, el número de iones implantados simplemente es proporcional al tiempo que dura el tratamiento. Como la implantación no es un proceso térmico, no está sujeto a dificultades en la medida y control de temperatura, la velocidad de calentamiento y de enfriamiento, el montaje de la pieza, y otras condiciones ambientales.

En una implantación prolongada, en principio, no hay límite a la cantidad de iones que se puede introducir, cosa que no sucede en los procesos térmicos sujetos a la termodinámica de equilibrio. Se puede exceder el límite de solubilidad dictado por el diagrama de fases de un sistema, dando lugar a fenómenos como aglomeración, cambios de densidad, o incluso, destrucción de la estructura.

De hecho, al penetrar cada ion en un material se tiene un evento fuera de equilibrio termodinámico. Considérese que se trata de un átomo ionizado que viaja a alta velocidad dentro del material. Por repetidos choques con los átomos del material, se va frenando lo que causa, al mismo tiempo, daños estructurales hasta detenerse totalmente. Va produciendo una cascada o avalancha de átomos golpeados, como en la simulación de la figura 4, y por lo tanto, daño en la estructura original, muy localizado. Esto sucede en un tiempo muy corto, del orden de 10^{-15} s, y por lo tanto, fuera de equilibrio termodinámico. El daño producido en cada proceso individual se va sumando al introducir una a una muchas partículas. Por ejemplo, si en un proceso de implantación, la afluencia es de 10^{15} átomos/cm², correspondiendo a una monocapa, en promedio, cada átomo de la superficie del material habrá sido golpeado una vez, y habrá tantas avalanchas de daños como átomos en la superficie. El resultado final es la introducción de átomos extraños, pero también de daños estructurales. Cada átomo desplazado deja un sitio vacante y se coloca en una nueva posición, intersticial o sustitucional. Algunos sitios vacantes podrán ser ocupados por nuevos átomos.

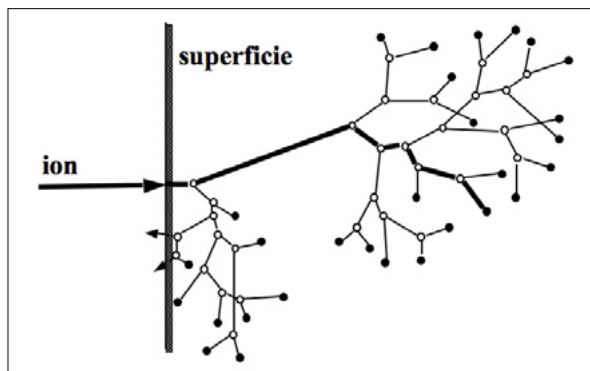


FIGURA 4. Representación de colisiones múltiples con la producción de sitios vacantes (círculos abiertos), iones desplazados (círculos negros) y espurreo (en la superficie)

La figura 5 muestra el perfil de daños (sitios vacantes) producidos para el caso de iones de N de 2 MeV en Ti. Nótese que los daños comienzan desde la superficie, y el máximo en la cantidad de daños está cerca del final del alcance de los iones.

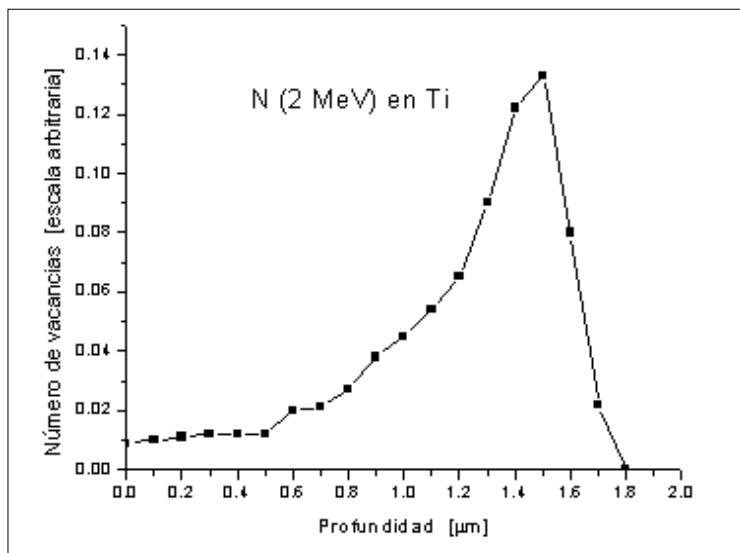


FIGURA 5. Perfil de daños producidos por el bombardeo de Ti por iones de N de 2 MeV

Pureza del implante. Los implantadores de iones típicos permiten una selección fina de los iones del haz. Esto se logra en dos pasos. Primero, en la fuente de iones se puede usar un material de alta pureza. Segundo, generalmente

se cuenta con campos eléctricos y magnéticos que seleccionan la masa de los iones exactamente, no solo por el elemento químico, sino también por el isótopo deseado. Por ejemplo, en la implantación de N en Ti se puede separar el isótopo ^{14}N eliminando el ^{13}N , que también se encuentra en la naturaleza. En procesos térmicos o de plasma para nitruración, con frecuencia se introducen en la pieza elementos no deseados, provenientes de residuos de gases en el sistema (O_2 , CO_2 , etc.), o de hidrocarburos si se trata de un sistema de vacío. En la nitruración de Ti, esto puede producir en realidad una oxi-carbo-nitruración, con poco control de cada uno de los elementos. En la implantación de iones se evitan al máximo estos problemas, permitiendo la limpieza y el estudio cuidadoso de los mecanismos.

OTRAS PARTICULARIDADES

A continuación se mencionan algunas peculiaridades de la implantación de iones, que si bien aparecen asimismo en otros procesos, pueden no considerarse importantes.

Espurreo. Como ya se mencionó, al incidir iones energéticos en un material, producen daños estructurales. Aquella parte de la energía depositada cerca de la superficie puede derivarse a la expulsión de átomos superficiales, como muestra la figura 4. Este fenómeno se denomina espurreo (*sputtering*). El coeficiente de espurreo, o sea el número de iones expulsados por cada ion incidente, para el caso de iones de N sobre Ti, se muestra en la figura 6. A mayor energía de iones, el espurreo disminuye porque la energía se deposita más lejos de la superficie. Para este caso el máximo (no se ve en la gráfica) aparece a 6 keV, y su valor es 0.51. Significa que a esta energía más de la mitad de los iones incidentes expulsan al menos un átomo del blanco.

En casos de iones más pesados, el coeficiente puede rebasar muchas veces la unidad; entonces son expulsados más átomos que iones que llegan. Si esto sucede, la superficie va retrocediendo, lo cual pone un límite al número de iones que se puede implantar, porque los átomos ya implantados son expulsados después.

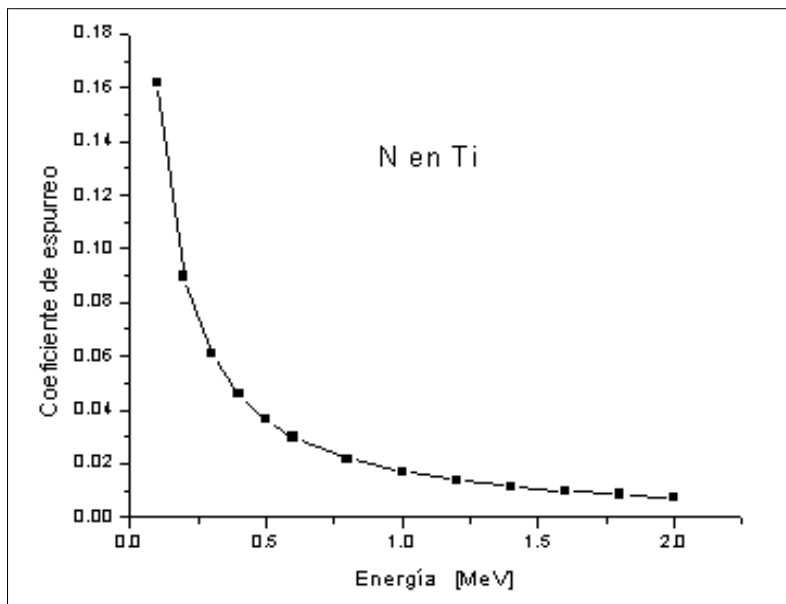


FIGURA 6. Espurreo de iones de N en Ti. Disminuye al aumentar la energía de los iones

El espurreo depende de la energía de sublimación del blanco. Esto da lugar a que un tipo de átomo pueda ser expulsado preferentemente a otro. Entonces, en un bombardeo prolongado se revela la topografía de la superficie, que se puede ver con un microscopio electrónico de barrido. En la figura 7 se muestra la superficie de Ti sin implantar y luego implantada, en este caso con iones de Au. En el primer caso, se observan las fronteras de grano; en el segundo se muestra un gran desorden y la presencia de nuevas estructuras.

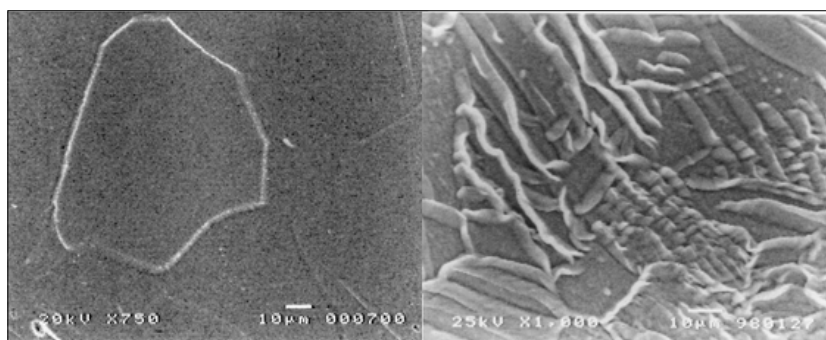


FIGURA 7. Cambios en el aspecto de una superficie de Ti bombardeada por iones de Au. A la izquierda, sin bombardear. A la derecha, bombardeada

Propiedades que se modifican. La forma y las dimensiones de la pieza implantada experimentan pocos cambios, en primer lugar porque la implantación es a profundidades de solo unos micrómetros, y en segundo lugar porque se pueden evitar las altas temperaturas en el proceso. La capa cercana a la superficie resulta afectada, pero las propiedades de bulto de la pieza se conservan. Se pueden modificar las propiedades sensibles a la superficie, como la resistencia a la fatiga y el desgaste, la adherencia, la fricción, la dureza superficial, la biocompatibilidad, la resistencia a la corrosión, las propiedades catalíticas, la conductividad superficial, el color y la reflectividad. En cambio, las propiedades de bulto, como el módulo elástico o el esfuerzo de ruptura, no se ven afectadas.

Contaminación. Cada vez adquiere mayor relevancia el asunto de la contaminación ambiental. De las técnicas de recubrimientos y modificación de superficies, la implantación de iones es la menos contaminante. Casi toda la sustancia que se va a implantar se usa en el proceso; no hay emisión, por ejemplo, de gases contaminantes. Las sustancias que se emplean pueden seleccionarse para no ser tóxicas, además de que están confinadas al volumen del implantador. Como los procesos son de baja temperatura, no hay contaminación térmica, y el uso de energía es muy eficiente, pues solo aumenta la temperatura en la zona implantada y no en toda la pieza.

Técnicas analíticas. La mayoría de los implantadores de iones usados en investigación y desarrollo aprovechan la existencia de un haz de iones para, además de modificar materiales, estudiar detalladamente los mecanismos de los procesos. El concepto es el siguiente: Cuando un haz de iones energéticos incide en un material, además de quedar los iones implantados, se genera una serie de eventos en virtud de las colisiones con los átomos del material. Para comenzar, se produce la ionización de los átomos del blanco a lo largo de la trayectoria del ion, con la consecuente desexcitación y emisión de radiación (visible, UV o rayos X). Luego, se producen choques de los iones con los átomos del material, generando daños estructurales (sitios vacantes e intersticiales, impurezas sustitucionales o intersticiales, otros defectos puntuales o lineales de la red cristalina, amorfización y recristalización, etc.). Algunos de los iones del haz sufren dispersiones que los pueden redirigir.

Si uno detecta las radiaciones producidas en estos procesos y su energía, es posible deducir propiedades de la zona bombardeada, que es generalmente de unos micrómetros, a veces nanómetros, que corresponde al alcance de los iones. Por lo tanto, esta es una técnica idónea para estudiar fenómenos cercanos a la superficie o en capas delgadas.

Una de las técnicas analíticas más empleada es la denominada PIXE (por sus siglas en inglés, *Particle Induced X-ray Emission*). Es la fluorescencia de rayos X inducida por un haz de iones, comúnmente protones. La ionización a lo largo del trayecto del ion promueve la emisión de rayos X característicos del material. La energía de los rayos X es sello de cada elemento, así que un espectrómetro de rayos X permite identificar los elementos presentes en la zona. En un solo bombardeo, que dura unos minutos, se revela la presencia de todos los elementos con número atómico mayor que un cierto valor (ejemplo $Z=12$), a diferencia de otras técnicas tradicionales que son específicas de un elemento. La resolución de los espectrómetros permite separar elemento por elemento, sin peligro de traslapes de uno a otro. Bajo ciertas condiciones, es posible cuantificar elementos hasta una parte por millón (ppm). La figura 8 muestra un ejemplo de análisis PIXE de una muestra de acero 1155 en el que se distinguen los cuatro elementos principales: Fe, Cr, Ni y Mo.

La otra técnica analítica común es la retrodispersión de iones, que además de identificar los elementos químicos, revela su colocación. Esta técnica, llamada RBS (por las siglas *Rutherford BackScattering*) consiste en medir la energía de aquellos iones que son devueltos (retrodispersados), a un ángulo dado, por chocar con los núcleos atómicos del blanco, como lo indica la figura 9. Dada la masa conocida del proyectil, esta energía depende de dos cosas: la masa del núcleo con que choca, y la profundidad x dentro del blanco donde sucede el choque. Por lo tanto, la energía es indicativa de los elementos componentes del blanco y de su colocación. La figura 10 es un ejemplo de un espectro de retrodispersión, en este caso de iones de C en una capa delgada de Au. Los iones dispersados en la superficie son los de mayor energía; los dispersados en la cara posterior son los de menor energía. De la diferencia se deduce el espesor de la capa de Au, en este caso de $0.085 \mu\text{m}$.

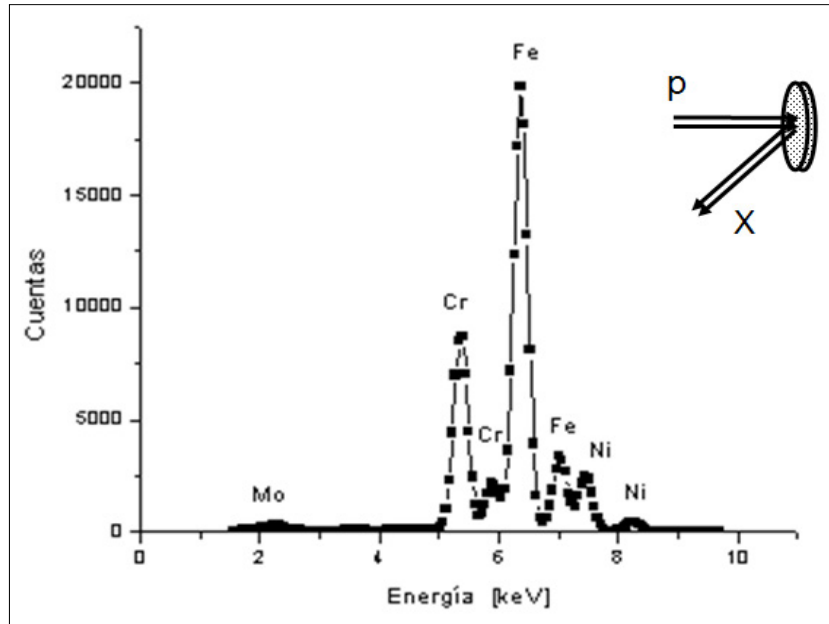


FIGURA 8. Espectro de energías de rayos X de una muestra de acero 1155, obtenidos por la técnica PIXE. Se distinguen los elementos Fe, Cr, Ni y Mo

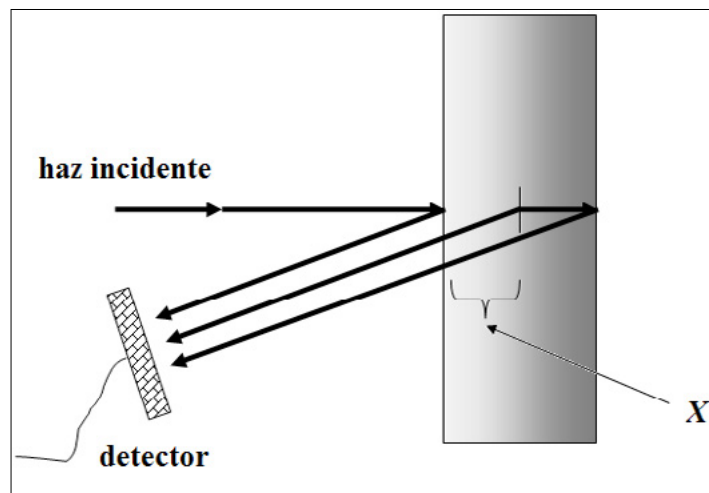


FIGURA 9. Principio de funcionamiento de la retrodispersión de iones. Los iones dispersados en la superficie no pierden energía en el material; los dispersados en la capa posterior pierden energía antes y después del choque

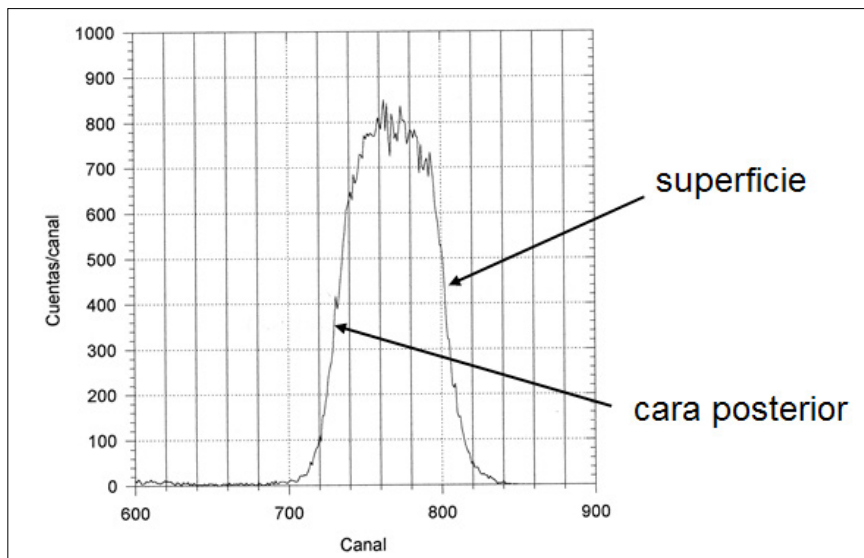


FIGURA 10. Ejemplo de un espectro de retrodispersión de iones de C en una capa delgada de Au

LIMITACIONES

Es importante hacer notar algunas limitaciones de la implantación de iones, que podrían ser determinantes en la selección de la tecnología para modificar superficies. Una de ellas es que el proceso es unidireccional. Dada la geometría (haz-blanco), sólo inciden los iones en una dirección, aunque no se descarta la posibilidad de mover el blanco, ya sea durante el bombardeo o en bombardeos sucesivos. No es posible llegar a posiciones que no estén en línea directa del haz.

El tamaño del sistema de vacío pone un límite al tamaño de la muestra que se puede implantar. Por otro lado, el tamaño del haz, generalmente de unos milímetros, también pone una limitación. Esta última se puede subsanar si se efectúa un barrido del haz que puede ser hasta de unos centímetros. Sin embargo, habrá que tomar en cuenta que la duración del bombardeo dependerá del área implantada, y se tendrá que buscar un compromiso entre estas dos magnitudes. Las aplicaciones más comunes de la implantación de iones son, por lo tanto, en piezas de tamaño moderado, pero cuya relevancia, por

ejemplo en una línea de producción, es muy grande. Esto incluye dados de extrusión, moldes, baleros, troqueles, etc. Por otro lado, se tiene la industria de los implantes ortopédicos, cuya duración puede ser extendida con implantación de iones.

La poca penetración del haz, que depende de su energía, puede ser una limitación o una ventaja, dependiendo del caso específico. Es un parámetro que se puede maniobrar si se combina con un tratamiento térmico apropiado. En la industria electrónica la penetración controlada es esencial en la producción de los microcircuitos.

Finalmente, hay que tomar en cuenta el costo del aparato. Un implantador es un acelerador de partículas, que generalmente tiene un costo alto. Los implantadores de gran versatilidad y precisión en energía, corriente de haz, y tipo de proyectil, que se emplean en investigación y desarrollo, son los más costosos, y aparte de la inversión inicial, se debe considerar el mantenimiento y la operación. En cambio, los implantadores que se usan en líneas de producción, por ejemplo en la industria electrónica, son solo para un uso específico, y por lo tanto más eficientes en su diseño y operación, y menos costosos.

CONCLUSIÓN

La implantación de iones, como una de varias técnicas de ingeniería de superficies, ha demostrado ser de gran utilidad dentro de ciertas áreas, especialmente en las que se requiere el control riguroso de parámetros y reproducibilidad. Estas áreas incluyen la industria de la microelectrónica, la de los implantes ortopédicos, y la de herramientas especiales.

APÉNDICE: LOS IMPLANTADORES DE IONES

Los implantadores de iones son aceleradores de partículas, o podríamos llamarlos cañones atómicos, originalmente creados para estudiar las propiedades de los núcleos. El propósito es producir un haz de cierto tipo de iones, de

intensidad medida y controlada, con energía cinética fija y controlada, sobre un área dada de un material. Existen varias empresas dedicadas a desarrollar y proveer implantadores. Las tecnologías son complejas y han logrado un desarrollo sustancial que permite la precisión y la versatilidad. Podemos decir que un implantador consta de cuatro componentes principales: la fuente de iones, la unidad aceleradora, el sistema de manejo del haz, y el sistema de alto vacío.

La fuente de iones provee los átomos por acelerar. Generalmente consiste de una descarga gaseosa (plasma) en la que se introduce como gas el elemento de interés. Si el elemento no se encuentra en forma de gas, se introduce en forma sólida para que el plasma remueva algunos átomos por espurreo y sean introducidos a la descarga. El plasma se encarga de ionizar los átomos. Mediante campos eléctricos y magnéticos estos son dirigidos hacia la unidad aceleradora. En las fuentes de iones actuales se controla la pureza, intensidad, dirección y el estado de carga de los iones requeridos.

La unidad aceleradora es una fuente de alto voltaje que genera un campo eléctrico controlado dentro del cual se aceleran los iones. El valor del voltaje determina la energía cinética de los iones. Generalmente, se emplean voltajes desde unos miles de voltios hasta algunos millones de voltios, que son producidos por sistemas de transformador y rectificadores, o con sistemas de transporte mecánico de cargas tipo Van de Graaff o Pelletron. Se busca estabilidad en el voltaje, del orden de una parte en 1000, pues esto afecta la precisión de la energía de los proyectiles. Es esencial también que la fuente de alto voltaje maneje la corriente requerida del haz de manera controlada y estable. Normalmente esto se logra en una atmósfera controlada, por ejemplo, en un gas seco a alta presión.

El objetivo de los sistemas de manejo del haz es llevar el haz al blanco controladamente. Esto se logra mediante combinaciones de campos eléctricos y magnéticos. Las fuerzas eléctricas y magnéticas imponen a los iones trayectorias que asemejan los rayos de luz en un sistema óptico. Así, es posible tener, mediante diseños apropiados, “lentes” o “prismas” que enfocan o cambian de dirección a los iones, además de seleccionar sus energías y masas. El

diseño de los imanes y campos eléctricos, y su estabilidad en la operación, determinan la pureza del haz de iones.

El transporte del haz desde la fuente de iones hasta el blanco requiere de alto vacío para que los proyectiles tengan vía libre sin chocar con moléculas de aire. Generalmente se requiere una presión menor que 10^{-8} atm, con lo cual se garantiza el libre paso de los iones y también que la superficie del blanco no se contamine.

En el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se cuenta con un acelerador tipo Pelletron (*National Electrostatics Corporation*) de 3 MV. Es de dos etapas: siendo la terminal de alto voltaje positiva, se le inyectan iones negativos para una primera aceleración, luego se transforman los iones a positivos para la segunda aceleración. De esta manera la energía de los iones acelerados es por lo menos del doble del voltaje, y puede ser mayor si se selecciona un estado de carga +2 o mayor de los iones salientes. El alto voltaje, y por lo tanto también la energía de los proyectiles, es variable. Se le deben inyectar iones negativos, o sea átomos con un electrón de más. Para esto se tienen dos fuentes de iones: una solo para iones de helio (Alphatross), y otra (SNICS) para todos los demás elementos. Cuenta con un analizador magnético de energía y masa, y un sistema para barrer el haz sobre la superficie del blanco. Además de la línea de implantación, se tiene una línea para efectuar análisis tipo PIXE, RBS y otros. El aspecto del laboratorio se muestra en la figura 11.



FIGURA 11. El laboratorio del acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM

REFERENCIAS

La literatura sobre la implantación de iones es muy vasta, dado que tiene muchos años de haberse establecido la tecnología y existen muchas variantes. Ninguna lista sería completa ni daría el reconocimiento adecuado a los que la iniciaron y luego desarrollaron. Se recomienda buscar en la red las palabras “ion implantation”, y dentro del extenso listado algunos autores como G. Dearnaley, P.D. Townsend, G. Hubler, J.K. Hirvonen, M. Nastasi, J.W. Mayer, J.F. Ziegler, S.T. Picraux, W.K. Chu, L. Feldman y A. Anders.

RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL

Dra. Ana Conde del Campo,
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, España
Dra. Alba Covelo y Dr. Miguel Angel Hernández, Centro de Ingeniería
de Superficies y Acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería, UNAM

1. INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas de procesamiento de materiales que más expectativas ha levantado en los últimos años dentro del área de materiales es el proceso sol-gel, debido a su gran versatilidad para obtener productos homogéneos y uniformes, en forma de partículas, fibras, monolitos, películas delgadas o recubrimientos, en una amplia variedad de composiciones. La adecuada selección de los precursores y de los reactivos permite obtener materiales con propiedades diseñadas a la medida, útiles en un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas que van desde la óptica, electrónica hasta la biología^[1].

El proceso sol-gel es un método de síntesis química, relativamente antiguo, que se empleaba principalmente para la preparación de materiales inorgánicos de naturaleza cerámica o vítrea. Sin embargo, en los años 80 con la publicación de los primeros trabajos que abordaban la incorporación de material orgánico en matrices inorgánicas, el método sol-gel alcanzó una de las mayores cuotas de

interés ampliando aún más su rango de aplicaciones. Sobre todo, como método de modificación superficial, ya que permite la obtención de recubrimientos funcionales con una buena adherencia con el sustrato.

De forma general, se puede describir el proceso sol-gel como la formación de una red tridimensional de óxido, resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación de las moléculas de los precursores presentes en un medio líquido. Al tratarse de un procedimiento que utiliza temperaturas de procesamiento relativamente bajas, proporciona ventajas adicionales a la hora de obtener recubrimientos, como son el hecho de que no influye ni química ni mecánicamente en el sustrato; se obtienen recubrimientos con un amplio rango de composiciones, incluso con estequiometrías fuera del equilibrio, y de muy alta pureza; además, dado que la deposición se realiza en estado líquido es posible recubrir piezas con geometrías complejas.

La síntesis de los recubrimientos se puede realizar de dos formas: bien por la ruta coloidal o por la ruta polimérica. En la ruta coloidal, la síntesis se realiza a partir de suspensiones coloidales de óxidos generalmente, que bien sea solos o en presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos dan lugar a un sol, el cual se desestabiliza por la adición de un electrolito para formar un gel que se seca lentamente, y que posteriormente se trata a temperaturas elevadas para formar el vidrio.

La ruta polimérica es generalmente la más utilizada, se basa en la propiedad de algunos alcóxidos metálicos de sufrir una hidrólisis parcial o total, seguida de una condensación y formación de estructuras tridimensionales en forma de gel. Estos alcóxidos metálicos pueden tener composiciones muy diferentes, pero de forma genérica se describen mediante la siguiente expresión:



donde,

M = es un metal o metaloide, Si, Ti, Al, Zr...

R = es un grupo alquilo: metilo ($-CH_3$), etilo ($-C_2H_5$), propilo ($-C_3H_7$)...

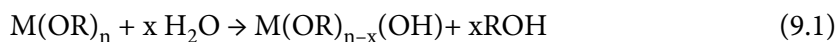
N = grado de oxidación del metal

La completa solubilidad de los alcóxidos en una disolución de alcohol y agua (o en otro disolvente de bajo peso molecular) garantiza la homogeneidad del producto resultante. Una vez obtenida la disolución se inician las reacciones de hidrólisis y condensación.

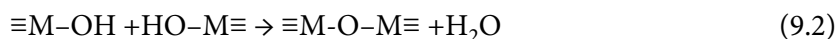
Durante la hidrólisis, las moléculas de agua interaccionan con el alcóxido reemplazando los grupos OR por grupos hidroxilo, mientras que en las reacciones de policondensación se produce la eliminación de los grupos OR y OH. Estas reacciones tienen lugar a temperaturas bajas, cercanas a la temperatura ambiente, y dan lugar a pequeñas partículas o polímeros dispersos en un líquido que se denomina *sol*. La evolución de las reacciones hace que estas partículas o polímeros se conecten entre sí, aumentando de tamaño y formando una red tridimensional que se extiende por el líquido y que va acompañado de un rápido aumento de la viscosidad. Se tiene así un gel elástico que aún contiene agua y alcohol como productos resultantes de las reacciones. La evaporación de estos disolventes durante el secado da lugar a un gel seco *xerogel*, que puede constituir en sí mismo el producto final del proceso sol-gel. Pero, si este gel seco se somete a un tratamiento posterior a temperaturas del orden de varias centenas de grados centígrados, el resto del agua y del alcohol se elimina formando un óxido denso como producto final.

Las reacciones de hidrólisis y condensación no ocurren de forma sucesiva, sino que se dan de forma simultánea una vez que la hidrólisis se ha iniciado. Tanto de unas como de otras, se obtiene agua y alcohol como productos de la reacción, los cuales se eliminarán durante el secado, promoviendo la consolidación de la estructura tridimensional del óxido.

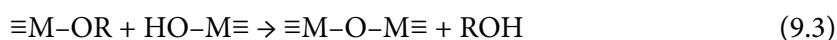
Hidrólisis de los grupos alcóxidos:



Condensación entre grupos alcóxidos:



Condensación entre un hidróxido y un alcóxido:



En las etapas iniciales de secado se produce la expulsión de las moléculas de agua y alcohol. Dado que como resultado de las reacciones de hidrólisis y condensación se continúa produciendo agua y alcohol, el proceso de secado se extenderá mientras duren estas reacciones. Como resultado de esta evaporación, el entrecruzamiento de los polímeros inorgánicos es cada vez mayor, provocando una progresiva contracción de la matriz, durante la cual es relativamente fácil que se produzcan fracturas como consecuencia de las tensiones acumuladas en el interior de los poros del gel. La existencia de poros de diferentes tamaños que pueden estar llenos o no de estos disolventes, genera gradientes de presiones internas que originan el agrietamiento del gel. Si las condiciones de síntesis están cuidadosamente controladas, escogiendo un disolvente adecuado cuya velocidad de evaporación sea suficientemente lenta, o incorporando agentes químicos para el control de secado que promuevan la formación de una distribución estrecha de tamaño de poro, se pueden obtener geles libres de grietas y defectos.

Tras el secado tiene lugar la etapa de sinterización o consolidación la cual se realiza para densificar el gel seco y convertirlo en un vidrio. Esta conversión requiere de un tratamiento a temperaturas por encima de la transformación vítrea (T_g), aunque todavía inferior a las temperaturas empleadas en un proceso convencional. Durante este tratamiento se producen una serie de transformaciones químicas y estructurales que no solo promueven la desorción física del agua y de los disolventes de las paredes de los microporos, sino también la combustión de los grupos orgánicos residuales, la consolidación y polimerización de los enlaces, la relajación del volumen mejorando la densificación y consolidando la estructura tridimensional de la red de óxidos.

Por tanto, la selección adecuada de cada uno de los reactivos que interviene en el proceso sol-gel es determinante, y va a influir no solo en la composición final del recubrimiento, el tipo de óxido, sino también en su naturaleza inorgánica, orgánica, o híbrida. La cantidad de agua utilizada durante la hidrólisis determinará el tipo de producto obtenido (partículas, y su tamaño; fibras; monolitos, recubrimientos). La selección de los disolventes y la incorporación de agentes catalizadores y/o agentes entrecruzantes determinarán cómo es el proceso de hidrólisis y condensación (rápido, o lento), etc.

Los recubrimientos inorgánicos fueron los primeros que se desarrollaron hace ya varias décadas y debido a ello y al profundo conocimiento de su química aún se continúan utilizando en multitud de aplicaciones. No obstante, presentan una serie de inconvenientes como son su fragilidad, dificultad para alcanzar espesores del orden de la micra sin grietas; o la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización relativamente elevadas (500-800°C) para la consecución de las propiedades óptimas. Estos inconvenientes hacen que para algunas aplicaciones o sustratos sea inviable su uso. Para superar todas estas limitaciones se impulsó la búsqueda de nuevas formulaciones que permitieran incorporar compuestos orgánicos a los soles inorgánicos para conseguir una mayor flexibilidad de las capas y paliar así las deficiencias de los recubrimientos inorgánicos.

Son muchas las especies orgánicas que se han incorporado con éxito a las redes inorgánicas por diferentes procedimientos de síntesis, pero de forma general se pueden clasificar en tres tipos atendiendo al tipo de enlace que se establece entre las dos fases orgánica e inorgánica. El *primero* incorpora directamente el compuesto orgánico en el sistema sol-gel de tipo inorgánico, sin que exista enlace entre ambas fases. En el *segundo*, los grupos funcionales presentes en las especies poliméricas reaccionan con los precursores inorgánicos hidrolizados, estableciendo un enlace químico entre ellos. Y, por último, el *tercer grupo* utiliza alquilalcóxidos ($M(OR)_{n-x}(R')_x$) en los cuales un grupo alquilo está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no son hidrolizables por lo que pueden permanecer en la estructura del gel y solo son polimerizables en una segunda etapa durante el tratamiento térmico o fotoquímico posterior.

La utilización de estos alcóxidos orgánicamente modificados del tipo ($M(OR)_{n-x}(R')_x$) pueden dar lugar a matrices donde ambos componentes orgánico e inorgánico, pueden o no formar parte de la red debido a la polimerización de grupos funcionales metacrilos, vinilos, fenilos, etc., que forman parte del alcóxido precursor de la matriz inorgánica. A estas matrices que incorporan grupos funcionales se les denomina *cerámicas orgánicamente modificadas –ormocers–*. Estos grupos confieren a la matriz de vidrio unas propiedades específicas en función del grupo funcional incorporado.

Mientras que en el primer y segundo caso, el enlace que se establece entre la fase orgánica e inorgánica no existe o es más débil, respectivamente, en el tercer grupo ambas fases están unidas mediante enlaces covalentes, los cuales, junto a un incremento de la fase orgánica, permiten aumentar la densidad de la red e incrementar la proporción de la fase orgánica incorporada en el material, formando un material de naturaleza híbrida —orgánico-inorgánico—.

Los ejemplos más relevantes de obtención de materiales híbridos son las tinturas orgánicas o las biomoléculas incorporadas en matrices inorgánicas porosas. En estos casos, las moléculas se disuelven físicamente junto con los precursores inorgánicos (Tetraetilortosilano, TEOS, tetrametilsetoxisilano, MTOS) o se introducen en el sol para ser atrapadas en el gel resultante de la condensación de la mezcla.

Por todo esto, este método constituye una forma relativamente fácil de combinar las propiedades ópticas o catalíticas únicas de los constituyentes inorgánicos con la transparencia y carácter inerte de los vidrios inorgánicos. Mediante este método se han fabricado biosensores o dispositivos activos láser.

En la tabla 1 se recogen algunos de los alcóxidos, y alquilalcóxidos más comunes que se emplean para la obtención de recubrimientos híbridos.

TABLA 1

Abreviatura	Nombre químico	Grupo funcional
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TMOS	Tetrametilortosilicato	
MTES	Metiltriethoxisilano	Metil-
MTMS	Metiltrimetoxisilano	Metil-
VTMN	Viniltrimetoxisilano	Vinil-
VTES	Viniltriethoxisilano	Vinil
PTMS	Feniltrimetoxisilano	Fenil-
PHS	Dietilfosfonatoetiltriethoxisilano	Fosfonato-

Abreviatura	Nombre químico	Grupo funcional
APS	2-Aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
APTES	3-Aminopropiltriethoxisilano	Amino-
AEAPS	3-(2-minoetil)aminopropiltrimetoxisilano	Amino-
GPTMS	3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano	Glicidos-
MAPTS	γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano	Metacril-
MPTMS	γ -Mecaptopropiltrimetoxisilano	Mercapto-
MPTES	3-Mercaptopropil triethoxisilano	
Ti(OEt) ₄	Titanio tetraetilato	
TPOZ	n-tetrapropoxido de óxido de zirconio	Propoxi-
ASB	AluminioTri(2-butilato)	Butil-

Las enormes posibilidades de combinación de compuestos junto con las diferentes rutas de síntesis son uno de los principales atractivos del proceso sol-gel. Mientras que el esqueleto inorgánico va a determinar las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas del material híbrido, la adecuada selección de la parte orgánica proporcionará flexibilidad, además de la consecución de propiedades específicas como hidrofobicidad, propiedades bactericidas, termocrómicas, antireflejantes.

La deposición de los recubrimientos sol-gel se puede realizar por métodos muy diversos: inmersión —*dip coating*—, centrifugado —*spin coating*—, pulverización —*spray coating*—, escurrido —*flow coating*—, capilaridad —*capillary coating*—. Sin embargo, la mayoría de los recubrimientos y composiciones se han desarrollado siempre con base en un proceso de deposición por inmersión o centrifugado, debido al profundo conocimiento de la física y química de los procesos sol-gel durante estos métodos de deposición, para luego ser optimizados o escalados a otros métodos de deposición que permitan un proceso de recubrimiento automatizado^[2,3]. No obstante, el método de deposición dependerá de las características del sol y de la naturaleza del producto o recubrimiento requerido.

2 APLICACIONES

2.1 Recubrimientos resistentes al desgaste y a la abrasión para sustratos plásticos

Los primeros recubrimientos sol-gel desarrollados para mejorar la resistencia al desgaste y a la abrasión de sustratos plásticos surgieron hace ya varias décadas y encontraron importantes aplicaciones en el sector del automóvil, en el que se empleaban para mejorar la resistencia de los faros fabricados en policarbonato, o las lunas laterales de autobuses fabricadas en polimetilmetacrilato (PMMA). Estos primeros recubrimientos se obtenían a partir de polimetilsiloxano y soluciones de sílice coloidal.

Desde aquellas primeras formulaciones, los recubrimientos híbridos han evolucionado enormemente. Un importante avance lo supuso la obtención de recubrimientos nanoparticulados, los cuales pueden clasificarse hoy en día incluso dentro la categoría de materiales nano compuestos, en virtud de que se trata de materiales obtenidos a partir de diferentes componentes trabajados a escala nanométrica. En general, el tamaño de las partículas incorporadas es inferior a los 100 nm. Estas partículas se pueden obtener *in situ* mediante un proceso de cohidrólisis de los alquilalcóxidos que reaccionan más lentamente en presencia de grupos de alcóxidos metálicos; o bien, pueden ser directamente incorporados al sol. Gracias al elevado grado de entrecruzamiento que se consigue se obtienen recubrimientos duros que proporcionan una elevada resistencia al rayado y a la abrasión, incluso por encima de valores característicos de recubrimientos puramente inorgánicos. Estas propiedades junto a su elevada transparencia y baja temperatura de procesado, los hace especialmente idóneos para aplicación en sustratos blandos y transparentes como los plásticos.

Otra de las aplicaciones importantes de estos recubrimientos lo constituye la fabricación de lentes oftálmicas, en donde se utiliza tanto el procedimiento de inmersión como el de centrifugado para tratar grandes cantidades de lentes. Uno de los primeros recubrimientos híbridos desarrollados para este tipo de aplicaciones se obtuvo a partir de GPTMS, TMOS, y $(\text{Ti}(\text{OEt})_4)$. La

incorporación del alcóxido de titanio en su formulación permitió aumentar el índice de refracción de las superficies. Poco después, se observó que la incorporación de nanopartículas de boehmita promovía una disminución del índice de refracción. Precisamente, esta posibilidad de modificar el índice de refracción en un sentido u otro ha permitido en los últimos años, comercializar lentes con índices de refracción aún mayores, evitando la aparición de las bandas de interferencia en las capas delgadas. En este sentido los recubrimientos híbridos basados en metales de transición, en general constituyen una buena perspectiva para la consecución de recubrimientos adherentes, resistentes a la abrasión, transparentes y con un índice de refracción compatible con los de los sustratos.

Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de los recubrimientos híbridos curados térmicamente o polimetilsiloxanos, son los largos períodos de tratamiento (varias horas) requeridos para consolidar su estructura y poder optimizar así, sus propiedades mecánicas. Estudios recientes han demostrado que la utilización de VTES y MPTES como precursores para la obtención de recubrimientos duros sobre sustratos de PMMA, permite sortear este inconveniente ya que pueden curarse por radiación UV, en un menor tiempo.

2.2 Recubrimientos decorativos y funcionales para sustratos de vidrio

La transparencia de muchos de los recubrimientos inorgánicos o híbridos les ha convertido en candidatos idóneos para recubrir o modificar el vidrio. A diferencia de lo que sucede con los sustratos plásticos, en donde la adherencia de los recubrimientos es un factor crítico, en los vidrios esta situación es completamente diferente, debido a la presencia de grupos SiOH que reaccionan con sus homólogos presentes en el sol-gel.

Esta facilidad para adherirse en los vidrios ha estimulado la búsqueda de métodos para modificar la transparencia de los vidrios mediante la deposición de recubrimientos funcionales, bien sea de tipo inorgánico o híbrido.

La deposición de multicapas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supuso el desarrollo de una de las aplicaciones más interesantes, la de conferir al vidrio propiedades reflejantes o anti reflejantes. Recientemente, se ha estudiado la posibilidad de utilizar la naturaleza porosa de los recubrimientos de sílice obtenidos por sol-gel como medio para funcionalizar la superficie de los vidrios con este tipo de propiedades antirreflejantes. La incorporación de ciertos aditivos orgánicos en la matriz de sílice permite controlar la porosidad del recubrimiento tras el tratamiento térmico a 600°C . Se obtiene así un recubrimiento con un gradiente de porosidad el cual lleva asociado, un gradiente del índice de refracción de manera que aumenta la transmisividad de la luz visible en el sustrato de vidrio hasta valores mayores del 99%. Estos recubrimientos resultan de especial interés en aplicaciones fotovoltaicas y colectores solares.

Una aplicación más tradicional del método sol-gel es la coloración de vidrios. La incorporación de pigmentos o tinturas orgánicas en un sol, obtenido a partir de GPTMS, ASB y PhTMS ha demostrado que además de promover un cambio de coloración, los recubrimientos poseen una buena resistencia a la abrasión, mejoran la estabilidad química en medios básicos, y pueden ser depositados por pulverización^[4], aumentando así la eficiencia del proceso de recubrimiento.

Los recubrimientos de base sílice que contienen grupos fluoralquilsilano han demostrado tener excelentes propiedades hidrofóbicas que convierten la superficie de los sustratos de vidrio en superficies prácticamente repelentes al agua, gracias a la variación de su energía superficial y el aumento del ángulo de contacto, que hacen que las gotas que se forman sobre ellas sean prácticamente esféricas y rueden fuera de la misma, ver figura 1.



FIGURA 1. Aspecto de una gota de agua sobre una superficie hidrofóbica^[5]

2.3 Recubrimientos con propiedades ópticas activas

Existe un acuerdo general dentro de la comunidad científica relativo a que las aplicaciones ópticas de los recubrimientos híbridos obtenidos por el método sol-gel es uno de los campos más atractivos de cara al futuro. En el presente trabajo se realiza un breve repaso de algunas de las aplicaciones más relevantes en el pasado más reciente.

Los recubrimientos basados en TiO_2 son uno de los que más atención han despertado gracias a sus propiedades fotocatalíticas, cuya aplicación les hace especialmente atractivos para distintas aplicaciones como: la producción de hidrógeno, la conversión de luz en energía, o la descomposición de los contaminantes orgánicos, lo que permite, obtener superficies autolimpiables o de fácil limpieza.

Los recubrimientos fotocromáticos que cambian de color, de forma reversible, ante un estímulo luminoso, tienen multitud de aplicaciones ópticas como guías de onda, obturadores, moduladores de luz^[6]. Esta propiedad se consigue incorporando ciertos pigmentos o tinturas, que alojados en una matriz porosa adecuada, cambian su estructura por efecto de la radiación, ver figura 2. Las primeras matrices que se sintetizaron con una distribución y estructura de poros controlada e uniforme, fueron las de base sílice, que en la década de los 90, permitieron obtener distintos tipos de estructuras cúbica, hexagonal, laminar, etc. Sin embargo, su baja capacidad de carga debida a la escasa interacción entre el material mesoporoso y las moléculas que alojaban hicieron que la eficiencia fotocromática fuera muy baja. No es hasta la aparición de los primeros materiales orgánicamente modificados, o la síntesis de recubrimientos mesoporosos de sílice de naturaleza híbrida, cuando la capacidad de alojar otras moléculas ha aumentando permitiendo incrementar y clasificar la eficiencia de esta actividad fotocromática.

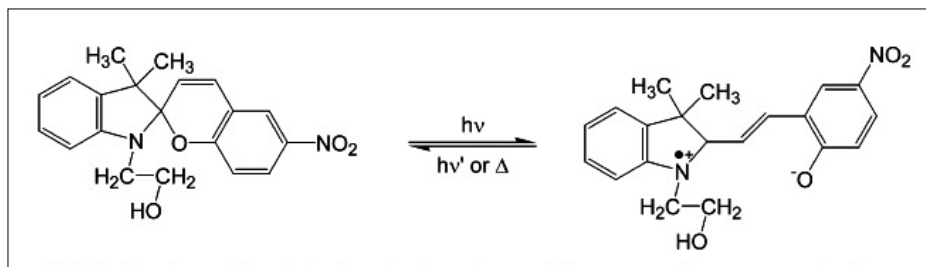


FIGURA 2. Estructura de un pigmento fotocromico en su posición cerrada e incolora y en posición abierta coloreada^[7]s

Análogamente, se han desarrollado recubrimientos activos ante estímulos eléctricos basados en cristal líquido disperso en vidrio^[8]. Estos recubrimientos varían la transmisión de la luz ante la estimulación de un campo eléctrico. La aplicación del campo reorienta las moléculas en la dirección del campo dejando pasar la luz. Por el contrario, en ausencia de campo eléctrico las moléculas dispersan la luz impidiendo su paso, de modo que el recubrimiento adquiere entonces un aspecto opaco.

2.4 Recubrimientos resistentes a la corrosión

El interés del método sol-gel en la preparación de recubrimientos resistentes a la corrosión ha aumentado de forma notable en los últimos 15 años. Inicialmente, los recubrimientos inorgánicos de sílice y de óxidos metálicos son los primeros que se evaluaron como recubrimientos protectores debido a su elevada estabilidad química, resistencia al desgaste y a la erosión^[9], que les permite actuar como una excelente barrera frente al medio agresivo protegiendo al sustrato metálico. En general, los recubrimientos de sílice, zircona, alúmina, titanía demostraron ser excelentes barreras frente la difusión del oxígeno mejorando de forma apreciable la resistencia a la oxidación de los sustratos metálicos^[10, 11, 12]. Recubrimientos biocerámicos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ proporcionaban una excelente resistencia a la oxidación del sustrato de acero durante 15 horas a 800°C. Sin embargo, su resistencia en soluciones de ácido sulfúrico era muy limitada. Los recubrimientos de circona, que constituyen

una buena barrera frente a la oxidación, fueron modificados posteriormente con la incorporación de Y_2O_3 y demostraron una notable mejora del comportamiento frente a la oxidación debido a la gran afinidad del itrio por el oxígeno que forma una barrera más estable.

Sin embargo, pronto se observó que la resistencia a la corrosión que podrían proporcionar estos recubrimientos cerámicos estaba condicionada por la presencia de defectos inherentes al mismo^[13]. Por un lado, el diferente coeficiente de expansión térmica de estos recubrimientos cerámicos en relación a la de los sustratos metálicos, limita el espesor de la capa obtenida a un espesor crítico de unas pocas centenas de nm, valor por encima del cual, las capas se agrietan con el consiguiente perjuicio de sus propiedades protectoras frente a la corrosión en medios acuosos. Por otro, las elevadas temperaturas de sinterización que se requieren para consolidar y densificar estas capas impedía, en la mayoría de los casos, su aplicación sobre sustratos metálicos, ya que tales temperaturas provocaban transformaciones estructurales en los sustratos que conducían a la formación de defectos en los recubrimientos durante la densificación, además de variar sus propiedades mecánicas con la consiguiente pérdida de integridad en los sustratos.

La mayoría de los inconvenientes que presentaban los recubrimientos cerámicos, se solventaron en parte con la aparición de los recubrimientos de naturaleza híbrida. La utilización de alquil alcóxidos para la preparación de recubrimientos híbridos supuso un gran avance en el desarrollo de recubrimientos resistentes a la corrosión electroquímica, ya que permitió conseguir espesores de recubrimientos del orden del micrómetro en una sola capa, o de varios micrómetros cuando se depositaban multicapas, libres de defectos y grietas gracias a la flexibilidad y mejor adherencia de los recubrimientos proporcionada por la fase orgánica^[14, 15].

Uno de los precursores que más se utilizan para la obtención de recubrimientos híbridos de SiO_2 es MTES metil-trietoxisilano, que combinado con TEOS tetra-etil-orto-silicato en una relación molar de MTES/TEOS de 40/60 permite obtener recubrimientos sin grietas de espesores de hasta 2 micras en una única capa^[16].

Otro de los procedimientos desarrollados con el fin de aumentar el espesor de los recubrimientos es la síntesis de recubrimientos particulados, obtenidos bien a partir de un sol ácido al que se incorporan partículas de sílice coloidal o vidrio molido; o bien, mediante un proceso de catálisis básica.

La incorporación de partículas de sílice o vidrio molido a un sol de síntesis ácida permite la obtención de recubrimientos más densos con una menor concentración de defectos, ya que las partículas disminuyen las tensiones térmicas aparecidas durante el enfriamiento de la capa desde la temperatura de curado, reduciendo el riesgo de agrietamiento^[17].

Por otra parte, las fuertes condiciones impuestas por una catálisis básica de TEOS/MTES promueve el desarrollo de una estructura de partículas de tamaños inferiores a los 20nm que se comportan como partículas densas. En estas condiciones, la reacción es nucleofílica, más rápida y se produce una hidrólisis violenta difícil de controlar. Por eso, esta síntesis se realiza con contenidos de agua no estequiométricos para promover la formación de aglomerados que tienden a crecer y finalmente a gelificar. Este tipo de síntesis se ha empleado para la protección frente a la corrosión de acero galvanizado y el galvanorreco-cido (*galvannealing*, en inglés)^[18], poniendo de manifiesto una disminución de la velocidad de corrosión de dos órdenes de magnitud respecto del galvanizado sin recubrir, siempre y cuando el tratamiento térmico de consolidación se realice a una temperatura suficientemente baja como para evitar cambios en la estructura/composición del recubrimiento de Zn que constituye el acero galvanizado.

Más recientemente, se ha demostrado que la utilización del método de deposición electroforética para la generación de recubrimientos a partir de soles particulados —síntesis básica— permite obtener capas de mayor espesor comprendidos entre 2-10 μm a partir de soles más diluidos de los requeridos en una deposición por inmersión. Se obtienen así recubrimientos, no solo más gruesos, sino más densos, ya que el campo eléctrico aplicado atrae con más intensidad a las partículas hacia las zonas desnudas de la superficie metálica, reduciendo su porosidad, con la consiguiente mejora de sus propiedades barrera y proporcionando una mayor resistencia a la corrosión a los sustratos de acero inoxidable.^[19]

Sin embargo, pese a las mejoras conseguidas en la resistencia a la corrosión mediante la deposición de recubrimientos sol-gel híbridos de base sílice, estos recubrimientos aún presentan algunas limitaciones importantes, como es el hecho de que únicamente proporcionan una buena protección frente a la corrosión en medios acuosos de pH ácido o neutro. En medios básicos, la red de SiO_2 se disuelve parcialmente, dejando zonas de la superficie metálica sin protección. Por ello, con el fin de ampliar el rango de pH en el cual los recubrimientos sol-gel pueden garantizar unas buenas propiedades protectoras a los sustratos metálicos, se ha investigado con gran interés el desarrollo de recubrimientos híbridos de óxidos de Zr o de Ti. Si bien, los recubrimientos cerámicos puros de titania y zircona proporcionan una excelente protección frente a la corrosión en medios básicos, requieren de temperaturas de sinterización del orden de 800 a 1000°C.

Por eso el desarrollo de recubrimientos de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ por medio de un proceso de hidrólisis y policondensación de tetrabutóxido de zirconio y metil trietoxisilano (MTES) prehidrolizado con diferentes relaciones molares^[20], supuso un gran avance, ya que para las composiciones con una mayor concentración de MTES, los recubrimientos depositados poseían un espesor crítico de recubrimiento de 0.5µm y mantenían una gran concentración de enlaces Si-O-Zr a temperaturas de sinterización inferiores a los 700°C, confiriendo al recubrimiento una elevada estabilidad química en medios alcalinos y, por tanto, mejorando la resistencia a la corrosión en algunos aceros inoxidable.

Es precisamente la enorme variedad de compuestos orgánicos que existen, la que permite a través de la apropiada selección de la composición de la relación molar entre ambas fases orgánica/inorgánica de las condiciones de procesado, obtener recubrimientos más densos que requieran temperaturas de sinterización mucho menores, ampliando así el espectro de uso de esta tecnología sol-gel a metales y aleaciones de bajo punto de fusión como las aleaciones de aluminio y/o magnesio^[21, 22, 23].

Por ejemplo, mientras que los recubrimientos híbridos obtenidos a partir de TEOS/MTES requieren temperaturas de curado del orden de 400-500°C, la deposición de recubrimientos a partir de la dispersión de PMMA en un sol de

circona, se puede consolidar a temperaturas de tan solo 200°C y en períodos de tiempo muy cortos, por ejemplo 30 minutos, mejorando la resistencia a la corrosión del acero inoxidable, el cual multiplica su resistencia por un factor de 30^[24]. No obstante, estas mejoras dependían enormemente de la proporción de la fase orgánica, ya que contenidos demasiado elevados podían producir una segregación de las fases, y delaminación del recubrimiento.

Por otra parte, la utilización de silanos modificados (tipo $R'Si(OR)_3$) donde el radical orgánico es de naturaleza polimérica del tipo -vinilo, epoxi, o metacril- ha permitido la obtención de recubrimientos protectores capaces de ser curados a temperaturas inferiores a 200°C. Uno de los primeros recubrimientos sintetizados de este tipo, para su aplicación en aleaciones de aluminio, se obtuvo a partir de GPTS (3-glyciloxy-propil-trimetoxisilano) pre-hidroлизованo, al cual se incorporaba una disolución coloidal de partículas de SiO_2 , y un catalizador orgánico para iniciar la reacción de polimerización^[25]. Tras la deposición del recubrimiento, se aplicaba un tratamiento térmico a temperaturas del orden de 100-150°C. Los recubrimientos obtenidos de esta forma tenían unos espesores comprendidos entre 5 y 10 micras, que aunque todavía eran inferiores a los recubrimientos orgánicos convencionales, eran capaces de soportar las severas condiciones de ensayo a las que se les sometían en una cámara de niebla salina durante 120 horas sin que mostraran signos apreciables de ataque corrosivo.

Posteriormente, son numerosos los estudios que se han centrado en el desarrollo de recubrimientos sol-gel como sistema de protección frente a la corrosión para las aleaciones de aluminio, sobre todo, a partir de que el uso de los cromatos fuera prohibido por su elevada toxicidad^[26, 27]. En este sentido los trabajos más novedosos describen la posibilidad de funcionalizar nanopartículas de sílice *in situ* durante el proceso so-gel, para luego promover su entrecruzamiento y conseguir películas delgadas. Los autores indican que en realidad, mediante este procedimiento se obtienen partículas autoensambladas que consiguen mejorar entre dos y tres órdenes de magnitud la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio de interés aerospacial^[28].

3. RECUBRIMIENTOS DOPADOS EN ALEACIONES DE ALUMINIO

La necesidad acuciente que presenta el sector aeronáutico de buscar alternativas a los actuales sistemas de protección frente a la corrosión basados en los derivados del Cr(VI) ha hecho que el aluminio y sus aleaciones sean uno de los grupos de metales sobre los que más se ha centrado la técnica del sol-gel.

En este sentido, en este apartado se recogen algunos de los estudios más recientes centrados en la incorporación de nanopartículas en matrices de naturaleza híbrida para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio AA 2024-T3 de interés aeroespacial.

3.1 Sol-gel híbrido

La importancia de los recubrimientos híbridos como método para mejorar la resistencia a la corrosión de los metales, reside en su capacidad para depositar recubrimientos de distinto espesor libres de defectos o grietas que requieren bajas temperaturas de curado, -alrededor de 100° C- y que además poseen una gran capacidad para albergar distintos aditivos en su red órgano-metálica proporcionando mejoras en la resistencia a la corrosión. El mecanismo de formación de los soles, sobre todo, y especialmente la síntesis de recubrimientos híbridos, requiere una mezcla vigorosa, generalmente, por ultrasonidos que promueva y haga posible la hidrólisis junto con la condensación de los alcóxidos involucrados en la reacción. Los fenómenos que desencadena esta agitación vigorosa a través de los diferentes pasos de la cavitación acústica permiten la mezcla adecuada de los distintos precursores utilizados^[29]. Precisamente, la utilización de este tipo de agitación, agrupa a estos recubrimientos en un grupo denominado sono-geles, cuyo estudio detallado de la sono-química de estos materiales organometálicos híbridos se detalla en la bibliografía^[30]. Cabe destacar que la formación de sono-geles híbridos se ha venido desarrollando a partir de distintos precursores como los alcosilanos o alcóxidos recogidos en la tabla 1.

En términos generales, los recubrimientos híbridos modificados pueden clasificarse en dos grupos, a) *organoalcoxisilanos no-funcionales* y b) *alcoxisilanos organofuncionales*. Los grupos metilos se emplean como precursores de la parte orgánica en la preparación de híbridos con componentes no-funcionales. Sin embargo, los grupos epoxi, fenilos, piridina, amino u organosilanos vini-se utilizan como precursores organofuncionales. Estos últimos poseen una capacidad de polimerización mayor ya que presentan un entrecruzamiento adicional de los grupos orgánicos. Para el caso específico del grupo epoxi, se han descrito excelentes propiedades barrera en recubrimientos híbridos al combinarlo con la sílice. Más aún, los recubrimientos híbridos epoxi-circona han demostrado proporcionar buenas propiedades protectoras para el aluminio, gracias a la polimerización adicional del epoxi durante la preparación del recubrimiento. La polimerización está promovida tanto por la apertura de los anillos epóxicos en contacto con el agua, como por la adición de alcóxidos metálicos, formando películas con un alto grado de entrecruzamiento. Por otra parte, la incorporación del tetra-propóxido de circonio (TPOZ) en la matriz híbrida parece inducir la formación de nano-partículas de circona que incrementan de forma notable la resistencia a la corrosión^[31-33]. Sin embargo, el uso de TPOZ obliga a emplear agentes acomplejantes para evitar la descomposición y precipitación del TPOZ durante la polimerización, en presencia de catalizadores ácidos. El estudio de la química del TPOZ en redes de SiO₂ se ha descrito ampliamente en la bibliografía, ^[34] en dónde se explican los métodos más adecuados para estabilizar la circona a bajas temperaturas ^[35,36] en recubrimientos sol-gel, variando la cantidad de alcohol ^[37], catalizador ^[38] y pH ^[39] utilizados en la síntesis.

Uno de los agentes acomplejantes que más se emplea para inhibir la reacción de condensación del TPOZ es el etilacetato.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, en este apartado se recogen los resultados más interesantes obtenidos de la síntesis de recubrimientos híbridos a partir de mezclas de etilacetato y TPOZ a las que se le incorpora GPTMS como fuente del grupo funcional epoxi sobre sustratos de aluminio para mejorar su resistencia a la corrosión.

Por otra parte, también se ha estudiado la influencia de la incorporación de partículas inorgánicas en la matriz híbrida, para densificar la capa y mejorar las propiedades barrera del recubrimiento, reduciendo su porosidad y/o la probabilidad de aparición de grietas. Los principales aditivos incorporados al sol-gel estudiados son inhibidores orgánicos y/o pigmentos (nanopartículas) de distinta naturaleza. En el caso particular de estos últimos, la adición de sílice, alúmina, compuestos de tierras raras, fibras y partículas coloidales son los que más frecuentemente se han empleado. No obstante, pese a que se ha puesto de manifiesto que la adición de dichas partículas mejora las propiedades mecánicas, existe todavía una gran controversia en relación a su efectividad anticorrosiva. Mientras que algunos autores afirman que la incorporación de estas partículas disminuye la estabilidad de la red del sol-gel, promoviendo una pérdida de las propiedades protectoras^[40], otros, sin embargo, refieren que el uso de partículas, sobre todo de naturaleza arcillosa, son cada vez más interesantes como elementos protectores.

Más concretamente, para el caso particular de compuestos arcillosos, se están evaluando las posibilidades de tres tipos distintos de arcillas aniónicas para establecer: a) la influencia de la incorporación de nano-partículas a la matriz híbrida en las propiedades protectoras; b) los mecanismos de protección conferidos por dichas arcillas.

Y más concretamente, los compuestos estudiados son 1) *hidrotalcita*, 2) *bohemia* y 3) *lodos rojos*. Para una mejor comprensión del mecanismo de actuación de estos compuestos, antes de presentar la caracterización de los sistemas sol-gel que lo contienen, se resumen algunas de sus características más sobresalientes.

a) Hidrotalcita (HT)

Los compuestos de tipo *hidrotalcitas* constituyen una alternativa prometedora para mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos sol-gel, ya que al ser una arcilla aniónica proveniente de la familia de la brucita de

estructura laminar, poseen una gran capacidad de absorción de las especies agresivas presentes en disolución. Como resultado de su elevada capacidad de intercambio aniónico, pueden retardar el acceso de dichas especies a la intercara metal-recubrimiento^[41], y por tanto retrasar el inicio del ataque corrosivo. Conviene resaltar que la eficiencia de intercambio aniónico de las hidrotalcitas varía directamente con la estabilidad térmica y la cristalinidad de las partículas.

La fórmula general de la hidrotalcita es:

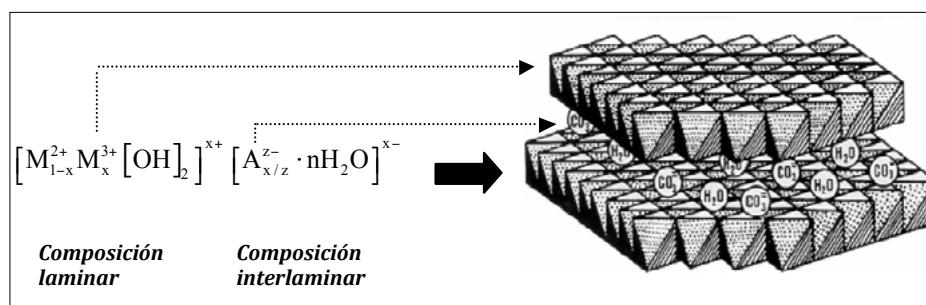


FIGURA 3. Estructura cristalina de la hidrotalcita (Esteban López-Salinas, IMP, 2008 México)

donde M^{2+} es el catión metálico divalente Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc.; M^{3+} es el catión metálico trivalente Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc.; y A^{z-} es el anión intercambiable como CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc. La estructura de la hidrotalcita está compuesta por sitios octaédricos de Mg^{2+} o láminas que son reemplazadas por Al^{3+} dando como resultado un exceso de cargas positivas localizadas en las capas intermedias. La estructura de la hidrotalcita está estabilizada por la existencia de una red de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua por aniones con una capa de hidroxilos, y también por interacciones electrostáticas entre la capa de OH^- con los aniones A^{z-} , que actúan como pilares dentro de la estructura^[42]. Su capacidad de intercambio iónico ha llevado a pensar que este y otros compuestos de tipo arcilloso pueden actuar como retardadores de la corrosión, actuando de forma similar a un pigmento inhibidor. Diversos estudios se han centrado en evaluar el efecto de la adición de estos compuestos en resinas orgánicas comerciales tanto de tipo epóxico como poliuretanos, encontrando mejoras apreciables en las propiedades

mecánicas, y en muchos casos, en las anticorrosivas^[43]. Estos primeros resultados favorables han llevado a seleccionar la hidrotalcita como uno de los aditivos adecuados para ser incorporado en sistemas híbridos sol-gel y estudiar el comportamiento del recubrimiento en soluciones agresivas.

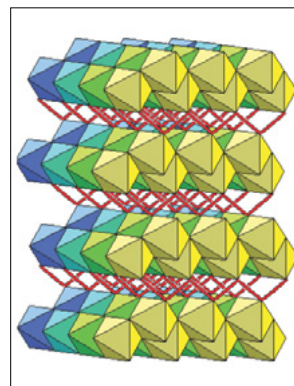


FIGURA 4. Estructura de la bohemita-(Laura Gonzalo Delgado, CSIC Madrid 2008)

b) Lodos rojos

Los lodos rojos son un residuo procedente de la producción de óxidos e hidróxidos de aluminio a partir de la bauxita por el proceso Bayer, son de naturaleza alcalina y poseen un pH comprendido entre 10 y 12. El proceso Bayer genera a nivel mundial 66,1 millones de toneladas anuales de residuos, de los cuales, el promedio anual de la planta de Alúmina Española S.A.- Alcoa Europe es de 400.000 toneladas. Este residuo, después de sufrir un proceso de lavado para recuperar alcalinos, se vierte en embalses a la intemperie para su floculación. Los grandes volúmenes de residuos almacenados pueden crear problemas medioambientales debido a la ocupación de grandes áreas naturales y por el alto riesgo de contaminación en el aire y agua. Además, pueden contener metales pesados que se pueden filtrar al subsuelo, provocando graves problemas de contaminación. Por ello, son muchos los estudios centrados en las posibilidades de reutilización de estos vertidos, como:

- * Utilización como aditivo en productos cerámicos y plásticos
- * Producción de pigmentos y ladrillos sinterizados químicamente
- * Materiales de construcción en carreteras
- * Utilización en agricultura como agente acondicionador de suelos
- * Aplicación como agente inhibidor de la corrosión^[37,38]

c) *Bohemita*

La bohemita es un oxi-hidróxido de aluminio (AlOOH) que se encuentra en la naturaleza como constituyente principal de la mayoría de los depósitos de bauxita (gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ y diásporo (AlOOH). Presenta contenidos variables de agua con diferente grado de cristalinidad y distintos tamaños de cristal. Cristaliza dentro del sistema rómbico presentando una buena exfoliación debido a su estructura en capas (*laminar*). Cada capa está formada por dobles cadenas paralelas de octaedros (AlO_6), que comparten aristas, donde un oxígeno de cada octaedro está ligado a un hidrógeno del grupo OH^- . Es iso-estructural con el diásporo (AlOOH) y la lepidocrocita (FeOOH) como se muestra en la figura 4.

La bohemita y sus derivados pueden tener aplicaciones industriales diversas dependiendo del proceso de obtención. De entre todas ellas se destacan las aplicaciones más sobresalientes y generales:

- ❖ Es el principal precursor en la producción de polvo de alúmina utilizado ampliamente en catálisis, membranas, capacitores, sustratos para circuitos integrados, industria cerámica, adsorbentes, abrasivos, etc.
- ❖ Se emplea en la industria cerámica y composites, en la industria del cemento y derivados, en la fabricación de pinturas, recubrimientos y cosméticos.
- ❖ Entre las aplicaciones más recientes, destaca su utilización en el desarrollo de nanomateriales y nanoestructuras.

Estos tres tipos de partículas son los que se han empleado como dopantes en los recubrimientos sol-gel híbridos descritos a continuación y que se han depositado sobre una aleación de aluminio AA2024-T3. Las condiciones de síntesis de los recubrimientos se han descrito en detalle en trabajos anteriores^[44,45].

El elevado interés que despierta esta aleación se debe a su amplia utilización en la industria aeronáutica. Las buenas propiedades mecánicas, y sobre todo su excelente tolerancia al daño, hacen que esta aleación se utilice en la fabricación de diferentes componentes en la industria aeroespacial.

En esta aleación el cobre es el principal elemento aleante, el cual está presente tanto en la solución sólida como formando segundas fases. Estos precipitados refuerzan la matriz, promoviendo un considerable endurecimiento por solución sólida junto con envejecimiento natural, que contribuyen a elevar las altas prestaciones mecánicas.

Sin embargo, el principal inconveniente de esta aleación es su baja resistencia frente a la corrosión que obliga a utilizar sistemas de protección adicionales para alargar su vida en servicio. Esta heterogeneidad microestructural le hace más susceptible de sufrir corrosión localizada, corrosión especialmente destructiva debido a la localización del daño que puede conducir a otras formas de corrosión.

3.2 Sol-gel híbrido - Caracterización

En general, el acabado superficial de los sustratos metálicos resulta de vital importancia, ya que en muchos casos el comportamiento frente a la corrosión está influenciado por las características superficiales. Para el caso de aleaciones de aluminio se ha observado que diferentes acabados superficiales (originados por rectificación, pulido, cepillado, decapado, etc.), dan lugar a respuestas diferentes en presencia de un medio agresivo. En general, una superficie erosionada actúa desfavorablemente con respecto a la resistencia a la corrosión, en tanto que el alisado actúa favorablemente en contra del proceso electroquímico. Por otra parte, una superficie más lisa presenta el inconveniente de disminuir la adherencia de los recubrimientos protectores (pinturas, barnices....) con el sustrato metálico, ya que se minimiza su anclaje mecánico.

En la figura 5 se muestra un ejemplo de la influencia de los distintos acabados superficiales en el comportamiento frente a la corrosión. Las muestras están recubiertas por un recubrimiento sol-gel con el mismo espesor de aproximadamente 4 μm , y expuestas en la cámara de niebla salina (ASTM B117) durante 71 horas.

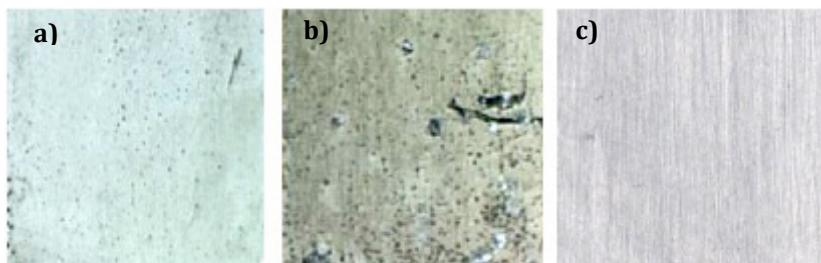


FIGURA 5. Comparativa en el grado de corrosión de muestras recubiertas por sol-gel en función del acabado superficial, a) limpieza química, b) desengrasado y c) lija de SiC grado P 80

En dicha figura se aprecia que la muestra que sufrió un daño por corrosión más severo fue la correspondiente a la que tan solo se limpió y desengrasó antes de ser recubierta (figura. 5b). La muestra que había sido sometida a un decapado químico reveló un menor grado de ataque seguida de la que se sometió a un lijado en seco con un papel abrasivo comercial grado P 80, la cual no presentaba signos de ataque^[46]. Estos resultados sugieren que el acabado superficial es un factor importante a tener en cuenta ya que condiciona las propiedades protectoras del recubrimiento.

Como se muestra en la figura 6, las partículas de hidrotalcita se distribuyen aleatoriamente dentro de la matriz de sol-gel, y pueden dar lugar a aglomerados de distintos tamaños, que oscilan desde los 500 nm hasta aglomerados de 100 μm de longitud por lo que la dispersión de partículas es heterogénea^[47].

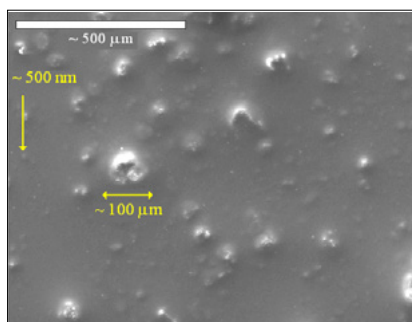


FIGURA 6. Evaluación del tamaño de partícula de hidrotalcita al 5 % wt., recubrimientos sol-gel híbrido- SEM

Por otra parte, la técnica de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, revela que la incorporación de la hidrotalcita no modifica la matriz reticulada.

creada por la red organo-metálica del sol-gel. En la figura 7 se muestran dos ejemplos de termogramas obtenidos para recubrimientos sol-gel dopados con contenidos de hidrotalcita del 1% y 5 % en peso, respectivamente.

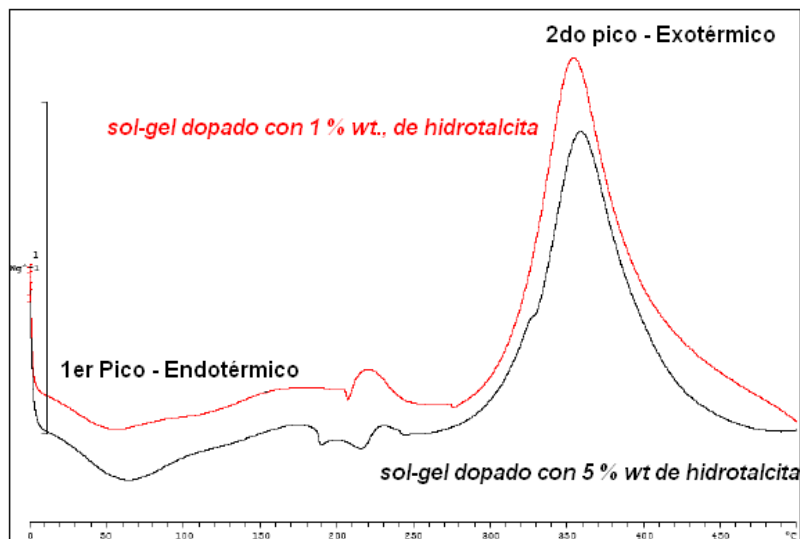


FIGURA 7. Termograma obtenido mediante la técnica de DSC

El primer pico endotérmico más ancho, localizado aproximadamente a 65° C se atribuye a la evaporación de los disolventes como 2-propanol y agua, mientras que los picos exotérmicos localizados a 220° C se atribuyen a la película inorgánica. Por último a 350° C se describe un pico exotérmico vinculado a la ruptura y evaporación de los radicales orgánicos presentes en la red. Con base en lo anterior, ya sea con la adición de 1 o 5 % wt de hidrotalcita dentro de la matriz del recubrimiento híbrido (GLYMO+TPOZ), el comportamiento de la estructura del sol-gel resulta ser prácticamente el mismo, por lo que no se evidencia una estructura distinta al dopar el sol con altos porcentajes de hidrotalcita.

Paralelamente a la caracterización del recubrimiento sol-gel realizada por DSC, también se ha evaluado mediante la técnica de difracción de rayos X, con el propósito de determinar si la estructura del sol-gel ha variado, como consecuencia de la adición de la hidrotalcita, modificando su estructura cristalina o simplemente, determinando si la arcilla se encuentra dispersa en el

sol. La figura 8 compara los espectros de R-X del polvo de hidrotalcita con el de una muestra recubierta con un recubrimiento sol-gel dopado con un 5 % peso de hidrotalcita.

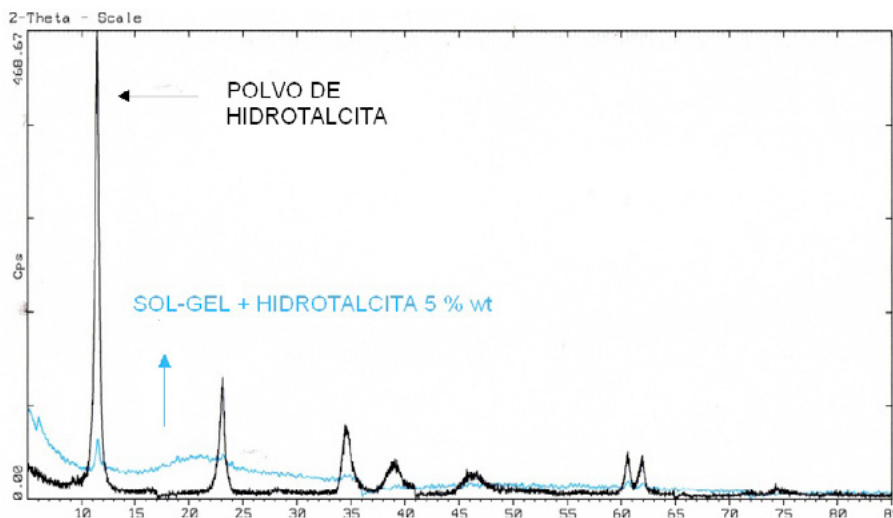


FIGURA 8. Difractograma de rayos-X de polvo de hidrotalcita y sol-gel dopado con 5 % wt de hidrotalcita (extraído de Ref. 47)

El recubrimiento sol-gel al poseer una estructura amorfa no revela la presencia de picos característicos de la presencia de fases cristalinas como sucede para el polvo de hidrotalcita. En el recubrimiento sol-gel solamente se distinguen la presencia de unos pequeños picos, muy anchos, coincidentes con los principales picos descritos para el polvo de hidrotalcita correspondientes a los planos (003) y (006). Estos resultados sugerían que la hidrotalcita no se altera químicamente al incorporarse en el sol sino que se mantiene como una suspensión coloidal.

Por otra parte, para corroborar la distribución heterogénea de la hidrotalcita se realizaron perfiles de rugosidad, así como la determinación del espesor de los recubrimientos, figura 9.

En la muestra lijada con papel abrasivo de grado 80, la superficie presenta oscilaciones que atraviesan toda la superficie como resultado del lijado tan severo realizado. Estas ondulaciones muestran un perfil de rugosidad desde

-1.67 a 1.37 μm sobre la media de cero representada por un color verde claro en la figura 9a. Asimismo, y debido a la heterogeneidad en la rugosidad, se obtiene también un espesor variable del recubrimiento a lo largo y ancho de la probeta con un valor promedio de 5 μm . Por otro lado, la figura 9b presenta el perfil de rugosidad de este mismo recubrimiento pero dopado al 5 % wt., con hidrotalcita. Resulta evidente el grado tan alto de distorsión de la superficie por la presencia de formación de grandes aglomerados de hidrotalcita. El rango de este perfil de rugosidad varía entre -6.8 hasta 16.8 μm . Estos resultados, junto con los obtenidos del análisis realizado mediante microscopia electrónica de barrido, han demostrado que las partículas están incorporadas en el recubrimiento^[47]. Para este caso, el valor medio de espesor obtenido es de 6.7 μm .

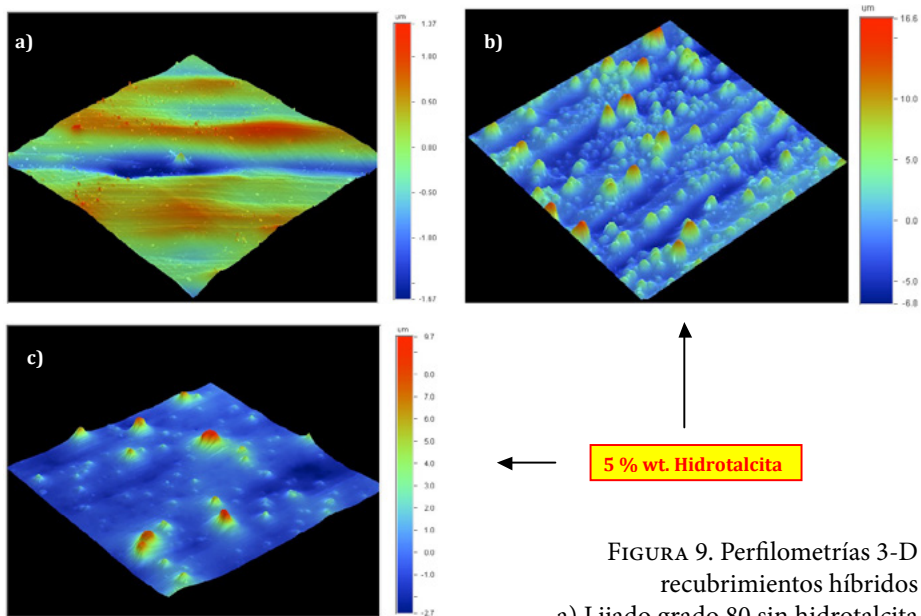


FIGURA 9. Perfilometrías 3-D recubrimientos híbridos
 a) Lijado grado 80 sin hidrotalcita
 b) Lijado 80 con 5 % wt. de hidrotalcita
 y c) Limpieza química con 5 % wt. de hidrotalcita-(Ref. 47)

Finalmente, la figura 9c muestra un cambio apreciable en el perfil de rugosidad al depositar en un sustrato decapado (limpieza química) el mismo recubrimiento con un porcentaje de hidrotalcita análogo al del caso anterior. Con este tipo de acabado, como era lógico esperar, se consigue una deposición

más homogénea en toda la muestra. De igual manera que en el caso anterior (figura 9b), los aglomerados de la hidrotalcita son los responsables del aumento de la rugosidad hasta $9.7 \mu\text{m}$. Como se observa en este barrido, la densidad de aglomerados disminuyó respecto al caso anterior pese a que el porcentaje fue el mismo en ambas probetas. Con estos resultados se evidencia que el grado de anclaje de las partículas está en función del acabado superficial obtenido.

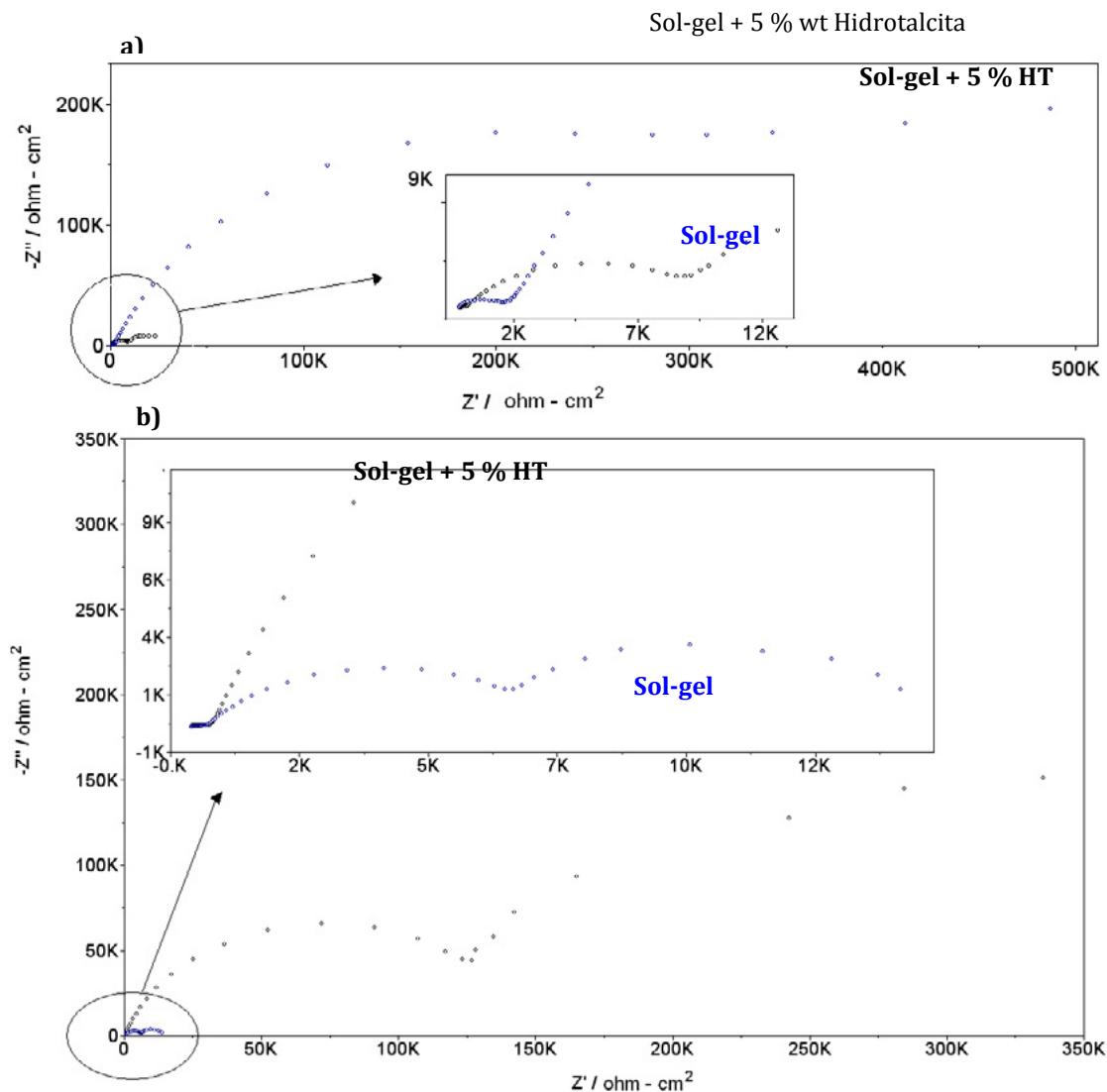


FIGURA 10. Resultados de EIS sistema sol-gel y sol-gel + hidrotalcita al 5 % wt., a) 24 h de inmersión, b) 154 h inmersión en NaCl 0.1 M

La caracterización de estos recubrimientos mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica corrobora el efecto beneficioso de la adición de partículas de hidrotalcita. La figura 10 presenta los resultados de impedancia a dos diferentes tiempos de inmersión a 24 horas y a 154 horas en NaCl al 0.1 M.

La diferencia entre ambos sistemas es notoria desde el primer día de inmersión en el que la impedancia total del recubrimiento dopado es un orden de magnitud superior al del recubrimiento sin dopar. Este mismo comportamiento se mantuvo para tiempos largos de inmersión, 154 h, figura 10b, en el que tres constantes de tiempo claramente diferenciables son observables. La primera se atribuye a las propiedades protectoras del recubrimiento, la segunda se asocia a la formación de óxidos/hidróxidos localizados en la interfaz metal-recubrimiento, mientras que la última está vinculada al ataque desarrollado en el sustrato metálico.

No obstante, las propiedades protectoras de los recubrimientos disminuyen con el tiempo de inmersión en el medio agresivo. Este resultado es lógico si se tiene en cuenta que a medida que el sistema absorbe mayor cantidad de electrolito, este podrá, aunque más lentamente, entrar en contacto directo con el sustrato en el que se desarrollará el ataque corrosivo. La adición de hidrotalcita retrasa el proceso electroquímico, como consecuencia de la retención de las especies agresivas (Cl^-) dentro de la estructura laminar de los aglomerados.

Por último, las propiedades protectoras de estos recubrimientos se han caracterizado no solo mediante EIS, sino también por medio de ensayos de niebla salina neutra (NSS). Tal y como se demostró en la figura 5 el acabado superficial influye en las propiedades protectoras del recubrimientos sol-gel. En este sentido en la figura 11 se compara la influencia que tiene la incorporación de distintos tipos de partículas al sistema sol-gel, para un mismo acabado superficial (grado comercial 220, evaluado en cámara de niebla salina (ASTM B117) durante 67 horas de exposición. Las partículas incorporadas al recubrimiento sol-gel obtenidos a partir de (GLYMO + TEOS 1:1) son lodos rojos y bohemia.

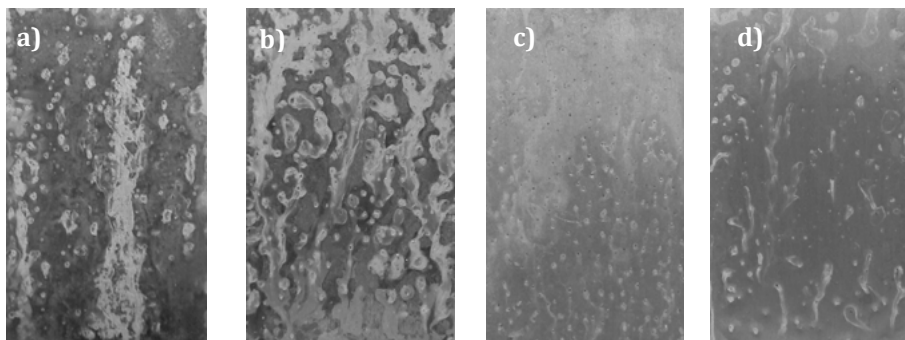


FIGURA 11. Evaluación macroscópica en cámara de niebla salina

a) Aluminio AA2024-T3

b) Sol-gel híbrido Glymo-Teos 1:1, c) Glymo-Teos 1:1 + 1 % bohemita y

d) Glymo-Teos 1:1 + 1 % de lodos rojos

En dicha figura se aprecia que las muestras que presentan un mejor aspecto superficial tras la exposición a la niebla salina son las que poseen partículas de bohemita y lodos rojos, poniendo de manifiesto el efecto beneficioso de la incorporación de estas arcillas aniónicas dentro de la matriz del sol-gel híbrido. Para encontrar los mecanismos de protección de estas arcillas, análisis adicionales a los presentados deberán realizarse para dilucidar el papel que desempeñan estas partículas dopantes dentro de la matriz de sol-gel, como el reportado en la literatura del caso de la hidrotalcita^[45].

4. CONCLUSIONES

El método sol-gel ha demostrado ser un procedimiento muy útil para la preparación de materiales y recubrimientos funcionales, de forma relativamente económica, con propiedades muy diferentes, útiles en una amplia variedad de aplicaciones: fotocatalíticas, sensores ópticos y eléctricos, células fotovoltaicas, recubrimientos autolimpiables, bactericidas, antirreflejantes, resistentes a la corrosión y oxidación, y un largo etcétera. La adecuada selección de los precursores, el cuidadoso control de los parámetros de la síntesis (pH, agua, velocidad de la hidrólisis, entrecruzamiento, etc.) y la selección adecuada del método de deposición, han permitido desarrollar recubrimientos con propiedades prácticamente diseñadas a la medida.

Aunque la ruta sol-gel es un proceso relativamente maduro que permite el desarrollo de materiales y recubrimientos, todavía tiene mucho que ofrecer. El estudio de la bibliografía especializada en este campo de investigación y su evolución a lo largo de los años permite constatar que es la disponibilidad de una gran variedad de compuestos diferentes y las enormes posibilidades de combinación entre ellos lo que proporciona a este método una enorme versatilidad para desarrollar recubrimientos con propiedades concretas, diseñadas de forma específica, para una aplicación determinada.

Con los resultados mostrados en la caracterización de recubrimientos sol-gel se evidencia el efecto benéfico en las propiedades protectoras de la placa de aluminio AA 2024-T3 al incorporar nanopartículas en la matriz híbrida. La mejora de la resistencia a la corrosión se ve confirmada tanto en ensayos de niebla salina, como en los resultados obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica. La adición de partículas arcillosas como hidrotalcita, bohemita o derivados como lodos rojos, parecen proveer una mejora en medio salino a la captación local de los iones cloruros en medio ácido.

Los estudios actuales de sol-gel centran sus recursos en caracterizaciones rigurosas con el objetivo de entender los mecanismos de protección frente a la corrosión. Por una parte, se tiene el estudio y desarrollo de los recubrimientos sol-gel y por otra, la interacción de estos recubrimientos en presencia de partículas que fortalezcan la matriz reticulada. En el desarrollo de este capítulo, se han presentado resultados de algunas de las investigaciones más de una de las múltiples vertientes que ha tomado la investigación en los recubrimientos sol-gel. La literatura más actual es muy extensa y diversa en las propuestas nano-tecnológicas de protección frente a la corrosión, de manera que todavía los recubrimientos sol-gel constituyen una alternativa prometedora en el desarrollo de recubrimientos limpios que permitan la eliminación de aditivos o radicales tóxicos en sus formulaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and applications.* Edited by Sumio Sakka.(2005) Kluwer Academic Publishers.
- [2] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P.R.Schunck, G.C. Frye, C. S. Ashley, *Journal of Non-crystalline solids* 147&148 (1992) 424-436.
- [3] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (1990). Academic Press, San Diego.
- [4] G. Schottner, *Chem. Mater.* 2001 (13) 3422-3435.
- [5] http://www.physics.ubc.ca/ssp/ssp_research.htm
- [6] Hiroyuki Tomonaga, Takeshi Morimoto, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 681–685, 2000.
- [7] Jae Young Bae, Ji-In Jung, and Byeong-Soo Bae *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 8, Aug 2004.
- [8] D. Levy, L. Esquivias: “Sol-Gel Proccesing of optical and electrooptical materials” *Advanced Materials*, 1995, 7, 120.
- [9] M. Gugliemi. “Sol-gel coatings on metal”. *Journal Sol-gel Science and Technology* 8, (1997) 443-449.
- [10] Haibin Li, Kaiming Liang, Lefu Mei, Shouren Gu, Shuangxi Wang. “Oxidation protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings”. *Materials Letters* 51 (2001)320–324.
- [11] Ming Zhu, Meishuan Li, Yali Li , Yanchun Zhou. “Influence of sol-gel derived Al₂O₃ film on the oxidation behavior of a Ti₃Al based alloy”. *Materials Science and Engineering A* 415 (2006) 177-183.
- [12] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, E. T. Knobbe. “Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials”- a review. *Progress in Organics Coatings* 41 (2001) 233-238.
- [13] M. Atik, J. Zazycki, *Journal Material Science*, 27 (1994) 1301.
- [14] T.P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, s.Seraji, Y.Wu, M.J. Forbess, C.Nguyen, G. Z. Cao. “Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection”, *Journal of Non-Crystalline solids* 290 (2001) 153-162.

- [15] T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen, G. Z. Cao. "Organic-inorganic sol-gel coatings for corrosion protection of stainless steel". *Journal of Materials Science Letters* 21, 2002, 251-255.
- [16] A. Durán. "Recubrimientos vitreos producidos por sol-gel". *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Cap.21. Edit. A. J. Vazquez, J. J. de Damborenea. Textos Universitarios CSIC.2000, ISBN:84-00-07920-5.
- [17] J. Gallardo, A. Durán, I. García, J. P. Celis, M. A. Arenas, A. Conde. "Effect of sintering temperature on the corrosion and war behaviour of protective SiO₂-based sol-gel coatings". *Journal Sol-gel Science and Technology*, 27 175-183 (2003).
- [18] A. Conde and J. de Damborenea, A. Durán, M. Menning. "Protective Properties of a Sol-Gel Coating on Zinc Coated Steel". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 37, 79-85, 2006.
- [19] Y. Castro, A. Durán, J. J. de Damborenea, A. Conde. "Electrochemical behaviour of silica basic hybrid coatings deposited on stainless steel by dipping and EPD". *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6008-6017.
- [20] A. C. Lopez, Gallardo, J. A. Duran. "Synthesis and structure of hybrid sol-gel ZrO₂-SiO₂ coatings", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40, 6, (2001) 431-436.
- [21] A. Durán, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde y J.J. de Damborenea, *International Materials Review*, 52 (2007) 3 175-192.
- [22] A. Conde, A. Durán, J.J. de Damborenea. "Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys". *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 288-296.
- [23] A. Conde, A. Durán, J. de Damborenea. "Protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos sol-gel". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41 [3] 319-323 (2002).
- [24] S. H. Messadeq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. C. Guastaldi and, Y. Messaddeq. *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 164.
- [25] H. Schmidt, s. Langenfeld, R. Nab, "A new corrosion protection coatings system for pressure-cast aluminium automotive

- parts". *Materials and Design* 18, 4/6, (1997) 309-313.
- [26] Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C. J. Chu, J. H. Osborne. "Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminium alloy substrates". *Progress in Organic coatings* 41 (2001) 226-232.
- [27] J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagon, B. Calson, D. Bernard, M. S. Donley. "Testing and evaluation of non-chromated coating system for aerospace applications". *Progress in organic coatings* 41 (2001) 217-225.
- [28] N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. Khobaib, M. S. Donley. "Nanostructured coatings approach for corrosion protection". *Progress inorganic coatings* 47 (2003) 416-423.
- [29] J. P. Lorimer, T. J. Mason. *Chem. Soc. Rev.* 16, 239 (1987).
- [30] N. De la Rosa-Fox, M. Piñeiro, L. Esquivas. "Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels". *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites* Vol. 1, edited by Hari Singh Nalwa. Japan, 2003.
- [31] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski, *Corr. Sci.* 39, 3 (1997) 495.
- [32] V. Guillaumin, G. Mankowski, 41 (1999) 421.
- [33] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 3084.
- [34] A. C. López, J. Gallardo, A. Durán. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 40, (2001) 429.
- [35] T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramírez, *Microporous and Mesoporous Mat*, 20 (1998) 293.
- [36] P. C. Rivas, M. C. Caracoche, A. E. Pasquevich, J. A. Martínez, A. M. Rodríguez, A. R. L. García, S. R. Mintzer, *J. Amer. Ceram. Soc.* 79, 4 (1996) 831.
- [37] M. C. Caracoche, P. C. Rivas, M. M. Cervera, R. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctus, M. E. Escobar, *J. Amer. Ceram. Soc.* 2, 83 (2000) 377.
- [38] Bokhimi, X., Morales, A., Novaro, O., Portilla, M., López, T., Tzompantzi, F., Gomez, R., *J. Sol State Chem.* 135, (1998) 28.
- [39] J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García-Ruiz, X. Bokhimi, *Cat. Today* 68 (2001) 21.

- [40] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold. D.S. Donley. *Surf. Coat Technol.*, 140 (2001) 24.
- [41] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [42] J-M. Oh, S-H. Hwang, J-H Choy. *Solid State Ionics* 151 (2002) 285.
- [43] JM. Yeh, HY Huang, CL. Chen, WF. Su, YH. Yu. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2753.
- [44] A. Collazo, A. Covelo, M. Izquierdo, X. R. Nóvoa, C. Pérez. *Prog. Org. Coat.* 63 (2008)291.
- [45] D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X. R. Nóvoa, C. Perez. *Prog. Org. Coat.* In Press (2009).
- [46] D. A. González. Proyecto fin de carrera 2008. E. T. S. E. I. Universidad de Vigo, Spain.
- [47] D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X.R. Nóvoa, C. Pérez,. *Mat. Sci. For.* 636-637 (2010) 1004.

CAPÍTULO 10

TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MEDIANTE ENERGÍA SOLAR CONCENTRADA

Dr. Armando Rojas Morín, Dr. Omar Álvarez Brito, Dr. Arturo Barba
Pingarrón, Facultad de Ingeniería, UNAM
Dra. Gloria Rodríguez, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales,
Universidad de Castilla la Mancha, Ciudad Real, España

SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO

En nuestros días, muchas de las actividades productivas son causantes de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Como muestra de esto, tan solo en México, la industria de la manufactura y de la construcción representa el tercer lugar en emisiones de GEI después de los sectores de transporte y generación eléctrica, cuyas principales fuentes de energía han sido el gas natural, el coque y el combustóleo. Dichos combustibles fósiles son los responsables del cambio climático actual.

Por otro lado, en sectores como el doméstico resulta casi inimaginable la cantidad de energía que se utiliza para poner en marcha los aparatos tan comunes de la vida moderna como un televisor, una lámpara, o un termostato por mencionar algunos. Por otra parte es un hecho indiscutible que la energía hace posible la mayoría de nuestras actividades, desde la agricultura a la producción

en la industria, el propio funcionamiento de los transportes o habilitar comunicaciones y casi cualquier otro servicio que se pueda pensar. Todas estas necesidades, en gran medida, obtienen el suministro de energía de las plantas de carbón, gas natural y de combustibles fósiles.

Debido al crecimiento de las economías y el auge de todas las actividades, el consumo de estos combustibles se ha incrementado vertiginosamente en los últimos años, y con ello la producción de los GEI^[1].

El calentamiento global trae consigo diversos efectos nocivos. Se pueden plantear, por ejemplo, la destrucción del hábitat de las especies y las modificaciones climáticas en las regiones, con lo que se altera el equilibrio de los ecosistemas o las actividades agrícolas por citar algunos casos, afectando por consiguiente la salud humana^[2].

Pensando en estos problemas, se ha hecho énfasis en la investigación para el desarrollo de las tecnologías de aprovechamiento de fuentes renovables procurando particularmente aquellas que sean limpias y evitar con esto, la producción de los gases de efecto invernadero. Es por esto que a dichas tecnologías se les denomina inclusive “tecnologías limpias”.

FUENTES RENOVABLES

Las fuentes de energía renovable son las que se obtienen de fuentes naturales virtualmente inagotables, unas por la inmensa cantidad de energía que contienen, y otras porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Algunas de estas fuentes de energía renovable se consideran además fuentes de energía limpia; ya que no constituyen una fuente de contaminación al medio, ni de emisión de GEI.

En la década de años setenta, las energías renovables se consideraron una alternativa importante para sustituir a las energías tradicionales de combustibles fósiles, tanto por su disponibilidad presente y futura (a diferencia de los combustibles fósiles que precisan miles de años para su formación), así como

por su menor impacto ambiental. Sin embargo, para que las fuentes de energía renovable sustituyan a las actuales fuentes de energía convencionales, deberán proporcionar el mismo nivel de confiabilidad permitiendo disponer de energía en el momento que las diferentes necesidades los requieran.

Un caso muy relevante de las energías renovables es la energía solar y actualmente ha tomado una gran importancia para su aprovechamiento. Para ello, existen diversas tecnologías las cuales pueden ser una opción viable para el suministro de energía térmica, contribuyendo así con el desarrollo productivo de un país, y disminuyendo de igual forma en la producción de GEI que propician el calentamiento global del planeta. Es por esto que es urgente utilizar menos energía suministrada por medio de combustibles fósiles y dirigir así los esfuerzos hacia la búsqueda de las alternativas que brindan las fuentes renovables.

TECNOLOGÍAS SOLARES

Existen diversas tecnologías que permiten el aprovechamiento de la energía solar, las cuales pueden clasificarse en dos grandes grupos. El primer grupo corresponde a las tecnologías fotovoltaicas, los cuales convierten directamente cierta parte de la luz solar en electricidad, estos sistemas se componen de celdas que son fabricadas principalmente de silicio, el cual es el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre. El silicio “contaminado”, comúnmente llamado “dopado”, adquiere ciertas propiedades únicas cuando está en presencia de la luz solar. De esta forma, los electrones que se encuentran en los materiales que constituyen las celdas son excitados por la luz solar y se mueven a través del silicio. A esto se le conoce como “efecto fotovoltaico”, por medio del cual se obtiene finalmente la manifestación de una corriente eléctrica.

Por otro lado, las tecnologías que permiten el aprovechamiento de la energía solar mediante las aplicaciones térmicas se denominan tecnologías fototérmicas. Básicamente estas tecnologías pueden ser agrupadas en dos categorías:

Colectores solares

Estos dispositivos “captan” la energía solar global en una caja denominada colector solar, en el cual están contenidos los tubos absorbedores (recubiertos de una superficie selectiva), que transfieren la energía térmica a algún fluido de trabajo, que normalmente puede ser agua o en latitudes mayores, con algún fluido que no permita la congelación en climas extremos, evitando de esta forma la ruptura del absorbedor. Por medio de un recipiente aislado térmicamente (termotanque) se puede almacenar el agua caliente para aprovecharla en aplicaciones de baja temperatura, normalmente a temperaturas menores a 70 °C. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son para obtener agua caliente para uso doméstico, albercas, pasteurización de alimentos, limpieza sanitaria en hoteles y hospitales entre otras.

Concentradores solares

Para lograr temperaturas mayores a las proporcionadas por los colectores solares, se requieren las tecnologías fototérmicas denominadas “concentradores solares”. Dichas tecnologías concentran la radiación solar directa en un área pequeña, con factores de concentración mayores a 10X e inclusive mayores a 1000X, lo cual dependerá de la configuración de cada tecnología. A dicho factor de concentración se le denomina “relación de concentración”, la cual es función de la relación de áreas del concentrador solar y del área del receptor. De esta forma es posible alcanzar temperaturas muy elevadas, que en algunos casos pueden ser mayores a 2000 °C. Existen diversos tipos de concentradores solares, pero en general cada tecnología contiene las siguientes partes fundamentales: concentrador solar con superficie reflejante, receptor solar, estructura de soporte y mecanismo de seguimiento, cuyo funcionamiento dependerá del tipo de concentrador solar que manipule (figura 1).

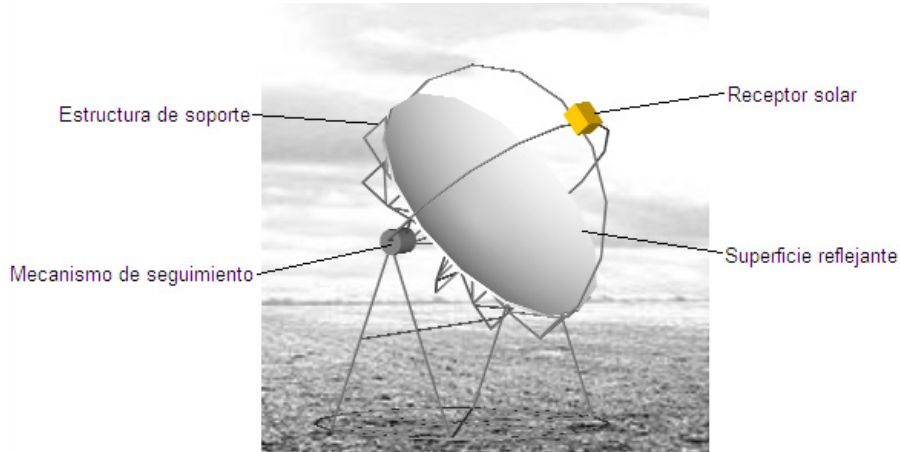


FIGURA 1. Partes de un concentrador solar

Funcionamiento del concentrador solar

La radiación solar directa debe incidir en forma perpendicular sobre la superficie reflejante, la cual presenta una geometría definida, que se tratará posteriormente. Los rayos solares incidentes a esta superficie son reflejados con el propósito de ser concentrados en una zona denominada “zona focal”. En dicha zona se coloca el receptor solar (el cual depende de la geometría del concentrador solar), que se calienta y por consiguiente transmite la energía térmica a algún material (sólido, líquido o gaseoso) contenido dentro de él mismo.

La estructura de soporte tiene la finalidad de mantener la integridad estructural de la superficie reflejante evitando que esta se deforme. También albergará el mecanismo de seguimiento solar (reductores y dispositivos motrices) y al receptor solar.

El mecanismo de seguimiento solar tiene el objetivo de manipular al dispositivo para mantener en todo momento la posición perpendicular de la superficie reflejante con respecto a la incidencia los rayos solares, con lo que permite el óptimo funcionamiento del sistema.

Los concentradores solares se han desarrollado de diferentes tipos, sin embargo debido al éxito de su funcionamiento los que se encuentran actualmente en desarrollo con miras a la aplicación comercial son:

- a) Cilíndrico parabólico o enfoque en línea
- b) Torre central
- c) Disco parabólico o foco puntual
- d) Horno solar

Ventajas y desventajas de los concentradores solares

Algunas de las ventajas importantes que se pueden obtener con el uso de los concentradores solares residen en las características que se enuncian a continuación:

- * Mayor eficiencia de conversión en el aprovechamiento de la energía solar en comparación con un colector solar.
- * Aplicaciones de alta potencia que se logran mediante la obtención de altas temperaturas.
- * Reducción en las pérdidas de calor al ambiente producto a las áreas reducidas que poseen los receptores solares.
- * Se considera una fuente de energía limpia y por tanto libre de emisiones de gases de efecto invernadero.

Sin embargo, como es el caso de algunas fuentes renovables de energía, las desventajas que se presentan en los concentradores solares radican en:

- * El alto costo inicial de la superficie reflejante y de los mecanismos de seguimiento.
- * Solo operan con la componente directa de la radiación solar, por lo que su funcionamiento se ve altamente afectado en los periodos de obstrucción de la luz solar (grandes nublados), se utilizan entonces en lugares de mínima nubosidad.
- * En ciertos casos, se requieren grandes extensiones de terreno para su instalación.

Además, debido a los altos flujos radiativos que inciden en el receptor, se presentan diferentes fenómenos que los diseños deben superar, ya que representan problemas para la operación de los sistemas:

- * Cambios bruscos de temperatura en la puesta en marcha, operación y término de la operación.
- * Alta presión de circulación del fluido de trabajo.
- * Degradación de los materiales del receptor por corrosión.
- * Grandes esfuerzos térmicos en el receptor, lo que produce por consiguiente una falla por fatiga térmica.

Concentrador solar cilíndrico parabólico o enfoque en línea

Los concentradores solares cilíndrico parabólico o de enfoque en línea tienen como principal característica una superficie reflejante, la cual presenta una forma de un perfil parabólico, es por eso que son conocidos también como concentradores de canal parabólico (figura 2).

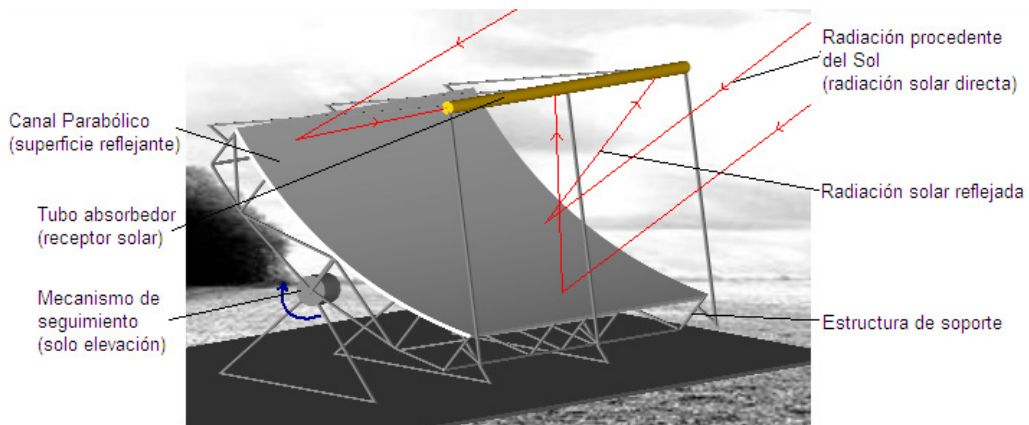


FIGURA 2. Concentrador solar tipo cilíndrico parabólico

En este tipo de concentradores, la radiación solar incidente es reflejada por la superficie reflectora para concentrarla a lo largo de una línea focal (enfoque en línea). En esta línea se coloca el receptor solar apto para recibir la radiación solar concentrada por este tipo de dispositivo: un tubo absorbedor metálico

en cuyo interior circula un fluido térmico. El fluido térmico es utilizado para posteriormente calentar agua y producir vapor o bien en otros sistemas de este tipo se genera directamente vapor a alta presión y temperatura.

El absorbedor posee una envolvente, la cual consiste en un tubo de borosilicato a la que se le extrae el aire con la finalidad de reducir al máximo las pérdidas de calor al ambiente. Si el tubo-receptor solar fuese expuesto al aire circundante ambiental existirían entonces altas pérdidas convectivas, que afectarían el desempeño global del sistema reduciendo su eficiencia.

Con este sistema se pueden alcanzar temperaturas cercanas a 400 °C, con relaciones de concentración de 25X. El movimiento de seguimiento al Sol se realiza por medio de un movimiento de rotación axial de las superficies reflejantes (tabla 1). Por lo general este sistema se ha utilizado para la generación de energía eléctrica y actualmente se está utilizando para la producción de calor de proceso industrial^[3].

TABLA 1. Características del concentrador solar tipo canal parabólico

Temperatura	Relación de concentración	Superficies reflejantes	Mecanismo de seguimiento
~ 400°C	25	Canal parabólico	Únicamente elevación

La Plataforma Solar de Almería tiene la instalación más grande de la tecnología de canal parabólico a nivel experimental, denominada DISS. En dicha instalación, se están llevando a cabo diversas investigaciones para la generación de energía eléctrica, utilizando para ello la conversión directa de vapor. De esta forma se lograría un ahorro significativo en el costo de inversión de una planta termosolar, ya que evitaría el uso de algún fluido térmico para realizar la transferencia de calor y los problemas que esto conlleva (figura 3).

Las características más importantes de esta instalación son: producción de vapor sobrecalentado a 100 bares y 400 °C, para ello el agua circula por una longitud de 665 m de tubo absorbedor, y los concentradores de canal parabólico presentan una superficie de 3838 m²^[4].

FIGURA 3. Instalación DISS en la Plataforma Solar de Almería, España



En la actualidad existen poco más de 350 MWe instalados en los Estados Unidos, con 9 plantas desde 14 MWe y hasta 80 MWe. Estas plantas tienen conexión a la red eléctrica y tienen un sistema de respaldo con gas natural, de ahí que reciban el nombre de híbridas. Con el apoyo del Banco Mundial, se continúa con el planteamiento de proyectos a través del Global Environmental Facility, donde se podrán realizar cuatro proyectos que tendrán ubicación en México, Egipto, India y Marruecos^[5].

Concentrador solar de torre central

Los sistemas de torre central se distinguen por estar constituidos de helióstatos autónomos (siguen al Sol en forma individual por medio de dos movimientos espaciales), los cuales reflejan la radiación solar directa y la concentran en la parte superior de una torre (como su nombre lo indica), la cual puede llegar a tener alrededor de 100 metros de altura, y en dicha altura se coloca el receptor solar, por el que internamente circula algún fluido térmico con el que se transfiere la energía térmica (figura 4).

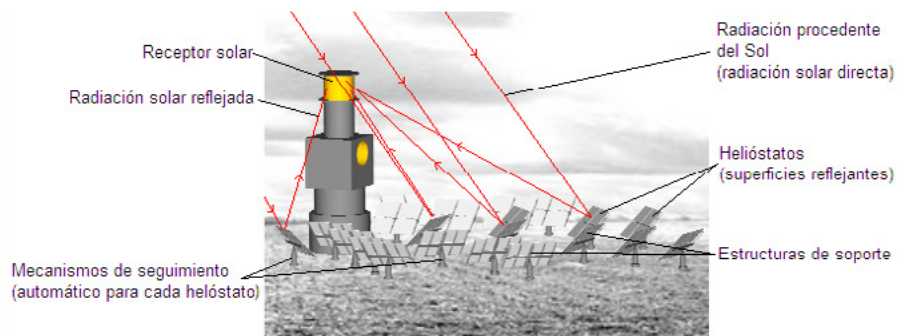


FIGURA 4. Concentrador solar de torre central

El rango de temperatura que se puede obtener con dicho sistema varía desde los 450 °C y hasta temperaturas aproximadas a los 1100 °C, con una relación de concentración cercana a 1000X^[6]. Su utilización es para la generación de energía eléctrica principalmente, pero actualmente se ha usado para realizar diversas pruebas experimentales en materiales.

Evolución del desarrollo de sistemas de torre central

A principios de la década de los años 80, se realizaron diversos proyectos y propuestas para sistemas de torre central, los cuales han utilizado sodio líquido, vapor de agua y sales fundidas como fluido de trabajo. En la tabla 2 se presentan las características más importantes de los sistemas de torre central, realizados a nivel mundial. A continuación se describen algunos de los proyectos realizados empleando tecnología de torre central.

TABLA 2. Sistemas de torre central realizados a nivel mundial

Planta	Lugar	Potencia [MW _t]	Fluido de trabajo
Themis	Francia	2.5	Sales fundidas
SSPS-CRS	España	0.5	Diversos fluidos
CESA-I	España	7	Diversos fluidos
Solar One	EE.UU.	10	Vapor de agua
Solar Two	EE.UU.	10	Sales fundidas

Proyecto SSPS-CRS

El proyecto CRS fue instalado en la Plataforma Solar de Almería en España en el año de 1981 (figura 5). Consiste en un sistema de torre central, el cual tiene dos campos de helióstatos, el primero compuesto por 91, con una superficie individual de 39.3 m², el segundo campo tiene 20 helióstatos con una superficie de 52 m² y 65 m² (los cuales funcionan como apoyo extra) y

con una reflectancia promedio de 90%. A un valor de irradiancia de 900 W/m^2 , el sistema es capaz de suministrar una potencia térmica total de 2.7 MW_t , con un flujo pico de 2.5 MW/m^2 en la zona focal del receptor solar. Al inicio del proyecto se utilizó sodio como fluido de trabajo, probando de esta forma dos receptores con sodio líquido, el primero de ellos de tipo de cavidad y el otro de tipo externo. Actualmente dicha instalación se está utilizando para producir hidrógeno con alta concentración solar^[7].

FIGURA 5. Torre central del sistema CRS, en la PSA, Almería, España



CESA-I

El proyecto CESA-I se inauguró en el año de 1983 y desde su inicio se ha utilizado para demostrar la viabilidad técnica de las plantas solares con tecnología de torre central, consiguiendo de esta forma la evolución de esta tecnología para la generación de energía eléctrica (figura 6). Actualmente, dicha instalación se ha utilizado en diversas aplicaciones diferentes a la generación de energía eléctrica, como son: pruebas para nuevos desarrollos en los heliostatos, receptores solares novedosos, almacenamiento térmico, funcionamiento de una turbina de gas por medio de energía solar concentrada, sistemas de control e instrumentación para la medición de altos flujos de radiación solar concentrada, procesos químicos a alta temperatura, tratamiento superficial de materiales o experimentos astrofísicos entre otras.



FIGURA 6. Vista frontal de la instalación CESA-I, Plataforma Solar de Almería, España

Las características importantes de dicha instalación son: altura de 80 m, campo de 300 heliostatos con una superficie de 39.6 m^2 cada uno, reflectancia promedio de la superficie reflejante de 90%, y a un valor de radiación solar directa de 950 W/m^2 , con lo que se ha proporcionado una potencia pico de 7 MW_p , y un flujo pico de 3.3 MW/m^2 , sobre la zona focal^[8].

Proyecto Solar Two

Durante la fase de evaluación de la planta Solar One, se encontraron diversos problemas técnicos relacionados con el diseño del receptor solar, la construcción y la puesta en operación de la planta. Con base en esta experiencia se realizaron mejoras muy significativas en el proyecto Solar Two^[9]. Para esta planta con tecnología de torre central se utilizó un receptor tubular cuyo fluido de trabajo fueron sales fundidas (mezcla de nitrato sódico y nitrato potásico). En el receptor solar se podían suministrar 42 MW_p , a un flujo solar incidente 430 kW/m^2 . La aplicación fundamental de esta instalación fue para la producción de energía eléctrica, entregando así 10 MW_e (figura 7).

Una característica importante de esta instalación fue que la planta solar tenía la capacidad de producir energía eléctrica aún con nublados de larga duración, y después de la puesta del Sol. De esta forma se demostró el gran potencial de las tecnologías que utilizan sales fundidas como fluido de trabajo, para la producción de electricidad de manera independiente de la radiación solar incidente y que actualmente está tomando un importante interés.

FIGURA 7. Planta Solar Two. Vista aérea de la planta en operación



Planta de torre central a escala comercial PS10

Actualmente existe a nivel comercial una instalación de torre central para la generación de energía eléctrica. Esta planta llamada "PS10" se encuentra situada en la región de Sanlúcar la Mayor, en la provincia de Sevilla en España y ha estado en funcionamiento desde 2007. La planta ocupa un terreno de 75 Ha, en el cual están situados 624 helióstatos, con una superficie individual de 120 m^2 . En la parte superior de la torre se ha instalado un receptor solar de cavidad, en el cual a una eficiencia térmica de 92%, suministra 55 MW_t , produciendo vapor saturado a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y 40 bares de presión, el cual al pasar por una turbina de vapor (acoplada a un generador eléctrico) produce 11 MW_e ^[10].

Concentrador solar de disco parabólico

La característica que distingue a las tecnologías de concentración solar de disco parabólico es que la superficie reflectante presenta una forma de paraboloide de revolución (figura 8). Estos sistemas pueden realizar el seguimiento solar por medio de dos movimientos espaciales (movimiento acimutal) o por un solo movimiento (movimiento polar, solo elevación). Por medio de esta tecnología se obtiene la mayor relación de concentración, en comparación con cualquier otro sistema de concentración solar, alcanzando valores de hasta $16000X$, por lo que existen sistemas con registro de temperaturas mayores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en la zona focal^[11].

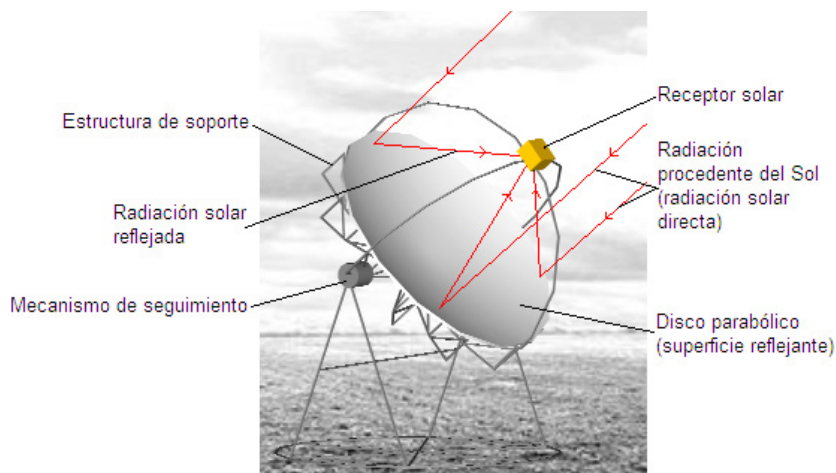


FIGURA 8. Concentrador solar tipo disco parabólico

Los sistemas de concentración solar de disco parabólico acoplados con motores Stirling se utilizan para la producción de energía eléctrica. Estos son los que presentan las mayores eficiencias de conversión de energía solar-térmica-eléctrica, en comparación con los sistemas de torre central y de canal parabólico, debido a que sus eficiencias pueden ser mayores a 30%. Esto se debe a la mayor relación de concentración que se puede obtener con este tipo de sistemas, alcanzando altas temperaturas en la zona focal. Dichos sistemas se utilizan principalmente en la producción de energía eléctrica en el rango de 10 kW hasta algunos MW (instalando para este fin un campo de concentradores). Los sistemas de producción eléctrica que emplean concentradores solares de tipo disco parabólico, son aplicados en regiones remotas cuyas necesidades corresponden a instalaciones de desalación de agua, bombeo de agua, o suministro de energía eléctrica en comunidades rurales.

Concentradores solares de disco parabólico con membrana tensionada

En los últimos años, se han desarrollado diversas tecnologías para los concentradores solares de disco parabólico. A principios de 1980 se construyeron tres sistemas de disco parabólico de 17 m de diámetro, con una capacidad de

50 kWt, acoplados con un motor Stirling, desarrollados por la empresa alemana Schlaich, Bergermann and Partner (SBP). Estos sistemas se diseñaron y se construyeron bajo la tecnología conocida como “membrana tensionada”, de los cuales se instaló una unidad en Lampoldshausen, Alemania y dos más en Riyadh, Arabia Saudita (figura 9).



FIGURA 9. Concentrador solar de disco parabólico de membrana tensionada de 17 m de diámetro

De esta experiencia y de otros sistemas desarrollados por EUA^[12], se contemplaron tres objetivos principales para el desarrollo futuro de estas tecnologías:

- ❖ Construcción de la superficie parabólica a partir de una sola membrana metálica.
- ❖ Simplificación del mecanismo de seguimiento.
- ❖ Utilización de un motor Stirling de alta eficiencia.

Más tarde surgió una nueva generación de prototipo el cual se instaló en la Universidad de Stuttgart^[13]. Este concentrador está compuesto por dos membranas tensionadas metálicas de una sola pieza cada una, con un diámetro exterior de 7.5 m. El material de estas membranas es de lámina de acero inoxidable de 0.23 mm de espesor, sujetas por un tambor metálico de 1.2 m de altura.

La operación del sistema se comenzó a mediados de 1989, mostrando de esta forma un sistema libre de problemas en cuanto al concentrador y al mecanismo de seguimiento. Sin embargo, se presentaron dificultades en cuanto

a los sistemas de control del motor Stirling, particularmente con respecto a los cambios rápidos de temperatura en el estado transitorio, en el proceso de arranque o durante breves periodos de nubosidad. Esto se debió a la alta concentración en la zona focal y a la baja inercia térmica del receptor solar, ocasionando que las temperaturas en este último tuviesen incrementos arriba de 200 °C por segundo. De la experiencia proporcionada de las pruebas experimentales, se determinaron potencias de salida en el motor Stirling de hasta 7.7 kW, trabajando bajo una radiación solar de 950 W/m².

Distal I

El desarrollo de la membrana tensionada de una sola pieza presentó diversas ventajas en cuanto al costo de fabricación, además de que el mecanismo de seguimiento utilizado para este sistema (polar) se desempeñó satisfactoriamente durante las pruebas realizadas. Esto condujo a que en 1990 y 1991 se construyeran e instalaran tres sistemas de este tipo en la Plataforma Solar de Almería, en España, bajo la participación de Alemania y España. Con estos proyectos se investigaron y determinaron eficiencias de los sistemas, viabilidad y costos de operación y mantenimiento a través de los años. A este proyecto se le denominó Distal I.

El Distal I está construido por dos membranas tensionadas de una sola pieza, de lámina de acero inoxidable con espesor de 0.23 mm, las cuales están soldadas y selladas a un tambor metálico de 1.2 m de altura. El diámetro exterior de dichas membranas es de 7.5 m y a una de las cuales se le ha adherido en su superficie exterior espejos de vidrio de 0.9 mm de espesor. Al mantenerse constantemente una presión de vacío de 35 mbar en el interior del tambor, se obtiene la forma parabólica del concentrador. El sistema tiene una distancia focal de 4.5 m y un plano focal de 12 cm de diámetro, el cual obtiene un factor de concentración de hasta 12000X. La energía térmica que este sistema puede suministrar al motor Stirling SOLO V160 es de de 40 kW_t. Dicho motor es capaz de generar hasta 9 kW_e, y una gran ventaja que presenta este sistema es que, a partir de una radiación solar directa cercana a los 300 W/m², se podía generar energía eléctrica^[14]. El sistema cuenta con mecanismo

de seguimiento de movimiento polar que opera de manera manual o automática. Para este caso, un primer motor permite la rotación de $15^\circ/\text{h}$ en este eje, y por medio de un segundo motor se puede lograr el ajuste del ángulo de declinación que de $\pm 23.5^\circ$ (figura 10).



FIGURA 10. Concentrador solar Distal I en la Plataforma Solar de Almería, España

De las pruebas realizadas a este sistema, se ha encontrado que al trabajar bajo una radiación solar directa de 850 W/m^2 y con un valor de reflectancia del 94% de la superficie reflejante, la eficiencia global ha sido de 19.5% (tomando eficiencias individuales del concentrador, receptor, motor Stirling, generador y transmisión mecánica). El tiempo en el cual el proyecto Distal I se mantuvo en operación fue de 30,000 horas^[15,16] y al final de la vida del proyecto, se realizaron algunas pruebas experimentales. Para ello se realizaron cambios en el fluido de trabajo, se utilizó hidrógeno en lugar de helio para hacer funcionar el motor Stirling. En este caso, el hidrógeno mostró que se podía incrementar en un 25% la energía mecánica a la salida del motor, debido a las mejores propiedades termodinámicas del hidrógeno; sin embargo, por razones de seguridad no se continuó con este concepto.

Distal II

Más tarde, en 1996 se instalaron tres unidades más en la PSA, conocidas como Distal II. Aunque este concepto utiliza la misma tecnología de membrana tensionada de una sola pieza del Distal I, se presentan algunas diferencias

significativas. El diámetro del concentrador es de 8.5 m, en tanto que la distancia focal es de 4.1m y el factor de concentración pico es de 16000X. La energía térmica aportada al motor Stirling SOLO V161 es de 50 kW_t, el cual proporciona una potencia eléctrica de 10 kWe. El control del movimiento de los dispositivos del proyecto Distal II para el seguimiento solar (de tipo acimutal), lo lleva a cabo una computadora la cual calcula la posición del Sol, enviando así los datos para el manejo de dos servo motores (figura 11).



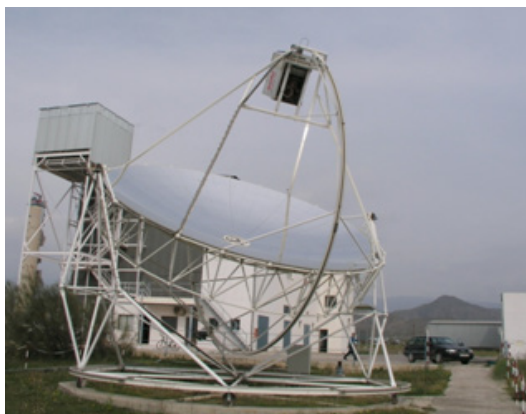
FIGURA 11. Concentrador solar Distal II en la Plataforma Solar de Almería, España

Eurodish

El proyecto Eurodish (figura 12) tiene como meta principal reducir los costos del sistema en comparación con los proyectos Distal I y Distal II. La tecnología empleada en el desarrollo del Eurodish es radicalmente diferente pues emplea materiales más ligeros y suprime el concepto de membrana tensionada, eliminando la soldadura especializada en las membranas y las herramientas especializadas requeridas para la instalación del sistema, disminuyendo, en consecuencia, los costos de fabricación. El concentrador que se construyó para el Eurodish está compuesto por una concha de resina la cual está reforzada por medio de finas capas de lámina asociadas con espuma de poliuretano. La concha tiene un espesor de 22 mm y su montura está sostenida por medio de un anillo de soporte, con lo cual se ha disminuido el peso del concentrador en un 47%, en comparación con la tecnología de membrana tensionada. El mecanismo de seguimiento es esencialmente el mismo que para el Distal II, pero se ha reducido en forma significativa el costo de la manufactura del sistema. Dos

prototipos de este sistema se han instalado en la PSA en el periodo contemplado de diciembre de 2000 y junio de 2001 y el periodo de prueba el Eurodish ha completado más de 5000 horas de operación. Cabe destacar que el montaje de la instalación de dichos sistemas resulta más fácil, en comparación con la tecnología de membrana tensionada de los Distal I y Distal II^[17].

FIGURA12. Concentrador solar Eurodish en la Plataforma Solar de Almería, España



Mediciones de flujo radiativo realizadas a los concentradores de disco parabólico

El conocimiento de la zona focal de cualquier concentrador solar es primordial, ya que de esta forma se puede obtener la máxima eficiencia óptica del sistema al configurar la adecuada geometría requerida por el receptor solar, así como la mejor posición del mismo dentro de la zona focal. Anteriormente se han determinado los flujos radiativos de concentradores de disco parabólico de 17.5 m y 7.5 m de diámetro instalados en la Universidad de Stuttgart, también del Distal II y Eurodish, instalados ambos en la PSA.

En el año de 1989 se realizó el estudio óptico de la distribución de flujo radiativo para los concentradores de membrana tensionada de 17 m y 7.5 m, fabricados por la compañía alemana SBP. Para ello se utilizó un método de medición óptico desarrollado por el DLR en Stuttgart conocido como HERMES^[18] el cual se utilizó en la caracterización de otras plantas termosolares. De esta forma y con una radiación solar directa normalizada de 800 W/m^2 se encontraron valores máximos de flujo radiativo de 2 MW/m^2 y 9 MW/m^2 para los concentradores

de 17 m y 7.5 m, respectivamente. Dichos resultados se compararon por medio de una simulación realizada con el programa HELIOS^[19], la cual mostró una aceptable aproximación con los resultados experimentales.

Recientemente, Ulmer et al.^[20] construyeron y pusieron en operación un sistema para la caracterización óptica de los concentradores Distal II y Eurodish. Para ello utilizaron el método de medición indirecta el cual requiere una superficie plana denominada “blanco Lambertiano” y una cámara CCD. Las mediciones se basaron en el sistema PROHERMES, el cual ha sido utilizado en la PSA para realizar mediciones de concentración solar en torre central^[21].

En la posición del plano focal se encontró una distribución gaussiana del flujo radiativo, alcanzando un pico máximo de 11960 kW/m². En el plano focal del Eurodish se observó una distribución gaussiana simétrica, la cual alcanzó un pico máximo de 12730 kW/m².

Para el Distal I, se ha realizado un estudio de trazado de rayos en la zona focal por medio del programa SolTRACE^[22]. Para ello se ha variado la posición del objetivo (receptor solar) desde la distancia focal en la dirección positiva y negativa, con respecto al eje focal^[23]. En la figura 13 se puede observar la distribución simulada del flujo solar en la posición de la distancia focal (4.5 m), y para esta posición el flujo pico máximo obtenido es cercano a 5000 kW/m².

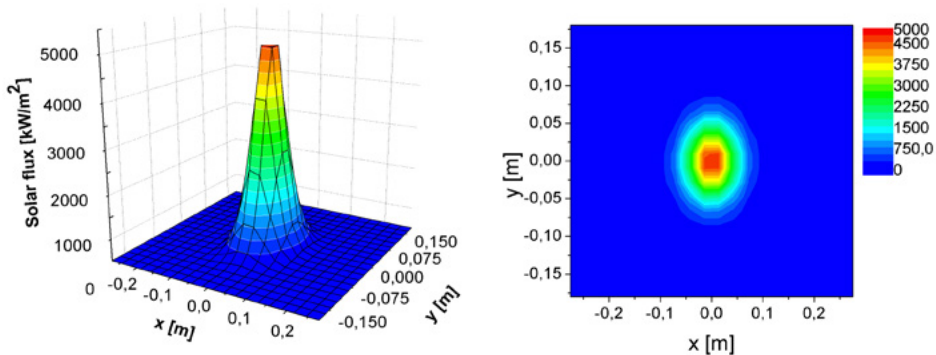


FIGURA 13. Distribución simulada del flujo solar para Distal I, posición del objetivo: 4.50 m

Horno solar

Dentro de las tecnologías de concentración solar existe otro dispositivo conocido como horno solar. Este dispositivo es, en realidad, la combinación de dos tecnologías. La primera de ellas empleada en los concentradores de tipo torre central son los heliostatos, los cuales están ubicados en la parte exterior del horno. No obstante, el papel que desempeñan los heliostatos en el horno solar no es el de concentrar la luz solar como en el caso de los concentradores de tipo torre central, sino reflejar y dirigir la insolación solar hacia un recinto que aloja la segunda de las tecnologías; espejos reflectantes dispuestos en forma parabólica, cuya función es, de hecho, concentrar la insolación solar que proviene de los heliostatos (como en el caso de un disco parabólico). Además de los dos componentes principales, en el horno solar se deberá tener una persiana, la cual está situada en una posición intermedia entre el heliostato y el concentrador primario. Esta persiana se utiliza como “atenuador” de la insolación reflejada por el heliostato que puede ingresar al concentrador primario, regulando así la cantidad de insolación solar y controlando de esta forma la temperatura que se puede alcanzar en el receptor solar. En la figura 14 se presenta un esquema de un horno solar, el cual para este caso tiene exclusivamente un heliostato, el cual redirige la insolación solar al concentrador secundario (en la figura 14 no se presenta el atenuador o persiana).

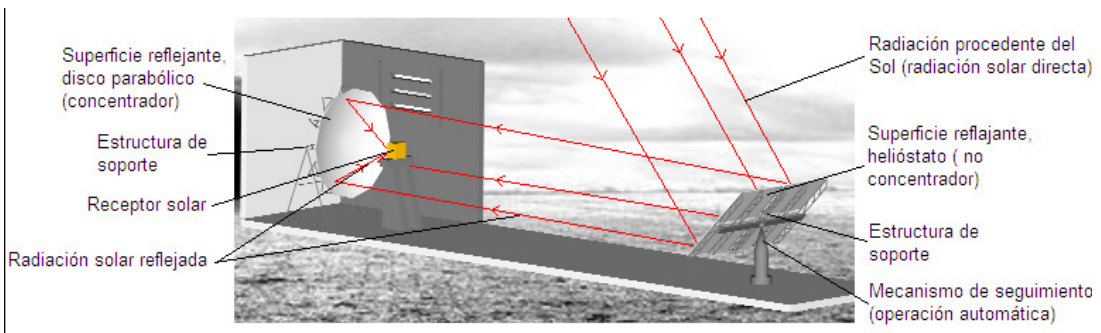


FIGURA 14. Esquema de un horno solar, compuesto por un solo heliostato

- ❖ Receptor solar: El receptor solar está dispuesto frente a la superficie parabólica reflectante y en una posición con respecto al eje focal del concentrador. En dicho receptor solar se instalará el material o dispositivo, el

cual tiene la intención de ser estudiado. Sin embargo, los hornos solares cuentan con una plataforma móvil cuya finalidad es sostener y ubicar los receptores solares en diferentes posiciones con respecto al eje focal del concentrador primario.

- ❖ Atenuador o persiana: Este elemento controla la cantidad de insolación solar que ingresa en el concentrador primario, controlando de igual forma la temperatura alcanzada en la zona del receptor solar.
- ❖ Estructura de soporte: Son necesarias dos estructuras de soporte debido a las dos etapas de superficies reflectantes. La primera es para los helióstatos que aloja también al mecanismo de seguimiento solar, y la segunda, dentro del edificio principal, brinda únicamente soporte a la superficie de concentración solar.
- ❖ Mecanismo de seguimiento solar: Es de operación automática para los hornos solares y tiene el objetivo de manipular a los helióstatos (primera etapa de superficies reflectantes), para que sea posible reflejar la radiación solar hacia la superficie reflectante de concentración solar (segunda etapa de superficies reflectantes). En el caso del concentrador primario, este permanecerá fijo en todo momento.

Ventajas de las tecnologías de horno solar

Los hornos solares presentan diversas ventajas que son de suma utilidad en las investigaciones, las cuales serán tratadas en este apartado. A continuación se citan las más importantes.

- ❖ Las altas relaciones de concentración solar que se obtienen mediante esta tecnología, permiten lograr grandes incrementos de temperatura en la superficie de algún material colocado en la zona del receptor solar. Esto beneficia a las investigaciones en materiales, puesto que tal característica brinda la oportunidad de estudiar el comportamiento de un material bajo un choque térmico.
- ❖ Debido a los altos flujos radiativos que estos sistemas pueden proporcionar, por medio de los hornos solares se obtienen temperaturas considerablemente altas (mayores a 1000 °C en un corto tiempo).

- ❖ Es un sistema de energía renovable limpio y de insumo energético gratuito.
- ❖ Debido a que los receptores solares se pueden colocar dentro del recinto del edificio principal, es posible desempeñar los trabajos de mantenimiento y colocación de los experimentos en un ambiente alejado de la insolación solar.
- ❖ Debido a las áreas focales que poseen, permiten procesar superficies mayores que las que se tratan con otros procedimientos, ya que el tamaño del concentrador primario es grande, en comparación con un concentrador solar de disco parabólico convencional.

Instalaciones de hornos solares

Fundamentalmente, los hornos solares se han empleado en proyectos de investigación en materiales que requieren ser estudiados a altas temperaturas. Actualmente se están desarrollando diversas investigaciones y aplicaciones en otros ámbitos, los cuales requieren altos flujos radiativos y altas temperaturas de igual forma. A continuación se presentan dos de las instalaciones de horno solar más importantes a nivel mundial.

Horno solar CNRS, en Odeillo, Francia

En el Pirinéas cerca del este de la aldea de Odeillo, en Francia, está situado el horno solar CNRS de investigación más grande del mundo (figura 15). Debido a las condiciones favorables que existen en dicha región y con valores de insolación solar promedio de 900 W/m^2 , el horno solar es capaz de proporcionar un flujo pico en la zona focal del concentrador primario del orden de 10 MW/m^2 . El concentrador primario está compuesto por medio de 9130 facetas (espejos individuales con reflectancia de 0.79), los cuales en total presentan una superficie proyectada de 1830 m^2 . La insolación solar es reflejada por medio de 63 helióstatos, colocados en diferentes niveles, los cuales tienen una superficie individual de 45 m^2 , con una reflectancia de 0.79 y que en total registran una superficie de 2835 m^2 ^[24].



FIGURA 15. Horno solar en Odeillo, Francia

Horno solar en la Plataforma Solar de Almería, España

Por su parte, la Plataforma Solar de Almería en España cuenta con un horno solar que consta de un helióstato de 80 m^2 de superficie reflejante, el cual presenta una reflectancia de 90% (figura 16). El concentrador primario está compuesto por 89 facetas esféricas, las que presentan una reflectancia del 92%, las cuales forman una superficie parabólica con una distancia focal de 7.45 m. A un valor de la insolación solar de 1000 W/m^2 , se puede alcanzar un flujo radiativo pico de 3 MW/m^2 y 58 kW_t . La versatilidad de esta instalación solar ha contribuido para la realización de diversos estudios científicos en materiales sometidos a altas temperaturas y altos flujos radiativos y, por otra parte, se han realizado estudios de química solar con diferentes atmósferas controladas, utilizando para ello reactores solares, los cuales se posicionan en la zona focal del concentrador solar^[25].



FIGURA 16. Horno solar en la Plataforma Solar de Almería, España

EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE CONCENTRADORES SOLARES EN PROCESAMIENTO DE MATERIALES

La necesidad actual de sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía limpia plantea un cambio de paradigma en la manufactura y producción, así como de cualquier proceso industrial. Esta necesidad de cambio se ve incentivada por los aumentos de los costos de los energéticos convencionales, provocados por la escasez y la creciente demanda de los mismos.

La conversión y creación de nuevas tecnologías que aprovechen las fuentes renovables (como la energía solar), es inminente pues estas plantean un recurso inagotable. El desarrollo de la ingeniería aplicada a tecnologías solares debe para ello enfrentar los retos que permitan superar las problemáticas al respecto.

Es indudable que el factor económico representa uno de los principales obstáculos para la implementación y el uso de las tecnologías limpias (como las tecnologías de concentración solar). Es por esto, que en los procesos de manufactura se continúan empleando las fuentes convencionales de energía (y que funcionan con combustibles fósiles), debido a que las inversiones para hacer sustituciones tecnológicas son muy altas, además del gran riesgo financiero que conllevan. Junto a esta primera limitante, existen otros factores importantes, que son propios de estas fuentes renovables, y en las que la ingeniería deberá considerar y trabajar para su desarrollo. Algunos ejemplos de esto son: altos recursos humanos calificados en el diseño y uso de las tecnologías de concentración solar, el desarrollo de nuevos materiales durables, los cuales deberán soportar los altos flujos radiativos y altas temperaturas, nuevas empresas novedosas para la fabricación de los componentes solares, entre otros. No obstante, cuando se cuenta con la infraestructura para la aplicación de los recursos de energía renovable se obtiene la enorme ventaja económica del insumo gratuito de energía, que en el caso de la energía solar puede ser provisto incluso en regiones remotas^[26].

Dado que el recurso de la radiación solar es intermitente, otra dificultad que se debe considerar es que los sistemas cuenten con “respaldos” que permitan

abastecer de energía en cuanto los fenómenos de nublados o precipitaciones (por mencionar algunos) se presenten. Esto obliga a los sistemas a contar con unidades de almacenamiento intrínsecas a ellos. Además, se debe tener en cuenta bajo el mismo efecto, que los recursos como el de la energía solar, se tienen disponibles únicamente durante el día y que la intensidad no es constante a lo largo de él.

No se debe omitir que si bien la energía solar es gratuita, los sistemas que se emplean para aprovecharla no los son, incluso las inversiones que son objeto para la construcción de las plantas termosolares, llegan a ser mayores que las de consumo de combustibles fósiles. Es por esta razón que el desarrollo de las tecnologías debe dirigirse también a disminuir sus costos de producción.

El campo de aplicación de las tecnologías denominadas fototérmicas puede tener toda la diversidad que tienen las fuentes convencionales de la actualidad. Ejemplo de ello son las aplicaciones en suministro de calor de proceso para la industria alimentaria, agrícola y forestal (secado), minería, textil, procesos químicos, papelera, etc. Junto a este aprovechamiento puede existir actualmente la aplicación directa de calor solar para los procesos convencionales de manufactura.

Aplicación en plásticos

Algunos concentradores modificados se emplean para aprovechar directamente la energía solar en la soldadura de termoplásticos. Stoynov et al.^[27], presentan la unión de probetas de termoplásticos utilizando energía solar y observaron que el aprovechamiento solar fue más favorable que los procesos convencionales en cuanto a la energía empleada y los resultados obtenidos. La investigación del uso de la energía solar concentrada aplicada a la unión de plásticos se enfoca a obtener mejores parámetros para los ensayos, a fin de obtener aun mejores resultados e incluso desarrollar una metodología de proceso que tome en cuenta las variables como tiempo de exposición, temperatura utilizada, así como la magnitud de la concentración solar empleada.

Aplicación en metalurgia

En algunas aplicaciones de metalurgia, ha resultado más conveniente utilizar la energía solar concentrada, en lugar de rayos láser de alta intensidad. Si bien, las intensidades logradas por algunos sistemas de láser son mayores en comparación con la intensidad lograda por medio de concentración solar, la eficiencia de los sistemas solares llega a ser del 70% para ciertos metales en los que los rayos láser solo obtienen 2%, debido a que estos metales absorben mejor las longitudes de onda de la luz solar^[28].

En las líneas de investigación actuales en el campo de la metalurgia se llevan cabo en la obtención recubrimientos y aleaciones superficiales sobre sustratos como acero, acero inoxidable y aluminio para los que se ha demostrado la excelente adherencia, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos a partir de la sinterización con energía solar^[29]. En este campo también se han desarrollado procesos de nitruración de materiales ferrosos con una notable reducción del tiempo de tratamiento.

En otras aplicaciones en el campo de la metalurgia, se han podido generar revestimientos de compuestos NiAl con síntesis autopropagada y procesos de soldadura a bajas y altas temperaturas, sobre aceros e incluso aleaciones de titanio que se detallan más adelante.

Aplicación en cerámicos

Los hornos solares han servido de ensayo para el estudio de reactores solares en el sinterizado de polvos cerámicos. Estos ensayos demuestran que las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas son comparables con muestras manufacturadas mediante procesos tradicionales de sinterización industrial^[30].

Una de las ventajas importantes de utilizar hornos solares en procesos de sinterizado es que se pueden alcanzar altas temperaturas (mayores que en los

procesos convencionales). De esta forma, se pueden aplicar recubrimientos cerámicos en álabes de turbinas de gas. Por tanto, existe un gran interés en ensayar dichos recubrimientos, lo que proporcionará un aumento en la resistencia mecánica y térmica que los álabes pueden soportar trabajando a altas temperaturas, y de esta forma se tendría un aumento considerable en la eficiencia térmica de la turbina.

La búsqueda de una mayor gama de aplicaciones de la energía solar concentrada, aplicada en los procesos de manufactura, ha llevado a diversas investigaciones a interesarse en disciplinas como la soldadura de aleaciones no ferrosas y que por sus características mecánicas, son atractivas para diversas aplicaciones. En este aspecto, Karalis et al.^[31], desarrollaron una metodología, con la cual demuestran la viabilidad del uso de la energía solar concentrada para la soldadura de aleaciones de aluminio 7075, el cual es usado en estructuras para construcción y en el campo aeronáutico.

También se ha empleado la concentración solar para activar reacciones de obtención de capas de recubrimiento de NiAl a partir de una mezcla de polvos, obteniendo un método alternativo no contaminante y libre de costos por insumo energético. Los ensayos llevados en esta disciplina han permitido obtener resultados de estas capas de excelente calidad (i.e. sin porosidades, con buena adhesión al sustrato)^[32]. Bajo el mismo interés de obtener recubrimientos metálicos, se han obtenido con éxito polvos a base de Mo sobre sustratos de acero inoxidable. En dichos estudios se ha obtenido la aleación superficial con el sustrato^[33].

Así como en la aplicación de la energía solar concentrada para el procesamiento de plásticos, las investigaciones de este tipo dentro de la metalurgia deberán tener en consideración la obtención de parámetros para las diferentes aplicaciones, permitiendo con esto el desarrollo de nuevas metodologías, las cuales lleven a cabo la obtención de excelentes resultados y que sean competitivos con los procesos convencionales.

Otras aplicaciones

El interés del uso de la energía solar en el campo de la manufactura ha resultado muy atractivo para las investigaciones debido al éxito en las aplicaciones en las investigaciones y las inminentes ventajas que trae consigo. Esta búsqueda por tanto, debe ser profundizada a fin de obtener mayores conocimientos y dominio de la disciplina, para que en algún momento el aprovechamiento de la energía solar concentrada en aplicaciones en el procesamiento de materiales, constituya una parte integral de la misma.

Un sector que desde hace algunos años ha empezado a recibir mayor atención y a presentar interesantes desarrollos, es el del uso de Energía Solar Concentrada (ESC) para el calentamiento y procesamiento de materiales y diferentes revisiones bibliográficas al respecto, se pueden encontrar en^[35, 36 y 37].

Una serie de diversos artículos sobre el tema dan también testimonio de ello y especialmente en este trabajo se resaltarán aquellos ligados a la Ingeniería de Superficies Así, se pueden mencionar inicialmente los trabajos en los que se consiguieron temple superficiales de diversos aceros al carbono y para herramienta^[38].

Empleando ESC también ha sido posible contribuir a la activación y cinética de diversas reacciones químicas en las correspondientes superficies de materiales, lo que ha permitido, por mencionar un caso, obtener revestimientos de nitruro de titanio (TiN), usando una lente de Fresnel, sobre una aleación Ti6Al4V^[39] o bien, producir un revestimiento de intermetálicos NiAl, a través de una reacción de síntesis autopropagada de alta temperatura empleando ESC^[32].

Otras muestras del uso de ESC en tratamientos superficiales, lo constituyen la nitruración gaseosa de una aleación Ti6Al4V^[40] y la nitruración de una fundición nodular, empleando sales de nitratos fundidas, conseguida esta última, en tiempos notablemente más cortos que los utilizados en procesos industriales.

Ligados también con el ámbito de los métodos de unión, relacionados con la superficie, se pueden destacar los trabajos exitosos en los que se han conseguido soldaduras, empleando ESC, de diversos materiales^[41, 42].

En lo relativo a otras técnicas de procesamiento de materiales conviene señalar trabajos dirigidos a evaluar y corroborar las posibilidades de fundir aluminio (y otros materiales) o de extruir también aluminio, empleando ESC^[43].

Asimismo, son de destacarse también los trabajos experimentales que permitieron obtener un acero para herramienta AISI M2 reforzado con partículas de carburo de vanadio (VC), usando tecnologías de sinterizado mediante ESC^[44].

Un aspecto más en este ejercicio de revisión de las posibilidades de aplicaciones de la ESC, es el que se presenta en los trabajos que han desarrollado Rojas, Alvarez, et al.^[45-50], a través de los cuales se han realizado evaluaciones, usando técnicas de modelado y simulación y corroborando con trabajos experimentales, con el objetivo de comprender, en mayor medida, los procesos de fatiga térmica que pueden experimentar aleaciones de base níquel y aceros inoxidable en sistemas de torre central y, a partir de ello, seleccionar materiales alternativos o proponer estrategias para su mejor respuesta a estas condiciones y estudios orientados a determinar la evolución de las temperaturas y de los esfuerzos térmicos que se pueden producir cuando se calientan diversos materiales mediante ESC. Recientemente se ha publicado una revisión de los materiales recomendados para sistemas de concentración solar que pudiesen funcionar a temperaturas elevadas^[54].

Cercano a lo anterior también se vienen desarrollando trabajos por el mismo grupo anterior, dirigidos a evaluar el empleo de sistemas híbridos de calentamiento a través de la combinación de ESC y calentamiento por inducción para su aplicación a procesos de conformado de metales tales como extrusión o forjado de metales y aleaciones.

En fechas más recientes se han generado operaciones exitosas de reducción de diversos óxidos empleando ESC y de síntesis de diversos materiales y se han podido generar, asimismo, compuestos tales como SiC o WO₃ en hornos solares e inclusive, espumas de aluminio ^[52, 55, 56, 57].

Perspectivas del uso de la energía solar

La introducción del uso de la energía solar en los diferentes rubros comerciales ha adquirido su principal auge en los países desarrollados. Los incentivos para estas tecnologías han permitido su inversión paulatinamente.

Las tecnologías de aprovechamiento de la energía solar requerirán sistemas de almacenamiento para combatir el problema de intermitencia del recurso solar si pretende lograr una conexión factible con la red eléctrica.

Las expectativas en las próximas décadas para el aprovechamiento fototérmico y fotovoltaico son de un auge espectacular para entonces, pero, por lo pronto, no se consideran más que pequeñas contribuciones como insumo energético^[34].

Estos tiempos son en extremo importantes para la investigación y el desarrollo en materia de aprovechamiento de la energía solar, prueba de ello son los incentivos que países como Alemania, Francia y España, tienen actualmente para aumentar el interés del uso y aprovechamiento de la energía solar a nivel comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Plataforma Solar de Almería, España, por las fotografías proporcionadas de las instalaciones: DISS, CRS, CESA1 y del horno solar.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Houghton et al., *Introducción a los modelos climáticos simples utilizados en el 2° informe de evaluación del IPCC*. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático. Documento Técnico del IPCC, febrero 1997.

- [2] Garduño, R., *¿Qué es el efecto invernadero?*, INE 2004, Cambio Climático: Una visión desde México. Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, México.
- [3] Almanza, R., et al. Ingeniería de la Energía Solar III, Serie: Investigación y Desarrollo, Instituto de Ingeniería, UNAM, México, 2009.
- [4] Informe anual, Plataforma Solar de Almería, España. 2005.
- [5] Ramos B.,C., et al., “Tecnología termosolar para generación de potencia eléctrica”. *Tendencias tecnológicas*, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Abril-Junio, México, 2008.
- [6] Téllez, S., F., Tecnología de receptores-1, *Curso sobre Sistemas Solares de Concentración*, CIEMAT, Madrid, España, 2008.
- [7] Informe anual, Plataforma Solar de Almería, España, 2006.
- [8] Martínez, P., D., Instalaciones para I+D en Sistemas Solares de Concentración, *Curso sobre Sistemas Solares de Concentración*, CIEMAT, Madrid, España, 2008.
- [9] Pacheco, J.E. and Vant-Hull, LL. *Final results and operating experience of the Solar Two Project*. Advances in Solar Energy, 15, Pg. 43-81. 2003.
- [10] Power tower plants, white paper, Abengoa Solar, Seville, Spain, 2008.
- [11] Heller, P., Reinalter, W., and Martínez, D., Status of development of the dish/Stirling systems at Plataforma Solar de Almería, Proceedings. Of 10th International Stirling Engine Conference, Osnabruck, Germany, 2001.
- [12] Droher, J.J., Squier, S.E. et al. Performance of the Vanguard Dish/Stirling Module. EPRIAP-4608, Project 2003-5, Final Report, Energy Technology Engineering Center, Canoga Park, CA., 1986.
- [13] Keck, T., Schiel, W., Benz, R., An innovate dish/Stirling system, Schlaich Bergermann und Partner, Stuttgart, F.R.G.
- [14] Heller, P., Reinalter, W., and Martínez, D., Status of development of the dish/Stirling systems at Plataforma Solar de Almería, Proceedings. Of 10th International Stirling Engine Conference, Osnabruck, Germany, 2001.

- [15] Schweitzer, A., Schiel, W., Keck, T., Kern, J., Third generation dish/Stirling technology testing in continuous operation, systems description and results, Proceedings of 6th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies, Mojacar, 1992.
- [16] Schiel, W., Keck, T., Kern, J. and Schweitzer, A., Long term testing of three 9 kW dish/Stirling systems, Proceedings of 1994 ASME International Solar Engineering Conference, San Francisco, CA., 1994.
- [17] Heller, P., Baumuller, A., Schiel, W., Eurodish- The next milestone to decrease the cost of dish/Stirling systems towards competitiveness, Proceedings of 10th SolarPACES International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies, Sydney, 2000.
- [18] Kleih, J., Beurteilung von konzentrierenden Spiegel-System mit Hilfe des Mess-Systems HERMES und des Simulationsprogramms HELIOS, DLR-FB 89-51, Stuttgart, 1989.
- [19] Biggs, F., Vittitoe, C.N., The HELIOS Model of the optical behaviour of reflecting solar concentrators, Sandia National Lab., Albuquerque, Report No. SANDIA 76-0347, 1976.
- [20] Ulmer, S., Reinalter, W., Heller, P., Lupfert, E., and Martínez, D., Beam characterization and improvement with a flux mapping system for dish concentrators, *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 124, May. 2002, pp 182-188, 2002.
- [21] Lupfert, E., Monterreal, R., and Fernández, J., Concentrated solar radiation measurement with video image processing and online fluxgauge calibration, Solar Thermal 2000 International Conference, Sidney, Australia, 2000.
- [22] Wendelin, T., 2003. SolTRACE: A new optical modeling tool for concentrating solar optics. In: Proceedings of the ISEC 2003: International Solar Energy Conference, 15–18 March 2003, Kohala Coast, Hawaii, New York, American Society of Mechanical Engineers, pp. 253-260.
- [23] Rojas, M., A., Fernandez, R., J., Metodología de la realización del estudio teórico de trazado de rayos del concentrador

- Distal I, CIES 2008 XIV Congreso Ibérico y IX Latinoamericano de Energía Solar. Vigo, España 2008.
- [24] URL: www.promes.cnrs.fr/TOUT-PUBLIC/Les-fours/eng-lesfours1.htm., Revisión de marzo de 2010.
- [25] Rodríguez, G., J., Uso de hornos solares en I+D-1: Hornos Solares, Tecnología y Aplicaciones, *Curso sobre Sistemas Solares de Concentración*, CIEMAT, Madrid, España, 2008.
- [26] Lytvynenko, Y., and Schur, D.V., “Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal”, *Renewable Energy* 16 (1999) 753-756.
- [27] Stoynov, L.A., et al., Joining of engineering thermoplastics by concentrated beam insolation—a feasibility study, *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003) 67-74.
- [28] Ferriere, A., Sánchez., B.C., Rodríguez, G.P. and Vázquez, A.J., “Corrosion resistance of stainless steel coatings elaborated by solar cladding process”, *Solar Energy*, 2005. 80 (10), 1,338-1,343.
- [29] Pantelis, D.I., et al., *Further study on surface treatments of differents combinations of advanced materials using concentrated solar energy*, National Technical University of Athens, Department of Naval Architecture and Marine Engineering, Athens, Greece.
- [30] Cañadas, I., Uso de hornos solares en I+D-2: Aplicación en Ciencia de Materiales, *Curso sobre Sistemas Solares de Concentración*, CIEMAT, Madrid, España, 2008.
- [31] D.G. Karalis, D.I. Pantelis, V.J. Papazoglou., “On the investigation of 7075 aluminum alloy welding using concentrated solar energy”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86 (2005) 145-163.
- [32] Sánchez B.C., Ferriere, A., Rodríguez, G.P., López-Almodóvar, M., Barba, A., Sierra, C., Vázquez, A.J., “NiAl intermetallic coatings elaborated by a solar assisted SHS process”, *Intermetallics* 14 (2006) 1270-275.
- [33] Pantelis, D.I., Griniari, A., Sarafoglou, Ch., “Surface alloying of pre-deposited molybdenum-based powder on 304L

- stainless steel using concentrated solar energy”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 1-11.
- [34] Mills, D., “Advances in solar thermal electricity technology”, *Solar Energy* 76 (2004) 19-31.
- [35] A.J. Vázquez-Vaamonde, “La energía solar térmica directa: una opción ignorada por la industria”. Texto publicado en la página web www.energia2012.es. (2012). p. 1-12
- [36] G. Herranz and G. P. Rodríguez. “ Uses of Concentrated Solar Energy in Materials Science” *Solar Energy*, Book edited by: Radu D. Rugescu, ISBN 978-953-307-052-0, pp. 432, February 2010, INTECH, Croatia.
- [37] W.T. Xie, Y.J. Dai, R.Z. Wang and K. Sumathy. “Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(6), 2588-2606 (2011).
- [38] I. Cañadas; D. Martínez; J. Rodríguez; B. J. Fernández y A. J. Vázquez (2008). “Tratamiento térmico de aceros al carbono y de herramienta en un lecho fluido calentado por Energía Solar Concentrada, TRATERMAT, Actas del Congreso, Valencia, España.
- [39] J. Sánchez Olías, I. García and A.J. Vázquez “Síntesis of TiN with solar Energy concentrated by Fresnel lens”. *Mat. Letters*, (38), 379-385, (1999).
- [40] G. P. Rodríguez, G. Herranz, A. Romero. “Solar gas nitriding of Ti6Al4V alloy”. *Applied Surface Science* 283 (2013) 445-452.
- [41] A. Romero; I. García; V. López; M. A. Arenas and A. J. Vázquez. “Welding of Metallic Materials with CSE”, *Actas Euro-mat*, (2008) Montpellier, Francia.
- [42] A. Romero, I. García, M.A. Arenas, V. López, and A. Vázquez, “High melting point metals welding by concentrated solar energy”. *Solar Energy*, 95, 131-143, (2013).
- [43] A. Rojas-Morín, O. Álvarez-Brito, A. Barba-Pingarrón. (2011). “Heating for the Extrusion of Profiles Using Concentrated Solar Energy”. *Proceedings of Solar Paces 2011*. Granada, España. p. 178.

- [44] G. Herranz , A. Romero , V. de Castro , G.P. Rodríguez. “Processing of AISI M2 high speed steel reinforced with vanadium carbide by solar sintering” *Materials and Design* 54 (2014) p. 934-946.
- [45] A. Rojas-Morín, A. Barba-Pingarrón, J. Fernández-Reche. (2009). “Esfuerzos térmicos en materiales generados con energía solar concentrada”. *Memorias del XV Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica*. p.670-673.ISBN 978-607-95309-1-4
- [46] A. Rojas-Morín and J. Fernández-Reche. “Estimate of thermal fatigue lifetime for the INCONEL 625ICF plate while exposed to con-centrated solar radiation”. *Revista de Metalurgia* 47 (2), Marzo-abril, 112-125, 2011. ISSN: 0034-8570. doi: 10.3989/revmetalmadrid.1038
- [47] A. Rojas-Morín, O. Álvarez-Brito and A. Barba-Pingarrón. (2010) “Concentrated solar radiation for Al smelting” *Proceedings of Solar Paces*. 2010, Perpignan, Francia. p. 219.
- [48] A. Rojas-Morín, Y. Flores-Salgado, A. Barba-Pingarrón, R. Valdez-Navarro, F. Méndez, O. Álvarez, M. Salgado-Baltazar. “Thermal Analysis for the Solar Concentrating Energy and Induction Heating for Metals”. *Proceedings of the 2013 COMSOL Conference Rotterdam*
- [49] O. Álvarez-Brito. “Estudio experimental de las propiedades de materiales, sometidos a alta concentración solar, en receptores solares de torre central“. Tesis Doctoral (en desarrollo). Posgrado de Ingeniería. UNAM. México.
- [50] A. Rojas-Morín, Y. Flores-Salgado, A. Barba-Pingarrón. “Thermal Design for the Solar Receiver”. *Proceedings of the COMSOL Conference*. Tokyo, 2015.
- [51] A. Romero, I. García, M. A. Arenas, V. López, A. Vázquez.- “Ti6Al4V titanium alloy welded using concentrated solar energy”. *Journal of Materials Processing Technology*, 223 (2015) 284-291.
- [52] L.G. Ceballos, R. E. Cabanillas-López, J.C. Tánori-Córdova, R. Murrieta-Yescas, C.A. Pérez Rábago, H.I. Villafán-Vidales,

- C.A. Arancibia-Bulnes, C.A. Estrada. "Synthesis of silicon carbide using concentrated solar energy". *Solar Energy* 116 (2015) 238-246.
- [53] D. Martínez P., I. Cañadas M., G. Mallol G., F. Téllez S., J. Rodríguez G. "A Case study of the feasibility of using solar concentrating technologies for manufacturing ceramics". *Journal of Cleaner Production* 87 (2015) 977-991.
- [54] D.G. Morris, A. López-Delgado, I. Padilla, M.A. Muñoz-Morris. "Selection of high temperature materials for concentrated solar power systems: Property maps and experiments". *Solar Energy* 112 (2015) 246-258.
- [55] Isabel Padilla, Aurora López-Delgado, Sol López-Andrés, Marta Álvarez, Roberto Galindo, and Alfonso J. Vázquez-Vaamonde. "The Application of Thermal Solar Energy to High Temperature Processes: Case Study of the Synthesis of Alumina from Boehmite" *The Scientific World Journal*. Volume 2014, Article ID 825745, 7 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/825745>.
- [56] L.E.G. Cambronero, I. Cañadas, D. Martínez, J.M. Ruiz-Román. "Foaming of aluminium-silicon alloy using concentrated solar energy". *Solar Energy* 84 (2010) 879-887.
- [57] Aurora López-Delgado, Sol López-Andrés, Isabel Padilla, Marta Álvarez, Roberto Galindo, Alfonso José Vázquez. "Dehydration of Gypsum Rock by Solar Energy: Preliminary Study". *Geomaterials*, 2014, 4, 82-91. Published Online July 2014 in SciRes. <http://www.scirp.org/journal/gm>. <http://dx.doi.org/10.4236/gm.2014.43009>

TÉCNICAS PARA FORMAR RECUBRIMIENTOS PARA BIOMATERIALES

Dr. Héctor Hugo Rodríguez Santoyo,
Universidad Politécnica de Guanajuato

INTRODUCCIÓN

Los avances en ciencia y tecnología actuales han brindado a la humanidad una época donde el confort, la expectativa de vida, movilidad y el conocimiento han aumentado considerablemente. A inicios del siglo XX la expectativa de vida era de alrededor de los 30 años, hoy en día es de más de 60 años. Tal cambio ha sido posible gracias a los grandes desarrollos en materiales funcionales, ingeniería biomédica y la química farmacéutica. La restauración o remplazo de órganos del cuerpo humano es posible gracias al uso de los biomateriales. Los biomateriales son componentes esenciales de dispositivos que se colocan intracorporalmente y suplen las funciones del órgano remplazado. Por tanto, estas prótesis o implantes deben cumplir con una funcionalidad mecánica, química o electrónica bien definida. Asimismo, los componentes de las prótesis e implantes deben hacer que tanto la funcionalidad como la aceptación por el cuerpo humano de dichos dispositivos sea posible. Para lograr esto,

los biomateriales deben tener propiedades como: ser biocompatibles, esto es, tienen que ser biológicamente aceptables. Estos materiales al permanecer en contacto con los tejidos vivos, no deben producir reacciones no deseadas en la interfaz tejido-material, y deben mantener la funcionalidad del dispositivo todo el tiempo que tenga que estar en servicio. No deben ser tóxicos, las partículas que llegaran a liberar tales dispositivos como consecuencia de su desgaste, degradación o bioabsorción, no deben incitar ningún tipo de toxicidad. Las propiedades de interacción química entre la interfaz implante-tejido pueden ser bioactivo, bioinerte, o bioabsorbible. Cuando se requiere de que la prótesis o el implante sean permanentes, se puede requerir de que estos sean bioactivos, es decir, estos deben reaccionar químicamente con el organismo creando su unión al mismo, evitando así el uso de medios mecánicos de fijación temporal que, una vez agotados, provoquen daños en el organismo o se vea afectada su funcionalidad. Cuando son bioinertes, los materiales son pasivos químicamente. Cuando son bioabsorbibles, biorreabsorbibles participan en una reacción química-biológica siendo estos materiales de aporte en el desarrollo de un nuevo tejido. Los materiales biodegradables se diseñan para degradarse gradualmente y de esta manera poder ser reemplazados por el tejido huésped.

Finalmente, los componentes de las prótesis deben ser resistentes a esfuerzos biomecánicos de tensión, compresión, fricción, transferencia de carga e impacto. Deben resistir las reacciones químicas incitadas por los fluidos y tejidos orgánicos con los que interactuará una vez que permanezcan al interior del cuerpo humano. Deben ser resistentes a la acción del sistema autoinmune del cuerpo humano.

Los biomateriales pueden ser clasificados como polímeros, cerámicos y metales biocompatibles. Cada uno de estos posee diferentes propiedades, ventajas y desventajas en su uso como biomaterial.

El uso de aleaciones metálicas ha sido como medios pasivos de sustitución de tejidos óseos, como el remplazo total de cadera o de rodilla. Las aleaciones como el acero 316L y el Ti6Al4V han sido específicamente desarrolladas para su uso en humanos. Sin embargo, algunos de los componentes de estas aleaciones como el Fe y el Co se han considerado esenciales ya que intervienen

en funciones celulares de la sangre y en la síntesis de vitamina B12 respectivamente, su inconveniente es que dejan de ser toleradas por el organismo cuando aumentan considerablemente sus cantidades en el mismo^[1].

Actualmente se consideran tres mecanismos que interactúan provocando falla de los implantes o prótesis: por transferencia de carga, corrosión y crecimiento óseo^[2].

Por transferencia de carga, el implante se ve sujeto a cargas mecánicas por diferentes periodos, lo cual a la larga puede inducir al desgaste y a la falla por fatiga. Durante el desgaste se puede generar metalosis en los tejidos adyacentes y los iones de estos pueden ser conducidos por el torrente sanguíneo y órganos importantes. Por otro lado, la intolerancia a algunos componentes del acero inoxidable (Cr, Ni, Mo) y a las aleaciones de titanio (Al, V) se ha incrementado en la gente joven en los últimos años^[2].

Adicionalmente, el medio bioquímico que está constituido por los componentes de la sangre, fluido extracelular, hormonas, enzimas y otras sustancias, al estar en contacto con la superficie del implante puede interactuar con este generando su corrosión, y con ello migración de partículas de los sustratos metálicos. Iones de Cl, P y S son los que más llegan a dañar a los implantes^[2].

Los cambios de pH del medio bioquímico como respuesta del organismo ante eventos como infecciones (pH>8), heridas (pH≈5.2) y hematomas (pH≈4) también afectan la superficie de los implantes al ser expuestos a medios alcalinos o ácidos según el caso^[3].

Aunado a lo anterior, las fracturas óseas pueden presentar reabsorción ósea y empeorar cuando se presentan microgrietas procedentes de la preparación del hueso en donde se fijará el implante o prótesis, cuando este hueso contiene tejido necrosado crecen dichas microgrietas y se provoca la falta de fijación de dispositivos cuya funcionalidad es permitir la oseoconducción u oseoinducción para remediar la fractura^[2]. Ante esto, el hueso deja de crecer y el exceso de movimiento en la fractura provoca que se aumente el esfuerzo mecánico a soportar por el implante y a largo plazo la prótesis o implante puede fallar^[1].

En conjunto, los procesos descritos provocan desgaste, fatiga y finalmente la falla del implante o prótesis.

Las cerámicas bioinertes como la alúmina y la circonita, y las bioactivas como la wollastonita y la hidroxiapatita son inmunes al medio bioquímico pero vulnerables a la transferencia de carga. Por el contrario, aleaciones como el acero inoxidable 316L y de Ti entre otras, pueden soportar las cargas pero son afectadas por el medio bioquímico. Todo esto, por las propiedades de cada material.

MÉTODOS PARA RECUBRIR IMPLANTES Y PRÓTESIS

Para lograr implantes o prótesis permanentes que no sean afectadas por la transferencia de cargas y la corrosión, los científicos están tratando de desarrollar técnicas mediante las cuales a las aleaciones se les forma un recubrimiento cuya función sea proteger al implante metálico del medio bioquímico sin que se vea afectada la funcionalidad y sus propiedades mecánicas.

Actualmente las técnicas más empleadas para formar recubrimientos de cerámicas sobre aleaciones de uso biomédico son: la proyección térmica por plasma, el anodizado y las técnicas por *sputtering*. La mayoría de estas técnicas y su clasificación se muestran en la figura 1. De acuerdo al procedimiento utilizado se pueden clasificar por: fase vapor, solución y superficies tratadas ^[4].

Por fase de vapor se tiene deposición física de vapor (PVD), que comprende el *sputtering* y la evaporación por haz de electrones ^[1,4]; la deposición química de vapor (CVD) que comprende el plasma ^[4] (frío y caliente). Por solución se tienen las técnicas de deposición electroforética, sol-gel ^[1] y coprecipitación asistida electroquímicamente ^[5]. Mientras que por superficies tratadas se tienen las técnicas de láser e implantación iónica ^[1]. Adicionalmente, se tiene el método biomimético. Algunas otras están en desarrollo y no se han escalado a nivel industrial.

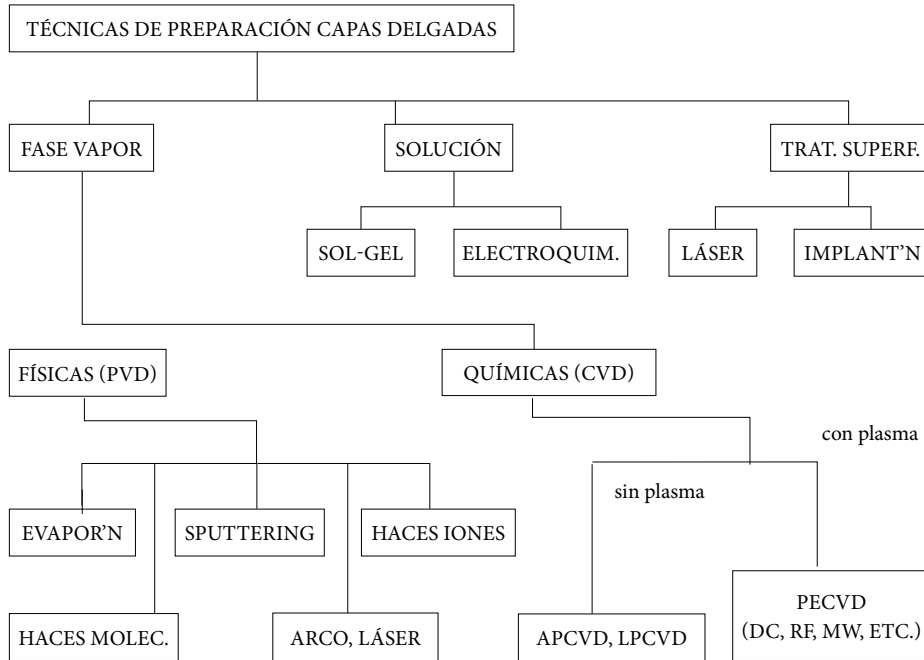


FIGURA 1. Técnicas de preparación de capas delgadas

Para determinar qué técnica es la que se debe utilizar para la formación del recubrimiento, se deben considerar las propiedades mecánicas y físicas del sustrato así como las propiedades que se desean del recubrimiento, y con base en ello analizar cómo pueden ser afectadas dichas propiedades por el proceso de formado del recubrimiento. Adicionalmente, debe evaluarse el coeficiente de expansión térmica del sustrato y del material del recubrimiento ya que si existe una gran diferencia entre estos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, se puede provocar la fractura del recubrimiento.

Para implantes que requieren capas delgadas de recubrimiento, suele usarse el anodizado y la implantación iónica ^[3]. Para implantes o prótesis de huesos largos o para remplazo total de cadera y rodilla suelen utilizarse las técnicas de deposición electroforética, *sputtering*, y la proyección térmica ^[3].

En la oxidación anódica^[6], los implantes son sumergidos en una solución electrolítica, el implante funciona como ánodo, en dicha solución se coloca un

electrodo con carga positiva, se hace pasar una corriente eléctrica a través de estos y se empieza a formar una capa pasiva en la superficie del implante. En el caso de aleaciones de titanio, se forma la Titania (TiO_2), un óxido traslúcido que dependiendo de su espesor permite ver coloraciones que van del azul hasta el rojo metálico en los implantes^[6]. Esta técnica puede tener varias etapas:

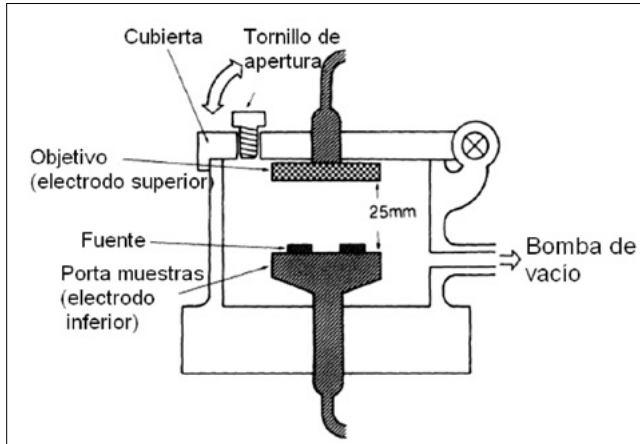
1. Limpieza alcalina ultrasónica: A 60° en una lavadora ultrasónica durante 5 minutos para quitar aceites de máquina e impurezas en general.
2. Limpieza ácida: con agitación permanente en solución ácida 0.4 M HF/ 1 M HNO_3 , también se puede utilizar H_2SO_4 . Esta etapa tiene la finalidad de eliminar impurezas y quitar la capa de óxido pasiva natural sobre la pieza, la cual puede interferir en el proceso de oxidación anódica.
3. Anodizado: 20 a 30° en una solución electrolítica adecuada donde los colores se forman entre 20 y 110 voltios. El tiempo requerido para alcanzar el color o sellado es de 1 a 3 minutos.
4. Aclarado: Se sumergen las piezas en agua desmineralizada seguida de un aclarado final en agua desionizada.

Para la implantación iónica se cuenta con dos métodos, la implantación iónica simple y la asistida, la diferencia entre ambas es la densidad iónica y el voltaje utilizado. En la primera se obtiene una capa menor a $2 \mu\text{m}$ que no penetra al sustrato metálico, mientras que con la implantación iónica asistida se genera una interface sustrato /recubrimiento por la inclusión forzada de los iones bombardeados hacia el sustrato^[3]. Se llegan a obtener recubrimientos duros y muy resistentes a la corrosión sin afectar las propiedades del sustrato. La interface generada modifica la red cristalina del sustrato sellando su superficie y no permite la movilización de iones metálicos por difusión, limita la movilidad de defectos cristalinos en los planos más densos por lo que se obtiene un recubrimiento muy duro y resistente al desgaste^[3].

Cuando se requiere de capas compactas y de dimensiones muy restringidas se utiliza el *sputtering* o la ablación con láser (*Pulse Laser Deposition*). En el *sputtering*, se crea un plasma en una atmósfera controlada de baja presión, lo

que aunado a un flujo de energía inducido por radiofrecuencia o por el magnetrón, desprende partículas de la fuente de recubrimiento que se depositan sobre el sustrato ^[3], como se muestra en la figura 2.

FIGURA 2. Esquema de un equipo para deposición por *sputtering*



En la ablación con láser, se irradia a una fuente del material con el que se desea formar el recubrimiento, obteniéndose un plasma entre la fuente del material de recubrimiento y el sustrato, lo que permite la formación de una capa del material fuente sobre el sustrato^[3].

Para la formación de recubrimientos de mayor espesor para vástagos de implante de cadera se utilizan las técnicas de deposición electroforética y proyección térmica.

El método de deposición electroforética consiste en una celda donde las partículas que formarán el recubrimiento se mantienen en suspensión en un solvente que les permite cargarse superficialmente. Se controlan la temperatura, concentración, voltaje y tiempo de deposición. El sustrato funge como un electrodo de carga opuesta al de las partículas que se van a depositar, con una separación mínima se localiza otro electrodo que por lo general es de platino y que será cargado eléctricamente opuesto al sustrato^[7]. Al pasar corriente a través de los electrodos las partículas cargadas en suspensión emigran hacia el sustrato depositándose en este. Debido a que no hay reacción química entre las partículas y el sustrato, es necesario mejorar la adherencia mediante un proceso secuencial de sinterizado, el cual no debe afectar las propiedades

mecánicas del sustrato ni las del recubrimiento. Cuando el material depositado posee alta temperatura de fusión, se recomienda usar una interface entre el sustrato y el recubrimiento que permita un sinterizado en fase líquida que mantenga adherido el recubrimiento al sustrato. Adicionalmente, se debe considerar la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del sustrato y el material depositado ya que si existiese gran diferencia, durante el calentamiento o enfriamiento, se puede fracturar el recubrimiento^[7].

La co-precipitación asistida electroquímicamente ^[5], al igual que la electroforesis, requieren de una celda donde se dejan en suspensión los reactivos que formarán el compuesto que dará origen al recubrimiento cuando este precipite en el sustrato.

En la proyección térmica se confiere al material del recubrimiento suficiente energía térmica (obtenida por combustión de gases, arco voltaico o recombinación de gases plasmógenos), hasta ser fundido o semifundido, para proyectarse sobre el sustrato formando recubrimientos compactos.

Se tienen dos versiones de dicho procedimiento: el APS^[8] (proyección por plasma atmosférico) y el HVOF^[8] (proyección por oxicomcombustible de alta velocidad).

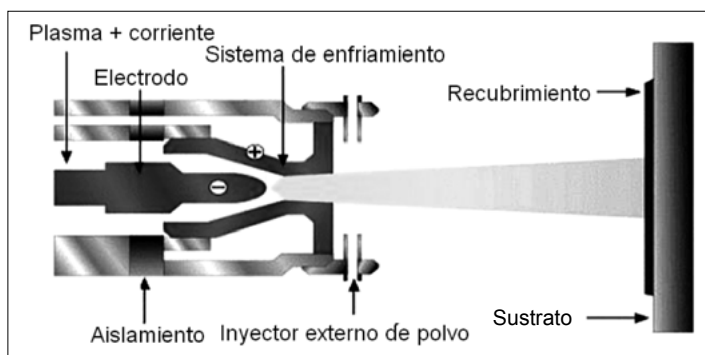


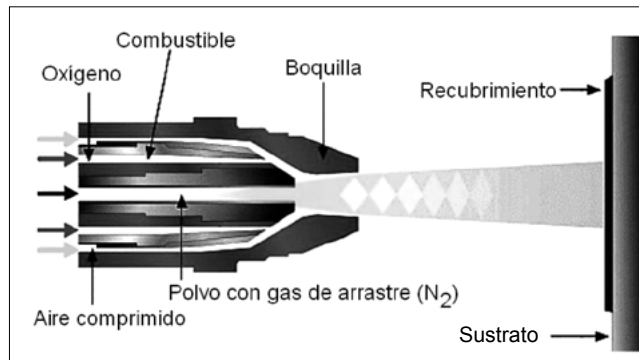
FIGURA 3.
Esquema de la pistola utilizada en el proceso de proyección térmica APS

El APS se basa en gases plasmáticos a alta temperatura como fuente de calor para proyección. Usa impulsos eléctricos para ionizar los gases y crear un plasma que alcanza temperaturas de hasta 15000°C y una proyección de partículas a velocidades del orden de 500 m/s. Estas altas temperaturas pueden

provocar en el recubrimiento diferencias de cristalinidad o degradación del mismo. Esto puede modificar su reactividad, además de que las altas temperaturas pueden dañar al sustrato metálico. La figura 3 muestra la pistola utilizada para la aplicación de esta técnica.

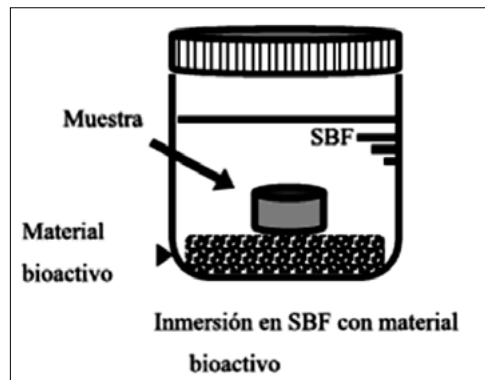
El HVOF se considera una proyección “fría” ya que puede llegar a alcanzar hasta los 900°C. Las partículas cerámicas según su punto de fusión, no llegan a fundirse durante la proyección por lo que no se afecta su cristalinidad. Además, la velocidad de proyección de las partículas es de 600 a 800 m/s, lo que permite una estancia en la flama más corta que no afecta sus propiedades. La figura 4 muestra la pistola utilizada para esta técnica.

FIGURA 4. Esquema de la pistola utilizada en el proceso de proyección térmica HVOF



Una técnica superficial alternativa es la llamada biomimética^[9], en la cual sustratos de Ti, CoCrMo o TiNi con acabado mate, son tratados química y/o térmicamente. La figura 5 muestra la disposición de las muestras, la fuente del material bioactivo y el contenedor usados en esta técnica.

FIGURA 5. Esquema de la bioactivación de una probeta metálica en una solución SBF con material óseoinductor



Para bioactivar los implantes, se sumergen en una solución fisiológica simulada (SBF) con concentración iónica cercana a la del plasma sanguíneo humano. El procedimiento puede ser el siguiente^[9]:

1. Preparación de los sustratos: La superficie del sustrato se desbasta y pule con lijas de carburo de silicio de números 120, 320, 500 y 800.
2. Tratamiento químico: Las muestras se sumergen en 50 ml de una solución alcalina de NaOH 5 M a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente se lavan con agua desionizada y se someten a una etapa de secado a 40 °C durante 24 horas.
3. Tratamiento térmico: Después del tratamiento químico, se pueden tratar térmicamente a 600 °C durante 1 hora.
4. Inmersión en soluciones fisiológicas simuladas: Los sustratos se colocan sobre 1.5 g de material bioactivo (HA, wollastonita o biovidrio) y se sumergen en 50 ml de la solución simuladora seleccionada (SBF o 1.5 SBF) a 37 °C durante 21 días. La tabla 1 muestra la composición iónica de una solución SBF^[9].

TABLA 1. Composición química (mM/l) de los iones que componen la solución FFS y el plasma sanguíneo

Fluido	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	HCO ⁻³	Cl ⁻	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
Plasma sanguíneo	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
Fluido fisiológico simulado	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	148	1.0	0.5

Pueden bioactivarse de modo fijo o en movimiento haciendo transitar SBF en el recipiente o reactor. La diferencia entre estos métodos es el tiempo de bioactivación que se acelera en el medio dinámico.

Adicionalmente, está en investigación el depositar óxido de titanio por la técnica sol-gel dip-coating, sobre una aleación Ti6Al4V como sustrato, se realiza un secado y finalmente un tratamiento térmico para recubrir válvulas

cardiacas. El procedimiento infiere varias etapas, estas pueden ser: la preparación del material sustrato, la preparación de las dispersiones, la formación de los recubrimientos y los ensayos de caracterización.

Preparación del sustrato: se usan probetas desbastadas y pulidas en sus caras y bordes con papel lija de hasta 1500. Se pulen a espejo utilizando pasta de diamante de 1 micrón, y/o suspensión de alúmina de 0,05 micrones con agua oxigenada de 10 volúmenes.

Preparación de los soles: Se pueden utilizar reactivos: butóxido de titanio como precursor de las partículas de dióxido de titanio, isopropanol como solvente, agua, ácido clorhídrico y acetoacetato de etilo como agentes de hidrólisis y de control de la velocidad de reacción. La proporción molar de reactivos, con respecto al butóxido de titanio puede ser: agua a butóxido: 1; ácido a butóxido: 0,0195; acetoacetato de etilo a butóxido: 0,5 y alcohol isopropílico a butóxido: 20. El sol utilizado gelifica a los 11 días luego de preparado. Los recubrimientos se pueden obtener desde el cuarto día hasta el décimo antes de que se gelifique.

Obtención de los recubrimientos: Los recubrimientos pueden obtenerse mediante la técnica de sol-gel dip-coating, mediante la inmersión de las probetas en el sol y luego la extracción de las mismas a una velocidad muy baja y controlada. Posteriormente, la pieza recubierta es secada al aire a temperatura ambiente (23 a 27°C) durante 1 hora, seguida de un tratamiento térmico con un calentamiento continuo de 10°C/min hasta llegar a 500°C, luego se mantiene esta temperatura por una hora para luego dejar enfriar las probetas en horno.

En general, se recomienda hacer pruebas de resistencia mecánica a los implantes y prótesis, de dureza y de resistencia al corte, las normas ASTM F-1501 y F-1044 regulan los procedimientos. Así también, se recomiendan pruebas de bioactivación. Para determinar cualitativamente estos depósitos en la superficie de los recubrimientos se realiza un microanálisis por las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS). La presencia de Ca y P indica que los depósitos pueden ser fosfatos de calcio. En base a su relación (Ca/P) se puede determinar si es HA (Ca/P = 1.67)

o si la apatita formada es similar a la ósea ($1.2 \leq \text{Ca/P} \leq 1.5$). Adicionalmente, es necesario realizar análisis de difracción de rayos X (DRX) para determinar si el compuesto formado corresponde a apatita (16, 45). Empleando MEB se puede realizar mapeo y barrido en línea al recubrimiento para asegurarse que no hay presencia de iones metálicos al interior de este. En general, debe confirmarse que las características que posee el recubrimiento son las requeridas para ser usado en biomedicina.

Cada una de las técnicas para formar recubrimientos tiene sus ventajas y desventajas tecnológicas y económicas, algunas de ellas se describen en la tabla 2.

TABLA 2. Ventajas e inconvenientes de las técnicas usadas para formar recubrimientos en prótesis e implantes

Técnica	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Deposición por <i>sputtering</i> de haz de electrones	0.5 a 3 μm	Recubrimientos con espesores uniformes Recubrimientos densos	Tiempos largos Recubrimientos amorfos
Ablación láser	0.05 - 5 μm	Recubrimientos densos y porosos Recubrimientos cristalinos	Técnica en desarrollo
Métodos dinámicos de mezclado	0.05 - 1.3 μm	Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato	Técnica en desarrollo Caro Recubrimientos amorfos
Deposición electroforética	0.1 - 2.0 μm	Recubrimientos con espesores uniformes Velocidad de deposición rápida Recubrir diferentes geometrías	Recubrimientos presentan fisuras Altas temperaturas de sintetización Descomposición HAp

Recubrimientos biomiméticos	< 30 μm	Temperaturas bajas Formación de apatitas similares a la del hueso Recubrir diferentes geometrías Posible incorporación de componentes formadores del hueso	Tiempos largos Control de la solución SBS (pH) y continua regeneración
Prensado isostático en caliente (HIP)	0.2 - 20 μm	Recubrimientos densos	No recubrir diferentes geometrías Elevadas temperaturas Desajuste en expansión térmica Diferencias en las propiedades elásticas Caro
Proyección térmica	50 μm - 2 mm	Recubrir diferentes geometrías Relativamente económico	Elevadas temperaturas Descomposición HAp

La técnica más utilizada es la proyección térmica por plasma pese a que degenera las propiedades cristalinas de la HA transformándola en otros compuestos de fosfato de calcio^[8].

Las adherencias reportadas datan de 40 MPa por recubrimiento anódico de Ti/Ha (Masahiko Inagoki 2005). De 10 a 20 MPa por deposición de HA por plasma (R. Y. Witheaad 1993). De >10 MPa por deposición electroforética de wollastonita, HA y un biovidrio sobre Ti6Al4V y acero 316L (H.H.Rodríguez 2013) y de 9.5 MPa por un proceso biomimético de HA sobre CoCrMo (D. A. Cortes, 2004).

Adicionalmente, el éxito de un implante o prótesis no solo depende de su calidad como producto, también se deriva de la experiencia y habilidad del médico para implantarlo en el cuerpo humano, así como la aceptación y empeño del paciente por sanarse.

CONCLUSIONES

Para mejorar a los implantes y prótesis se conjuntan las propiedades de los cerámicos y de las aleaciones metálicas. Las cerámicas se usan como recubrimiento que estará en contacto con los fluidos fisiológicos corporales y reaccionarán con estos de manera oseoconductiva y oseoinductiva, mientras que las aleaciones metálicas son las partes recubiertas que dan la fortaleza mecánica necesaria a los dispositivos. Para recubrirlos se emplean varias técnicas en función del espesor y tipo de recubrimiento requerido. Estas pueden ser por deposición física y química de vapor, por tratamiento superficial y por la aplicación de soluciones. La técnica más utilizada es la de proyección térmica por plasma mientras que la que mayor adherencia reporta es la de oxidación por anodizado.

A pesar de los esfuerzos realizados hasta el momento y de la tecnología desarrollada, aún no se ha logrado una técnica que asegure la adherencia, la resistencia a los fluidos fisiológicos corporales, la resistencia al desgaste y que el implante funcione de manera integral con el cuerpo. Factores como la habilidad del cirujano y la actitud del paciente hacia los implantes o prótesis pueden influir sobre la vida útil y funcionalidad de dichos dispositivos. Es innegable el gran avance hasta el momento alcanzado por la ciencia y la tecnología, sin embargo, aún no se ha podido igualar a la naturaleza.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Michele J. Grimm, Selection of materials for biomedical applications. *Handbook of Materials Selection*, Edited by Myer Kutz, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2002), 1165-1192.
- [2] R. P. Frankental, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1(2003), 6776-6781.
- [3] J. B. Park, Y. Kon, *The biomedical engineering handbook*. Ed. CRC Press LLC. 2nd edition, 37 (2002), 1-18.

- [4] M. Inagaki, Y. Yokogawa, T. Kameyama, In vivo Apatite formation on Surface-modified titanium coatings prepared by reactive plasma spraying, *Key Engineering Materials*, 284, (2005), 255-258.
- [5] X. Chenga, M. Filiaggib and Sharon G. Roscoe, Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy, *Biomaterials*, 25 (2004), 5395-5403.
- [6] J. Apesteguy y G.S. Duffo, Películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseintegrables, Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, (2000) 759-765.
- [7] B. Ferrari, R. Moreno, Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos, *Bol. Soc. Esp. Cerám, Vidrio*, 38 [5] (1998), 369-381.
- [8] L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk, Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomaterials)* 58 (2001), 570-592.
- [9] D.A. Cortés, A. Medina, J.C. Escobedo, S. Escobedo, M.A. López. Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43 [5] (2004), 863-868.
- [10] H. H. Rodríguez S., J. M. Medina F., A. Barba P. "Flame Spray Projection of a Bioactive Hidroxyapatite Coating on Ti6Al4V for Biomedical Applications". *Advanced Materials Research* Vol. 716 (2013) pp 291-295.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA^[1-10]

Dr. Gonzalo Galicia, Universidad Veracruzana, México

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en los últimos quince años. La información que proporciona ayuda para entender los fenómenos que ocurren en una interfase metal/electrolito además de proporcionar información complementaria sobre las técnicas de laboratorio, específicamente aquellas en corriente directa.

VENTAJAS Y APLICACIONES

La EIS es una técnica no destructiva. Esto significa que en función del tiempo se puede hacer un seguimiento de una interfase metal/electrolito debido a la pequeña perturbación que se emplea. Entre las técnicas de corriente directa, se puede citar la Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) también como

una técnica no destructiva, sin embargo, hay que hacer énfasis que con Rp solamente se puede conocer una resistencia: la de polarización. La ventaja de trabajar con EIS respecto de RPL es que con impedancia podemos conocer distintas resistencias que existen en un sistema, por ejemplo, la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga, la resistencia a la polarización, entre otras.

Otra ventaja que se tiene al trabajar con EIS respecto a las técnicas de corriente directa es que con EIS se puede tener conocimiento del comportamiento capacitivo de la interfase. En este sentido, se puede observar que EIS es una herramienta útil en el estudio de recubrimientos, pinturas, inhibidores, microorganismos y sistemas en corrosión.

FUNDAMENTOS DE EIS

Principio de la técnica

Como su nombre lo indica, el término impedancia se refiere a algo que impide u obstaculiza el paso de algo. Desde el punto de vista electroquímico, impedancia se refiere a aquello que impide el paso de electrones. En este sentido, se puede pensar que se trata de una resistencia lo cual es correcto, pero bajo una condición, que la señal sea de Corriente Alterna (CA).

Considerando lo anterior, la ley de Ohm en presencia de una señal de corriente o potencial directo se puede expresar mediante la ecuación 1:

$$RI = E \quad (\text{CDirecta}) \quad (1)$$

Donde R , representa la resistencia (en ohms). I es la intensidad de corriente (en amperes) y E , el potencial en volts.

Para el caso de una señal de corriente o potencial de tipo alterno se tendrá la expresión presentada en la ecuación 2.

$$ZI = E \quad (\text{CAAlterna}) \quad (2)$$

Donde Z representa la impedancia también en ohms. I y E conservan el mismo significado y unidades.

Para el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, la ecuación 2 se representa mediante la ecuación 3:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (3)$$

Donde el término (ω) se refiere a la frecuencia angular y el término de la derecha se conoce por “función de transferencia”, la cual debe cumplir con una condición de linealidad para que sea válida.

Instrumentación

La ecuación 3 muestra que la medición de impedancia electroquímica no es una medición puntual, es más bien, una medición en función de un parámetro: *la frecuencia*. En este sentido, para el caso de EIS, además de una interfase electroquímica se necesita un analizador de respuesta en frecuencias (FRA por su significado en inglés: *Frequency Response Analyzer*).

Actualmente, la mayor parte de los equipos en el mercado venden estas dos unidades (interfase electroquímica y FRA), en un solo ensamble (conjunto integrado). Las ventajas y desventajas de este ensamble serán discutidas en el apartado Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Local.

Con el propósito de detallar el principio de esta técnica, a continuación se presenta la instrumentación y su respectiva función mediante el uso de una interfase y un FRA.

La figura 1 muestra una interfase electroquímica conectada a un FRA y ambos equipos conectados a una computadora para el almacenamiento de los datos experimentales.

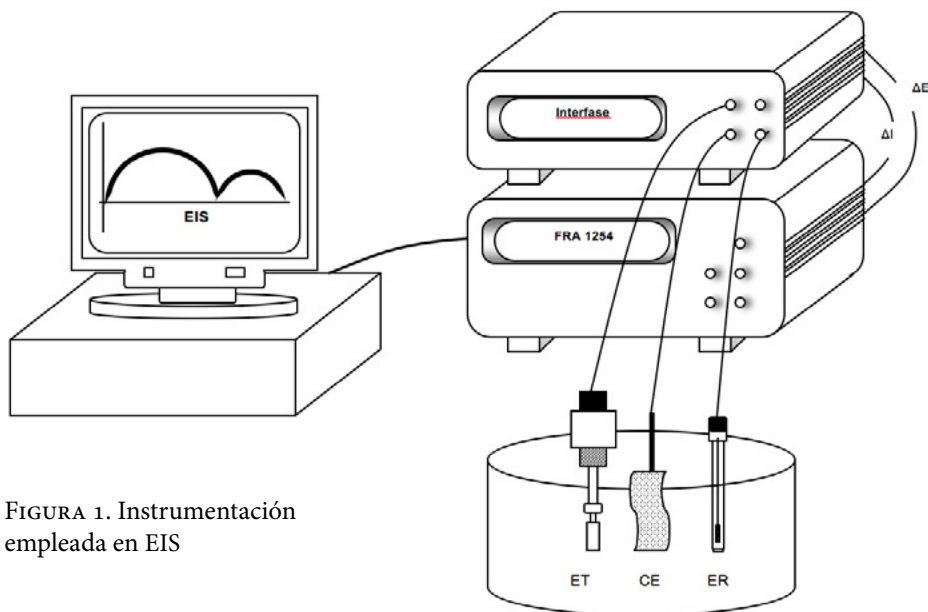


FIGURA 1. Instrumentación empleada en EIS

Como la medición de impedancia está basada en el uso de una perturbación de tipo alterna, la interfase electroquímica envía al FRA una señal de tipo directa (en potencial o en corriente) que es modificada por el FRA en una señal de tipo alterna y enviada a la celda electroquímica a diferentes frecuencias. Posteriormente, esta señal es regresada al FRA para ser cuantificada.

Lo anterior significa que la perturbación que llega a la celda electroquímica está compuesta de dos componentes; el primero, mediante una señal de tipo directa y el segundo, a través de una señal de tipo alterna.

La señal de tipo directa es la responsable del valor al cual se lleva a cabo la medición de impedancia. Si el modo de perturbación es a través de un potencial, entonces se tendrá:

- * Impedancia a potencial de corrosión ($Z_{E_{corr}}$)
- * Impedancia a potencial anódico ($Z_{E_{anódico}}$) o
- * Impedancia a potencial catódico ($Z_{E_{catódico}}$)

La segunda componente de la perturbación permite que el potencial fluctúe en valores mayores y menores respecto al potencial de medición (señal directa). Esto se conoce como amplitud de perturbación.

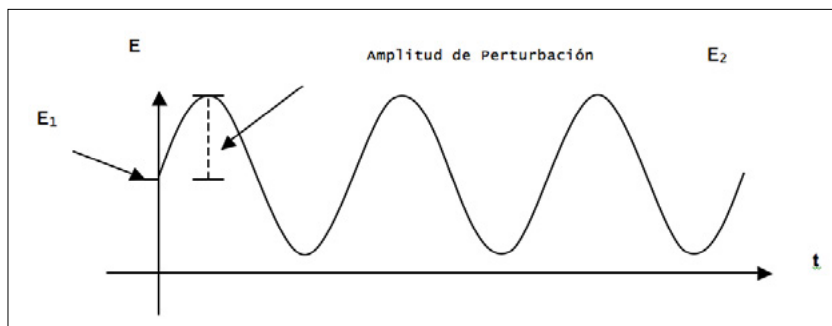


FIGURA 2. Componentes de una señal de perturbación en EIS

En la figura 2, E_1 representa el potencial al cual se lleva a cabo la medición de la impedancia y E_2 el valor de la amplitud de perturbación.

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE EIS

Existen básicamente tres gráficos para representar los valores experimentales de EIS:

1. Diagramas de Nyquist
2. El módulo de la impedancia
3. El ángulo de fase

DIAGRAMAS DE NYQUIST

Este tipo de representación es la más común y consiste en graficar los valores de impedancia real en el eje de las abscisas y los valores de impedancia imaginaria en el eje de las ordenadas. La figura 3 muestra un ejemplo de este tipo de diagramas. Cabe señalar, que este tipo de representaciones carece de

las frecuencias, es por eso, que estas pueden ser incluidas con el propósito de tener conocimiento de su distribución a lo largo del diagrama. Nótese que el barrido de frecuencias va de mayores a menores. En la figura 3 el intervalo es de 10 kHz a 1 mHz. Este tipo de diagramas deben presentarse en forma ortonormada, con el propósito de no deformar la forma real del diagrama. Usualmente, esta representación de diagramas de EIS permite identificar la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia a la polarización, en la mayor parte de los casos.

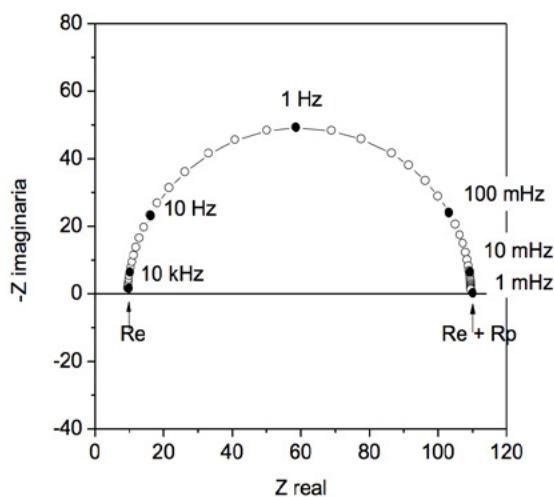


FIGURA 3.
Representación de la impedancia mediante un diagrama de Nyquist

Los otros dos tipos de representaciones se conocen comúnmente como diagramas de Bode. De este tipo de representaciones, las más empleadas son el módulo y el ángulo de fase.

En el primer caso, consiste en graficar el módulo de la impedancia respecto al logaritmo de la frecuencia en Hz. Este tipo de representaciones, junto a aquellas que corresponden al ángulo de fase, son particularmente útiles cuando existen constantes de tiempo con valores próximos y que no se pueden distinguir en los diagramas de Nyquist.

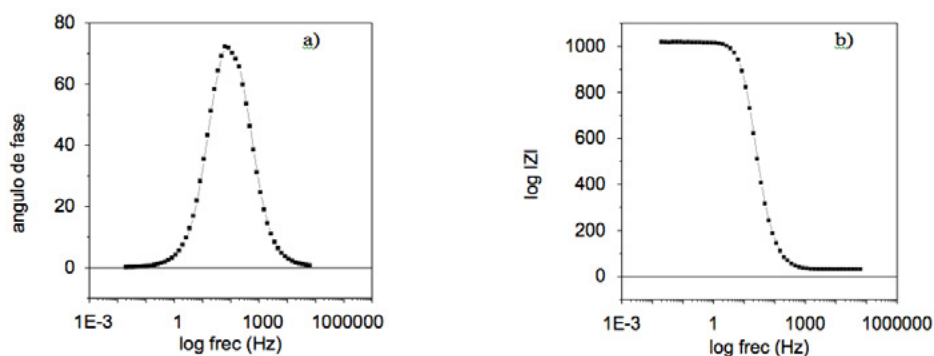


FIGURA 4. Representación de impedancia mediante Bode
a) Angulo de fase b) Módulo de impedancia

MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE IMPEDANCIA

Como se ha mencionado anteriormente, la técnica de EIS permite obtener información complementaria a otras metodologías tales como aquellas de corriente directa. En esta sección se presentan los parámetros experimentales que deben ser tomados en cuenta para llevar a cabo una medición experimental:

- a) Estabilidad
- b) Linealidad
- c) Amplitud de perturbación
- d) Puntos por década
- e) Intervalo de frecuencia
- f) Factor de integración

Estabilidad. El concepto de estabilidad en impedancia es básico. Considerando que un espectro de impedancia es función del tiempo, es importante que la muestra de estudio permanezca estable al menos el tiempo que dura la medición de impedancia. Cabe señalar que la medición en altas frecuencias toma muy poco tiempo y que por el contrario, una medición en bajas o muy bajas frecuencias tomará alrededor de una hora o más, esto dependerá de

factores como el número de puntos por década de frecuencia y el factor de integración que serán discutidos más adelante. Particularmente, la medición de impedancia en la zona de muy bajas frecuencias es muy sensible a la estabilización del sistema.

El tiempo de estabilización para un metal inmerso en una solución electro-lítica dependerá básicamente de la naturaleza del metal, la especie iónica y si tiene o no un recubrimiento en la superficie metálica. Por ejemplo, el magnesio puro en una disolución de algún sulfato alcanzará la estabilidad alrededor de ocho a 10 horas. Un acero inoxidable en la misma disolución se estabilizará en alrededor de treinta minutos. Sin embargo, una interfase con un recubrimiento, por ejemplo; una pintura, alcanzará la estabilización después de algunos días o semanas. En estos casos, el estudio mediante EIS se podrá llevar a cabo al potencial de equilibrio del metal en ese medio.

Linealidad. Para que la función de transferencia sea válida, es necesario que la respuesta en corriente o potencial se comporte de manera lineal. La figura 5 muestra esta condición a través de una curva corriente vs. potencial.

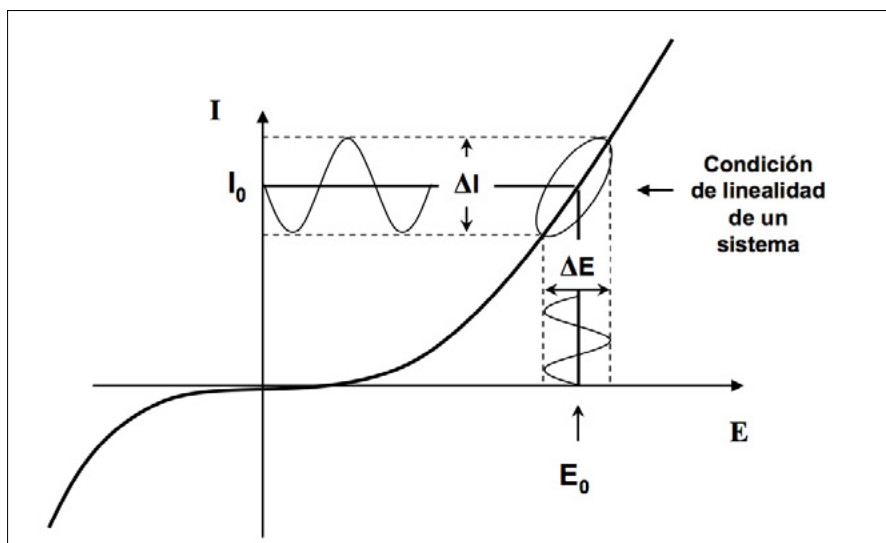


FIGURA 5. Condición de linealidad en una curva corriente potencial

Amplitud de perturbación. Es importante recordar que todo aparato eléctrico genera una señal en ruido. Esto significa que a la interfase metal/electrolito llega la señal de perturbación junto con el ruido del equipo, el cual, no es deseable. Por esta razón, se debe buscar la mejor relación señal de perturbación/ruido que admita la interfase metal/electrolito. La literatura muestra que, para estudios de corrosión, se puede emplear una amplitud de perturbación de ± 10 mV, sin embargo, es importante señalar que este valor no es una regla y que puede ser mayor o menor de acuerdo al sistema en cuestión.

Para interfases que presenten algún tipo recubrimiento, se puede aplicar una perturbación mayor, por ejemplo, 60 mV. Hay que hacer énfasis en que no existe un valor único para perturbar una interfase y en que se tiene el compromiso de buscar la mejor relación señal/ruido para perturbar al sistema, sobre todo cuando se trabaja con recubrimientos y para evitar que la perturbación saque del equilibrio a la interfase metal/electrolito. En este sentido, se pueden ensayar diferentes magnitudes de perturbación y escoger entre aquella que sea la más grande pero sin que esta modifique la forma y el tamaño del diagrama.

Puntos por década. Como se ha mencionado anteriormente, la medición de EIS no es una medición puntual, es más bien un barrido en frecuencias (de altas a bajas). En este sentido, es necesario fijar un número de puntos entre cada década de frecuencia, recordando que, mientras más grande sea este número más tiempo tomará la medición para completar todo el intervalo de frecuencias. Un buen compromiso para este parámetro es siete puntos por década.

Intervalo de frecuencia. Para fijar este valor, es importante identificar la información que se desea obtener a partir de EIS. Así, en altas frecuencias (100 kHz a 100 Hz) se puede obtener información acerca del comportamiento capacitivo de la interfase metal/electrolito. En medianas frecuencias (100 Hz a 100 mHz) se pueden observar procesos de resistencia a la transferencia de carga. En bajas y muy bajas frecuencias (100 mHz a 1 mHz) se podrá obtener información de procesos de transporte de masa. Resulta evidente que, entre más grande sea el intervalo de frecuencia, mayor será el tiempo que tarde el

espectro de impedancia sobre todo en la parte muy bajas frecuencias. Asimismo, cabe señalar, que en el estudio de recubrimientos, la parte de altas frecuencias suele ser la más importante, ya que proporciona información acerca del espesor del material dieléctrico y de su variación en función del tiempo.

Factor de integración. Tomando en consideración que en altas y medianas frecuencias la variación de potencial en función del tiempo es muy rápida, se puede asignar un factor de integración elevado en este intervalo de frecuencias; por ejemplo, 50 ciclos por segundo. Sin embargo, en bajas frecuencias el mismo valor (50 ciclos por segundo), puede ocasionar que la medición dure horas. Para evitar esta situación, se puede asignar un factor de integración de 10 o 20 ciclos por segundo.

Impedancia de un capacitor. Antes de comenzar con la interpretación de diagramas de impedancia, resulta oportuno citar el caso más simple de todos: la impedancia de un elemento capacitivo. Para ello, vale la pena recordar qué es un capacitor.

Un capacitor es un elemento eléctrico formado por dos placas conductoras pero con diferente polaridad y un material dieléctrico entre ellas. Para fines de comprensión, resulta práctico comparar al capacitor con un recipiente que almacena un líquido.

El valor de un capacitor está definido por tres variables:

1. El tamaño de las placas
2. La separación entre las placas y
3. El material dieléctrico entre ellas.

Para hacer la medición de impedancia de un elemento capacitivo, basta con conectar el equipo al capacitor de estudio, de acuerdo al esquema de la figura 6.

El lector podrá llevar a cabo esta sencilla experimentación con un capacitor de 100 μF a fin de familiarizarse con la instrumentación, el software y la medición de impedancia. Las condiciones son las siguientes: el potencial

al que se lleva a cabo la EIS puede ser de 40 mV, la señal de perturbación de 20 mV, el intervalo de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz, con 5 puntos por década. El factor de integración puede ser fijado en 40 ciclos por segundo. El diagrama de EIS que corresponde a esta experimentación deberá coincidir con el que se muestra en la figura 7.

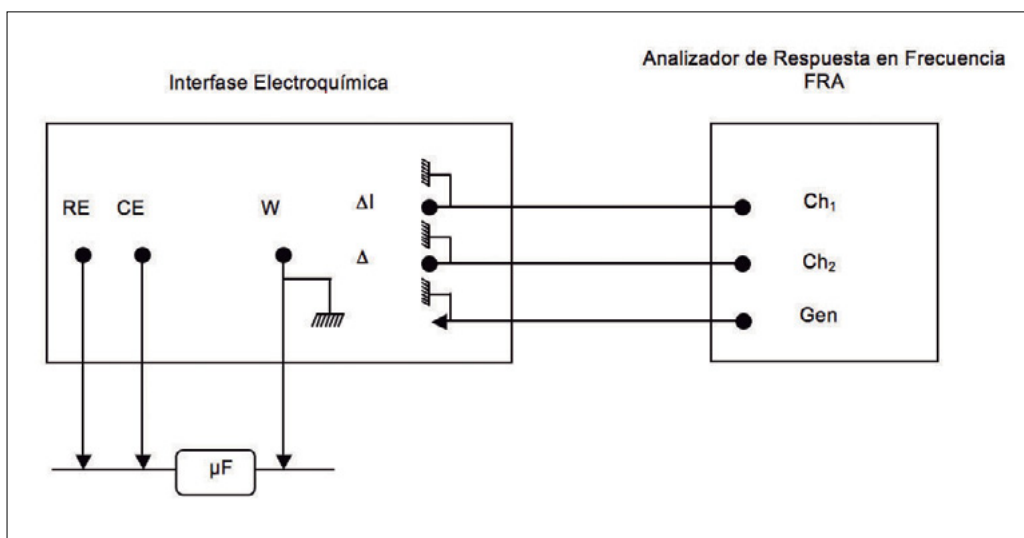
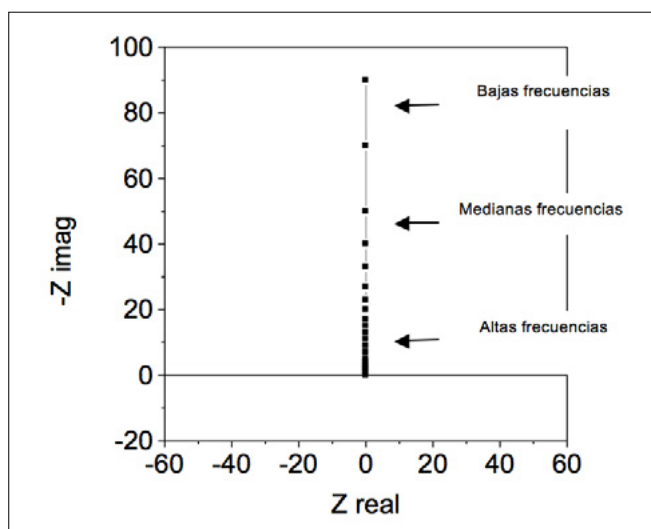


FIGURA 6. Impedancia de un capacitor

FIGURA 7. Diagrama de EIS en Nyquist para un capacitor



Se puede observar que la respuesta es una línea recta en todo el intervalo de frecuencias. Nótese que la parte de altas frecuencias tiene un valor de resistencia del electrolito igual a cero ($R_e = 0$).

Impedancia de un circuito R-C||R. La adición de una resistencia en serie R_1 y otra en paralelo R_2 puede ser representada por el circuito eléctrico $R_1-C||R_2$ de la figura 8a mientras que el diagrama de EIS correspondiente es mostrado en 8b.

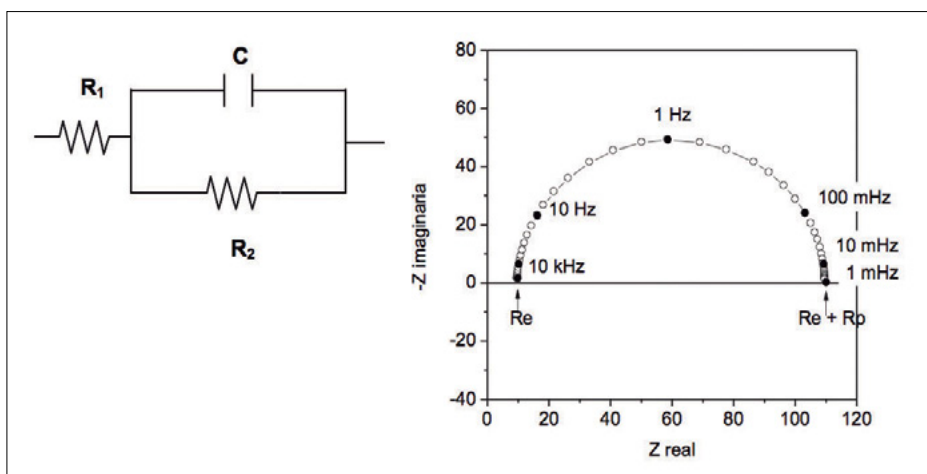


FIGURA 8. a) Circuito R-C||R

b) Espectro de impedancia correspondiente a un circuito R-C||R

Al producto de una resistencia por un capacitor, conectados en paralelo, se le conoce por constante de tiempo. La figura 8 muestra que la parte altas frecuencias inicia a un valor de R_1 mientras que la parte bajas frecuencias termina en R_2 . Como se mencionó anteriormente, R_1 es la resistencia del electrolito que, para el caso de recubrimientos, puede ser despreciada debido a que la impedancia de una interfase en presencia de un recubrimiento es muy grande, razón por la cual se utilizan soluciones conductoras (de baja resistividad).

En diagramas como el de la figura 8, el valor de R_2 puede ser debido a la resistencia a la transferencia de carga o la resistencia a la polarización. La literatura

muestra gran cantidad de estudios que tratan la comparación entre el valor de R_p obtenido por técnicas de corriente directa y R_p obtenido mediante EIS. Cabe recordar que para poder asignar a R_2 el carácter de resistencia a la polarización es necesario que esta se encuentre en muy bajas frecuencias ($f \rightarrow 0$).

Sin embargo, existe un tipo de información que puede ser obtenido en la parte altas frecuencias y que concierne al efecto capacitivo de la interfase metal/electrolito. Es oportuno señalar que esta información solo se puede obtener gracias a que EIS utiliza una señal alterna y el efecto capacitivo solo será evidenciado en presencia de este tipo de señal.

La figura 9 muestra de manera esquemática la variación de la onda sinusoidal en función del tiempo. Esto permite observar la zona de altas, medianas y bajas frecuencias.

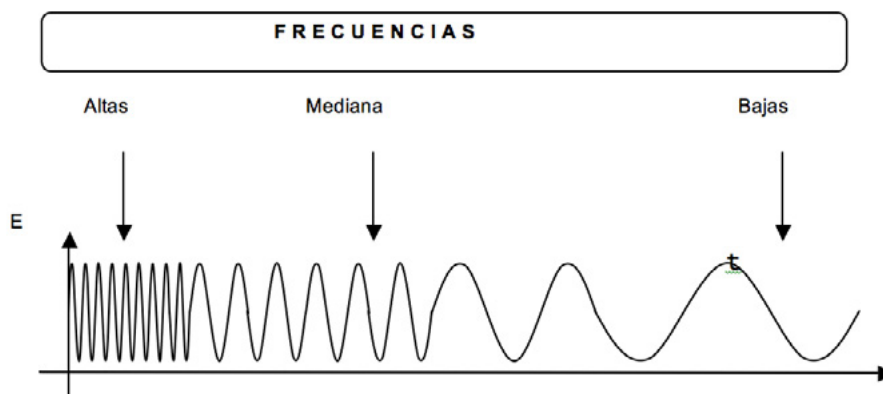


FIGURA 9. Variación del potencial de perturbación con el tiempo

Considerando la zona a altas frecuencias, se puede observar que la variación del potencial (dE) en función del tiempo es mayor en la zona altas frecuencias. Esto permite explicar porqué solo en la parte altas y medianas frecuencias es posible estudiar el efecto capacitivo de la interfase metal/electrolito. Asimismo, se puede explicar porqué mediante impedancia se puede determinar el valor de R_p cuando la frecuencia tiende a cero (dE/dt es pequeño).

La variación de potencial (dE) en función del tiempo puede ser relacionado con la corriente alterna que pasa por un elemento capacitivo, a través de la ecuación 4:

$$I(t) = \frac{C dE(t)}{dt} \quad (4)$$

Donde I , es la corriente en Amperes, C es el valor del capacitor en μF . La ecuación 4 muestra que un capacitor no es función del potencial, es más bien función de la velocidad con la que cambia el potencial respecto al tiempo. Asimismo, en la ecuación 4 se observa que con una señal de tipo directa como Rp, Tafel etc., no será posible evidenciar este comportamiento capacitivo.

La determinación del valor del elemento capacitivo permitirá conocer el espesor del material dieléctrico, a través de la expresión 5:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5)$$

Donde; ϵ_0 es el valor de la constante dieléctrica al vacío, ϵ_r corresponde a la constante dieléctrica o permitividad relativa del material dieléctrico, A es el área efectiva de las placas y d la distancia o espesor del material dieléctrico. En este sentido, cuando se trabaja con recubrimientos, inhibidores, bio-películas o películas pasivas, la técnica de impedancia permite obtener información útil y complementaria a las técnicas de corriente directa, esta información se encuentra en el elemento capacitivo de la interfase metal/electrolito.

La figura 8a muestra un elemento capacitivo en el circuito eléctrico que puede ser debido a un capacitor ideal o puede deberse a un elemento de fase constante (CPE por su significado en inglés: Constant Phase Element). Para conocer la naturaleza del elemento capacitivo se trazan los valores de la impedancia imaginaria contra la frecuencia, en una gráfica logarítmica. Si el valor absoluto de la pendiente es igual a uno se trata de un comportamiento ideal. Por el contrario, valores inferiores son considerados como un CPE. Originalmente, se pensó que el aplastamiento del semicírculo capacitivo podía ser

debido a rugosidad, heterogeneidad, cristalinidad entre otros fenómenos. En 1984, Brug y colaboradores publicaron un artículo para explicar el origen y significado de este tipo de comportamientos. En ese artículo, los autores señalan que en realidad no existen CPE's sino que más bien son solo capacitores puros pero de diferente magnitud y que la suma de todos estos elementos da como resultado un CPE, sin embargo, no se reportó evidencia experimental alguna en ese estudio. Actualmente, se publicó una evidencia experimental del artículo publicado por Brug y colaboradores, este estudio será discutido en el apartado espectroscopia de impedancia electroquímica local.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA APLICADA AL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS

Como se mencionó anteriormente, el estudio mediante EIS de una interfase metal/electrolito, en función del tiempo, permite evaluar la calidad de un recubrimiento a través del seguimiento del comportamiento capacitivo del sistema. En el caso particular de una superficie con un recubrimiento, la información que se obtiene mediante EIS permite caracterizar el deterioro del recubrimiento en función del tiempo de exposición en el medio electrolítico y hacer un seguimiento del ataque al metal una vez que el recubrimiento presente un deterioro.

La figura 10 presenta un esquema de una superficie metálica recubierta con una pintura en presencia de un electrolito conductor. Al tiempo cero, es decir, al momento de la inmersión, el recubrimiento se encuentra en sus mejores condiciones. Bajo estas condiciones, la interfase muestra un comportamiento meramente capacitivo. Debido a que la mayoría de los recubrimientos son relativamente gruesos, el valor de la capacitancia es pequeño. Cabe señalar que la parte resistiva en este caso, la resistencia del poro, es elevada debido a que al momento de inmersión en la superficie hay poca porosidad. En función del tiempo, la porosidad aumenta provocando una disminución del área de las placas del capacitor. Si se considera que el valor del capacitor, en este caso, el capacitor del recubrimiento, es directamente proporcional al área de las placas, entonces se tiene que, en función del tiempo, aumenta la

resistencia del poro y disminuye el valor capacitivo. Asimismo, la absorción de agua conduce a un incremento en el valor de la capacitancia debido a que la constante dieléctrica es por lo general mayor a la constante del recubrimiento antes de la absorción. Sin embargo, el diagrama de Nyquist difícilmente evidenciará este fenómeno y el diagrama permanecerá sin cambio en su forma evidenciando solo un cambio en la magnitud.

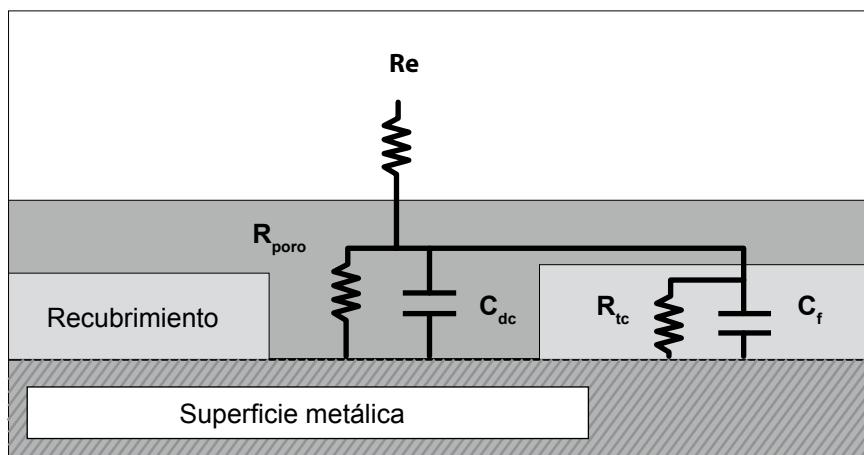


FIGURA 10. Esquema de una interfase metal/electrolito en presencia de un recubrimiento

El incremento de la porosidad en función del tiempo conduce al deterioro del recubrimiento y al subsiguiente ataque de la superficie metálica por el electrolito, a través de la porosidad en el recubrimiento y a la baja resistividad del poro al paso de los electrones, es decir, a medida que el tiempo transcurre, el poro deja de tener un carácter resistivo para adoptar un carácter más y más conductor.

El contacto del electrolito con la superficie metálica libre de recubrimiento conducirá a una segunda constante de tiempo debida a la resistencia a la polarización del metal y a la capacitancia de la doble capa, ambos parámetros son dependientes del área. En este sentido, si el área expuesta del metal aumenta entonces la resistencia a la polarización disminuye, sin embargo, el efecto capacitivo de la doble capa experimenta un aumento en su valor (el aumento en las placas del capacitor aumenta el valor del mismo).

La figura 11 muestra un diagrama de impedancia con dos constantes de tiempo. El primer semicírculo capacitivo corresponde a la constante de tiempo atribuida al recubrimiento y el segundo semicírculo corresponde a una segunda constante de tiempo debida al contacto directo del electrolito con la superficie metálica.

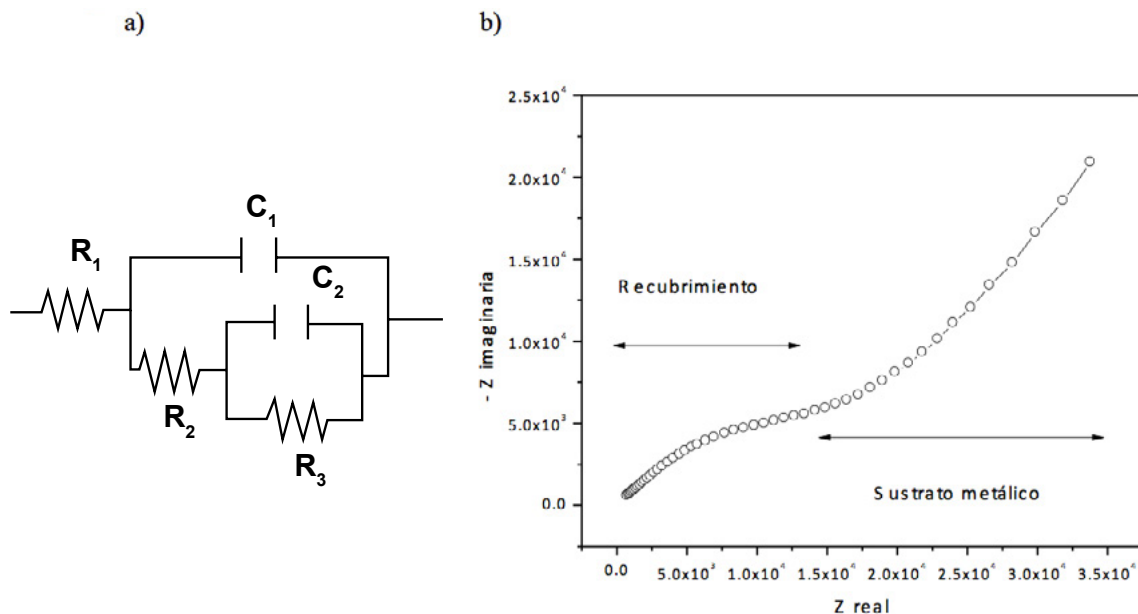


FIGURA 11. Representación de una interfase metal/electrolito en presencia de un recubrimiento, a) Dos circuitos R-C||R y b) diagrama de Nyquist

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS LOCALES EN EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS ^[11-15]

Este tipo de metodologías surge con el propósito de obtener información complementaria a las técnicas existentes y para dar respuesta a afirmaciones de las cuales no se tiene evidencia; por ejemplo, el verdadero origen y significado del elemento de fase constante, el proceso de nucleación de una capa pasiva, el desarrollo en dos o tres dimensiones de una biopelícula, el mecanismo de protección de los inhibidores, el efecto de la microestructura y las impurezas en el

proceso de corrosión, el desempeño de un recubrimiento y la distribución de la(s) constantes de tiempo a lo largo de una superficie, entre otros.

Alrededor de los años setenta, Isaacs y colaboradores intentan medir los pulsos del cerebro utilizando los principios de las técnicas electroquímicas, sin embargo, el resultado no fue completamente satisfactorio. Ante esta situación, Isaacs y colaboradores comienzan a desarrollar sus propias herramientas con el propósito de alcanzar el objetivo.

En 1980, estos investigadores reportan la medición de una corriente directa (CD) mediante un captor micrométrico. Este hecho que aparece en el dominio de la medicina permitió el nacimiento de las técnicas locales en el área electroquímica. Entre estas metodologías se pueden citar:

- * Scanning vibrating electrode technique (SVET)
- * Scanning Kelvin Probe (SKP)
- * Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS)
- * Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)

Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS)

En 1997 Keddam y colaboradores sugieren que si es posible medir una señal de corriente directa local, entonces también es posible medir una señal de corriente alterna local. Así nace lo que actualmente conocemos por espectroscopia de impedancia electroquímica local o LEIS por sus siglas en inglés. No obstante de que el principio de esta metodología es el mismo que el de la impedancia presentada en una sección previa, vale la pena detallar el principio de una medición electroquímica local.

Principio de una medición electroquímica local

Si se considera una interfase metal/electrolito bajo una perturbación moderada, es decir, que permita conservar la condición de equilibrio. En estas

condiciones, la señal de perturbación genera un gradiente de potencial en la superficie metálica a través de líneas equipotenciales paralelas a la superficie como se muestra en la figura 12. Por otra parte, Newman muestra que en un plano perpendicular a la superficie aparecen líneas de corriente debido a la presencia de sitios activos en la superficie. Tomando en consideración lo anterior, el gradiente de potencial puede ser medido bajo dos suposiciones. Primero, que la resistencia del electrolito es constante y segunda, que la medición del gradiente de potencial se lleva a cabo en una sola componente del vector de corriente.

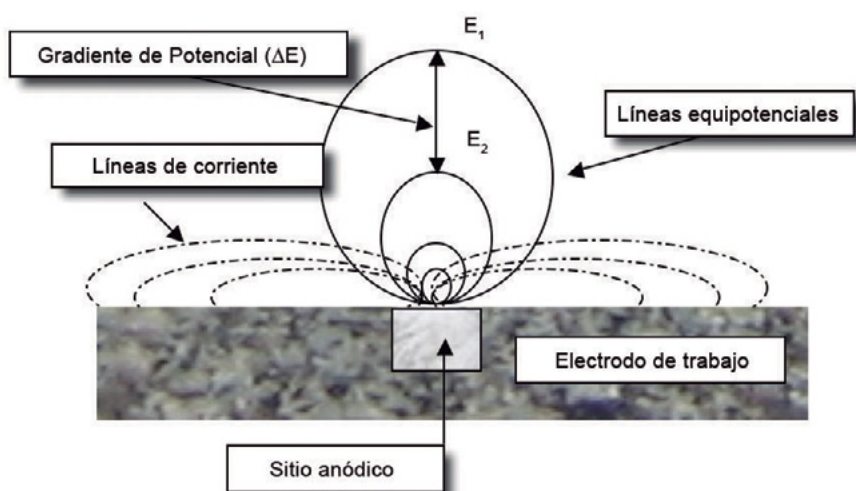


FIGURA 12. Distribución de líneas equipotenciales y líneas de corriente local

El dispositivo que permite la medición de corriente local es conocido por “bi-electrodo”. Este dispositivo permitirá la medición del gradiente de potencial generado por la perturbación (ΔE) (ver figura 12) a través de dos alambres micrométricos de platino. A partir de este valor y considerando la resistencia del electrolito constante, se puede calcular la corriente local a través de la ecuación 6.

$$i_{local} = \frac{\Delta E}{d\sigma} \quad (6)$$

Donde i_{local} es la corriente local en amperes, σ es la resistencia del electrolito en ohms y d es la distancia entre los dos alambres de platino.

Impedancia electroquímica local

Como se mencionó anteriormente, la espectroscopia de impedancia electroquímica local reposa en el mismo principio que la técnica EIS. En este sentido, la expresión para la impedancia local estará dada por la ecuación 7.

$$Z_{local}(w) = \frac{\Delta E_{local}(w)}{\Delta I_{local}(w)} \quad (7)$$

Nótese que la ecuación 7 es la relación de dos gradientes locales en función de la frecuencia (w). En la sección “Principio de una medición electroquímica local” se presentó la medición de una corriente local a partir de un dispositivo llamado bi-electrodo. El gradiente de potencial presentado en el numerador de la ecuación 7 se refiere a la diferencia de potencial del sustrato y el alambre de platino más próximo a la superficie metálica. Bajo este concepto, es necesario hacer especial énfasis en disminuir la distancia (d) entre el alambre de platino del bi-electrodo y la superficie del sustrato sobre la cual se desea medir el potencial local (figura 13).

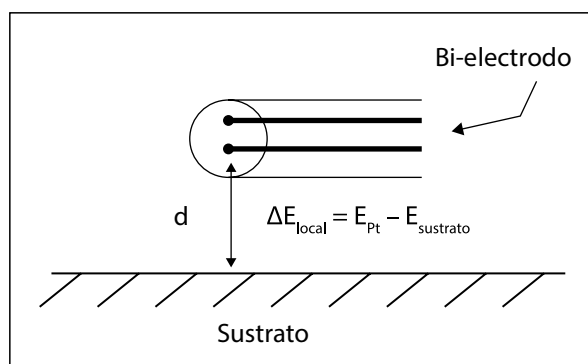


FIGURA 13. Medición de un potencial local mediante un bi-electrodo

Instrumentación empleada en impedancia local

Además de hacer uso de una interfase electroquímica, un FRA y una computadora que permita almacenar los datos experimentales, la técnica LEIS requiere de un dispositivo que permita medir una corriente local llamado “bi-electrodo” y un sistema de posicionamiento x, y, z .

El bi-electrodo está constituido por dos microelectrodos de platino confinados en un tubo bicapilar en forma de “L”. Existe también otro modelo que consiste de un anillo y una punta, ambos en platino. Las figuras 14a y 14b presentan las fotografías de estos bi-electrodos.

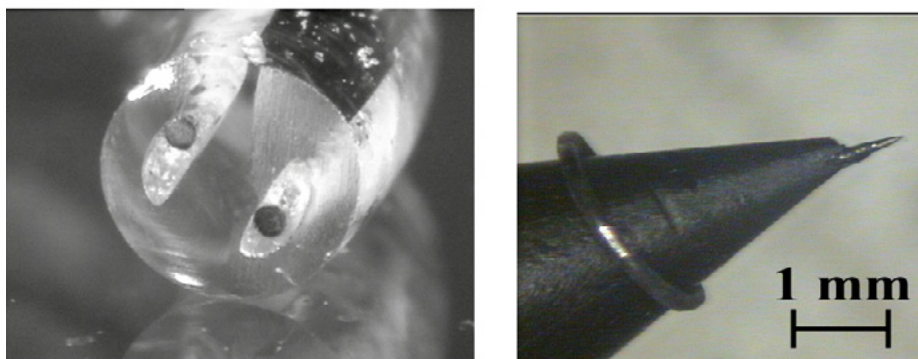


FIGURA 14. a) Extremidad del bi-electrodo b) bi-electrodo en punta

El motor o sistema de posicionamiento permitirá que la distancia entre el bi-electrodo y el sustrato sea mínima, lo cual, como se mencionó anteriormente es un requisito para la medición del potencial local. Asimismo, con este sistema se podrá desplazar el bi-electrodo en escala micrométrica a lo largo de la superficie metálica que se desea estudiar.

Aplicaciones de la impedancia local LEIS

En función de la frecuencia, la técnica LEIS se puede llevar a cabo a través de un barrido de frecuencia como normalmente es llevada a cabo para obtener un espectro de impedancia o de otra forma, la medición de impedancia

se puede llevar a cabo a una frecuencia fija. En este caso, como la interfase es perturbada con una señal de corriente alterna pero a una sola frecuencia se podrá tener información de la reactividad de la superficie a través de un mapa de reactividad que evidencie zonas anódicas y catódicas.

Tomando en consideración el motor de desplazamiento, la técnica LEIS permite obtener diagramas de impedancia de manera local. La información que proporcionan estos espectros locales permite saber cuál es el rol de las fases en un material metálico, de qué manera actúa un inhibidor, también se puede obtener información acerca del estado de un recubrimiento, la evolución de este en función del tiempo. En el área de la corrosión inducida por microorganismos es posible identificar las zonas en las cuales se desarrolla la biopelícula y de qué manera se desarrolla, es decir, en dos dimensiones (sobre la superficie) o en tres dimensiones (preferencialmente en volumen). A través de esta técnica, se ha podido dar una nueva explicación al verdadero origen del elemento de fase constante (CPE) que hasta el momento no se tenía. Asimismo, es factible saber si un recubrimiento es o no poroso y en qué zonas hay mayor reactividad.

Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)

Con el propósito de tener información acerca de la reactividad de un sustrato en un sitio determinado, Bard y colaboradores publican la detección de una superficie polarizada mediante el uso de un captor micrométrico. Esta experimentación tuvo varias implicaciones tales como el uso de un microscopio para posicionar el captor lo más cerca posible al sustrato en estudio y otro potencióstato con el propósito de polarizar el captor. A partir de entonces, se conoce a este arreglo como microscopio electroquímico. El microscopio electroquímico (SECM por sus siglas en inglés) utiliza un captor conocido por ultramicroelectrodo o UME que puede ser polarizado (independientemente del sustrato de estudio) y desplazado encima de la superficie para identificar las zonas que se comportan de manera conductora o de manera aislante. En este sentido, el SECM permite obtener información acerca de la reactividad y de la topografía de la superficie en función de la resolución espacial del UME.

Principio del SECM

El principio de esta metodología reposa en la utilización de un par redox en solución que permita la conducción entre el UME y el sustrato que se desea estudiar. En este sentido, si se lleva a cabo la reacción de oxidación-reducción la superficie se comporta de manera conductora mientras que si solo se lleva a cabo una de las dos reacciones (oxidación o reducción) la superficie se comporta de manera aislante.

Instrumentación empleada en el microscopio electroquímico

La figura 15 muestra los equipos empleados en esta técnica. Se muestra un bi-potenciostato empleado para polarizar de manera independiente el UME y el sustrato que se estudia. El UME es un ultra microelectrodo de platino con un diámetro que puede ir desde diez micrómetros hasta el orden de nanómetros. El tamaño dependerá entre otras cosas de la resolución espacial que se desea obtener y de las características de la muestra como son: tamaño de grano, tamaño de poro, tamaño de la falla de un recubrimiento etc. Cabe señalar que entre más pequeño sea el UME el grado de dificultad para recuperar una corriente es mayor.

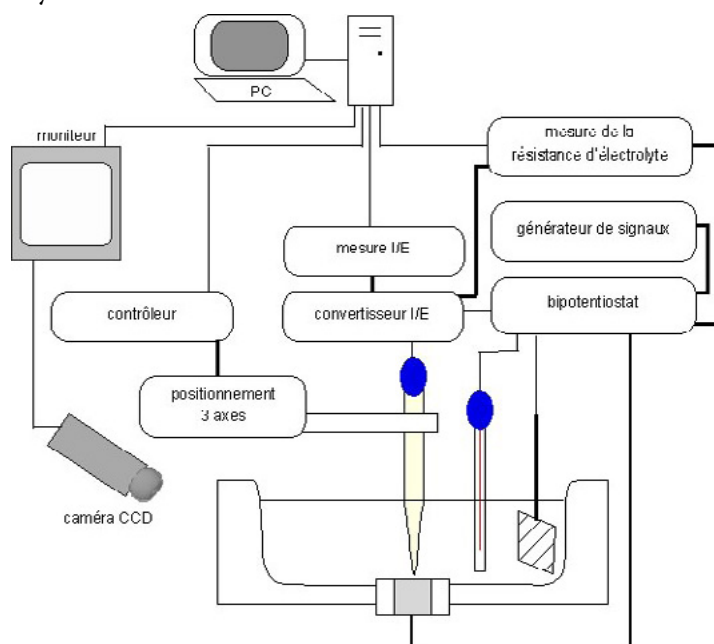


FIGURA 15.
Microscopio
electroquímico

Con la ayuda de un microscopio y un motor de desplazamiento micrométrico, se posiciona, lo más cerca posible el UME de la superficie metálica. Asimismo, el motor de desplazamiento permite mover el UME a lo largo de la superficie (scanning) con el propósito de obtener un mapa de reactividad.

La señal de perturbación puede ser a través de una señal directa o una señal alterna enviadas por el bi-potenciostato. Los resultados experimentales son enviados y almacenados en una computadora.

Aplicación del SECM

El microscopio electroquímico permite obtener información acerca de la reactividad y de la topografía de la superficie en presencia de productos de corrosión o en presencia de recubrimientos orgánicos e inorgánicos. También es una herramienta útil en el estudio de mecanismos de reacción. Si se trabaja en corriente alterna, permitirá obtener información del espesor de un recubrimiento y de su evolución en función del tiempo de exposición.

El SECM puede ser manipulado en tres modos básicamente:

- a) feedback
- b) positive feedback
- c) negative feedback

La figura 16 presenta los tres modos para caracterizar una interfase en presencia de un par redox y en función de la distancia entre el UME y el sustrato.

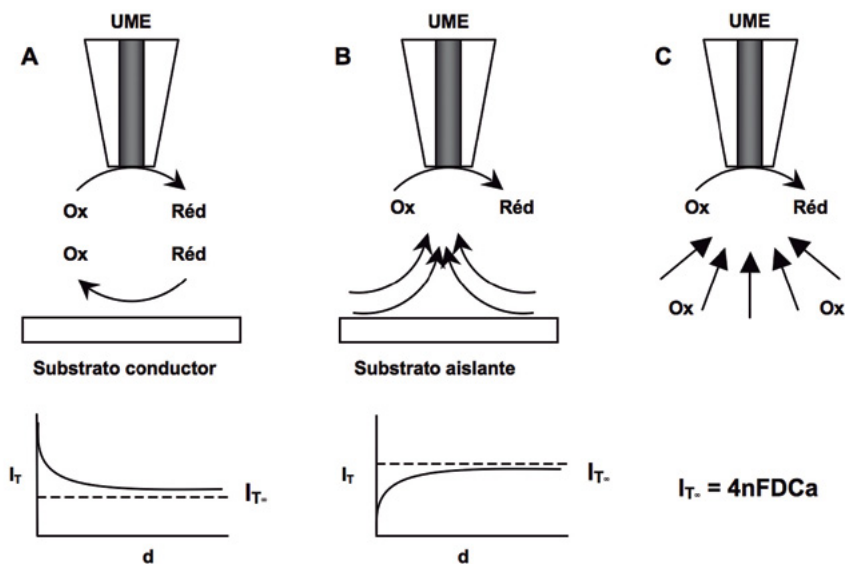


FIGURA 16. Modo de operación del SECM a) Positive feedback b) Negative feedback y c) UME lejos del sustrato

Modo feedback. Este modo consiste en utilizar un par redox en la solución electroquímica y aplicar un potencial al UME tal que, la corriente que lo atraviesa sea igual a la corriente estacionaria límite de la zona de difusión. Esto solo podrá suceder cuando la distancia entre el UME y el sustrato sea mayor a 2 o 3 veces el diámetro del UME. En estas condiciones, la corriente estará dada por la ecuación 8.

$$i_{T\infty} = 4nFDCa \quad (8)$$

Donde, n es el número de electrones transferidos durante la reacción de oxidación-reducción, D es el coeficiente de difusión de la especie que se oxida. F es la constante de Faraday, C es la concentración y a es el radio del UME.

Modo positive feedback. Este modo es utilizado para caracterizar una superficie conductora a través del par redox en solución. Si el sustrato se comporta de manera conductora la especie oxidada pasará a su estado original de oxidación por un proceso electroquímico, químico o enzimático. A medida que la distancia entre el UME y el sustrato disminuye la corriente aumenta.

Modo negative feedback. El acercamiento del UME hacia el sustrato mostrará una disminución de la corriente que lo atraviesa cuando el sustrato se comporte como un aislante. En estas condiciones el par redox experimentará un efecto de difusión que se favorecerá a medida que la distancia entre el UME y el sustrato tienda a cero.

La figura 17 muestra un mapa de reactividad obtenido por SECM sobre una aleación bifásica de magnesio, aluminio y zinc (AZ91).

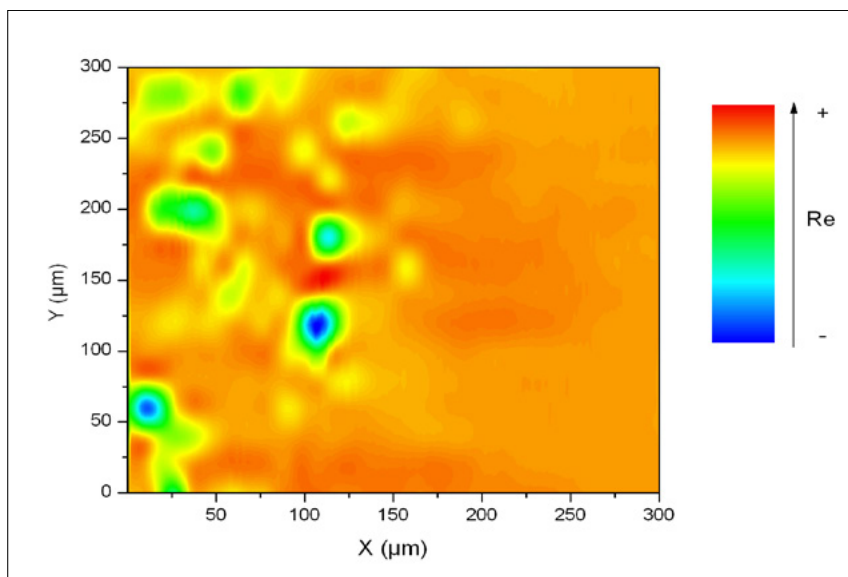


FIGURA 17. Mapa de reactividad mediante el SECM en una aleación de magnesio (AZ91)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.D Macdonald. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion, *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. Ed. R. Varma and J. R. Sel, Science, Wiley, New York, (1991), p. 515.

- [2] M. E. Orazem. Proceedings Nace Corrosion, 1998, Paper 302
- [3] K. Hladky, L.M. Callow, J. L. Dawson. Br. Corros. J. 15, 1 (1980) 20
- [4] S.R. Taylor, E. Gileadi. Corrosion. 51, 9 (1995) 664
- [5] Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM G5 – 87 Philadelphia, Pennsylvania
- [6] M. Stern, L. Geary. J. Electrochem. Soc, 102 (1955) 609
- [7] M. Stern, L. Geary. J. Electrochem. Soc, 109 (1955) 56
- [8] R. Cottis, S. Turgoose. Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy. NACE 1999
- [9] M. Stern. Corrosion. 19 (1958) 60.
- [10] F. Geenen. Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements: a study of coating structure adhesion and underfilm corrosion. PhD Thesis, TU Delft, Delft University of Technology, 1991.
- [11] Lin Niu, Yuehua Yin, Weikuan Guo, Min Lu, Ruijie Qin, Shenhao Chen. J. Mater Sci (2009) 44:4511-4521.
- [12] R.M. Souto, Y. González-García, S. González. Prog. Org. Coat. 65 (2009) 435-439.
- [13] R.M. Souto, Y. González-García, S. González. Corr. Sci. 47 (2005) 3312-3323.
- [14] R.M. Souto, Y. González-García, S. González, G.T. Burstein. Corr. Sci. 46 (2004) 2621-2628.

BASES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y SU APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Dr. Arturo Barba Pingarrón, Centro de Ingeniería de Superficies
y Acabados (CENISA) Facultad de Ingeniería, UNAM

La microscopía electrónica de barrido se emplea usualmente como técnica de caracterización para el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Esta técnica permite observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales, incluida claro está la Ingeniería de Superficies. Una característica importante de la microscopía electrónica de barrido (SEM/MEB), en particular, es que se pueden conseguir imágenes tridimensionales, además de la sencillez en la preparación de muestras y la posibilidad, si se cuenta con los accesorios apropiados, de efectuar análisis químico puntual fundamentalmente cualitativo, de las muestras por evaluar.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido deriva en gran medida de la enorme variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en la superficie y zonas cercanas del espécimen y de la facilidad de los procesos de preparación de las muestras. Las interacciones pueden dar información sobre la composición de las piezas, su topografía y pueden estudiarse, con la adecuada preparación, casi todo tipo de materiales. Asimismo, se puede

utilizar, por ejemplo, para observar grietas, superficies de fracturas, procesos y productos de oxidación y corrosión, soldaduras, recubrimientos, huellas de desgaste y muchos fenómenos más, incluso varios de ellos, in situ, en el propio microscopio. Por mencionar algunos ejemplos en este sentido, se pueden calentar en el interior de los microscopios muestras con lo que es posible monitorear transformaciones de fases y se puede, asimismo, aplicar alguna clase de carga mecánica sobre las piezas para evaluar sus efectos.

Con la figura 1 se puede tener alguna idea de las similitudes y diferencias entre los arreglos de lentes y de otros elementos en los microscopios ópticos y electrónicos.

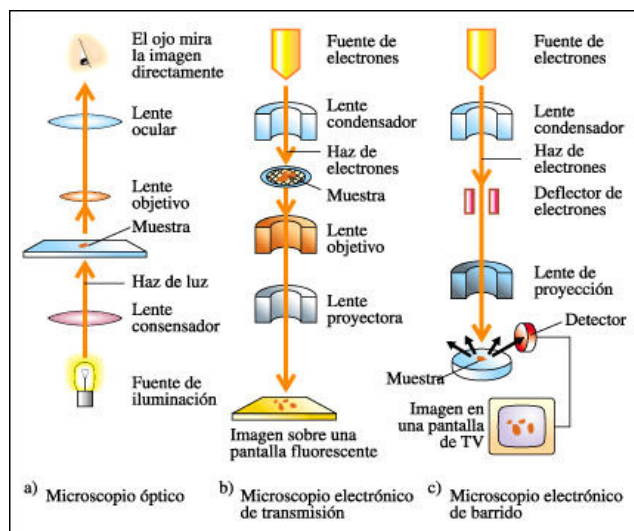


FIGURA 1. Esquemas de arreglos de lentes y elementos en microscopios ópticos y electrónicos (http://www.fisicanet.com.ar/biologia/celulas/visitando_el_mundo_celular.php)

GENERACIÓN DE LOS ELECTRONES

La forma de generar los electrones para poder llevar a cabo las observaciones en microscopía electrónica es por medio de dos fenómenos físicos:

1. Por efecto termoiónico
2. Por emisión de campo

El efecto termoiónico ocurre cuando se aplica una diferencia de potencial a un filamento, de modo que este se caliente y alcance una temperatura tal que el material del filamento desprende electrones (y otras radiaciones), que se colectan, coliman y enfocan para formar sucesivamente el haz de electrones apropiado para su uso en el microscopio electrónico de barrido.

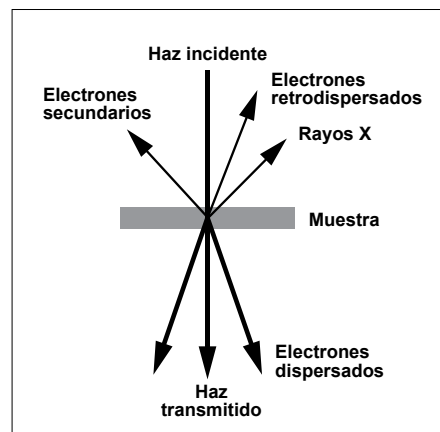
El otro efecto físico utilizado para obtener un haz de electrones es por emisión de campo. La gran ventaja de utilizar este tipo de fuente de electrones es su monocromaticidad, la cual no puede ser obtenida tan eficientemente con el efecto termoiónico.

FIGURA 2. Ejemplo de filamento y capucha Wehnelt (<http://nau.edu/cefns/labs/electron-microprobe/glg-510-class-notes/instrumentation/>)



La fuente de tungsteno es la más económica, robusta y fácil de reemplazar, desafortunadamente, es el emisor con las propiedades físicas más limitadas. Los cristales de hexaboruro de lantano (LaB_6) pueden ser producidos con una punta muy fina de un radio de aproximadamente una o pocas μm , lo que resulta determinante para el diámetro del haz el cual se pretende que sea lo más pequeño posible para optimizar brillantez, coherencia y resolución.

FIGURA 3. Posibles interacciones (más comunes) entre el haz electrónico incidente y un material. (http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html)



La figura 3 muestra una evidencia del resultado de las interacciones más comunes entre el haz de electrones y el material en estudio. Respecto a lo que se puede generar en el microscopio electrónico de barrido, las principales interacciones resultantes son los electrones secundarios, electrones de baja energía que brindan información topográfica de la superficie del material y los electrones retrodispersados, de mayor energía y que pueden diferenciar, en razón del número atómico, los diversos elementos (usualmente con diferentes tonalidades en las imágenes) que forman un material y finalmente, los rayos X característicos, con los cuales, de modo semejante a lo que ocurre en el microscopio electrónico de transmisión (MET), se puede obtener información de composición química elemental y puntual de alguna zona del material bajo estudio. Una idea de los niveles de profundidad que se pueden alcanzar (lo cual finalmente depende del voltaje empleado y del material en estudio) y la ubicación de las interacciones resultantes, se ve en la figura 4.

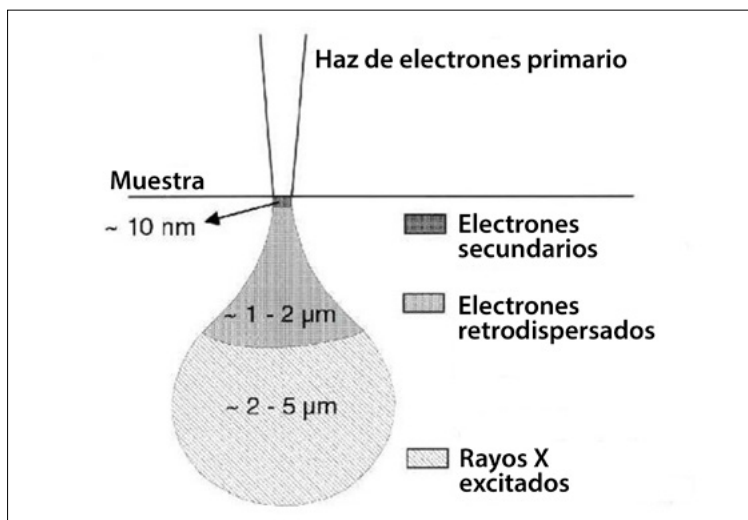


FIGURA 4. Zonas donde se generan los diferentes resultados de interacción entre las muestras y el haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido (<http://www.inorganic-chemistry-and-catalysis.eu/people/technical-staff/marjan-versluijs-helder/home.html>)

LENTE EN LOS MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS

Un microscopio electrónico no utiliza lentes de vidrio como los empleados en microscopía de luz. Los electrones fueron enfocados con éxito por primera vez con un electromagneto diseñado por Busch en 1927. Y en 1931 Ernst Ruska incorporó este sistema para su primer microscopio electrónico construido junto con Max Knoll. Por el diseño del microscopio electrónico de transmisión, E. Ruska obtuvo el Premio Nobel de Física en el año 1986 compartiéndolo con Gerd Binnig y Heinrich Rohrer por la invención del microscopio de efecto túnel.

La emisión del haz de electrones tanto en el MET como el MEB es similar. Las lentes son de igual forma, lentes electromagnéticas y el viaje del haz es el mismo a través de la lente condensadora. La primera diferencia que se puede encontrar al seguir el viaje de los electrones con respecto al MET son las bobinas deflectoras. Estas bobinas desviarán al haz respecto del eje óptico (figura 5), para así poder "barrer" la muestra en estudio.

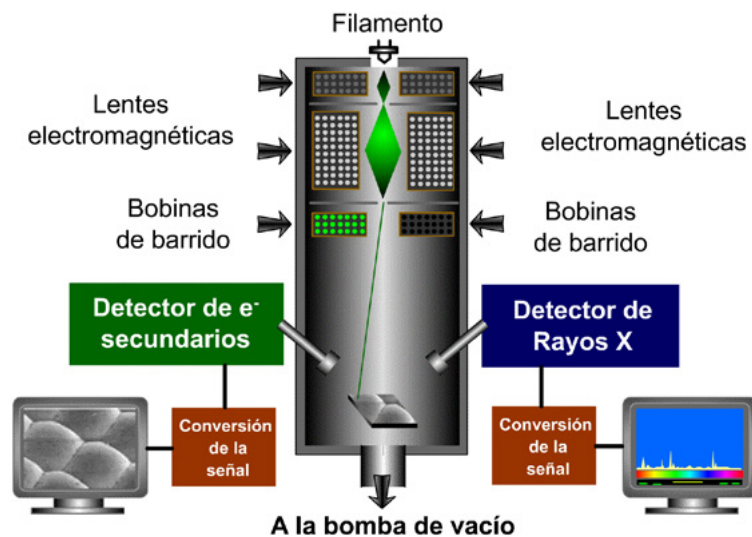


FIGURA 5. Arreglo de lentes y detectores en el MEB (<http://up.cerebrodigital.org/media/partes-del-microscopio-electronico-de-barrido>)

Después, continúa la lente objetiva, algunas veces denominada segunda lente condensadora debido a la posición que guarda respecto a la primera lente condensadora. Sin embargo, es importante remarcar que en el viaje de los electrones, habiendo pasado previamente por las bobinas deflectoras, después interaccionarán con la muestra y esta respuesta contiene la información con la que se formará la imagen en esta lente.

Uno de los parámetros más importantes para la formación de la imagen es la distancia entre la muestra y el plano imagen, conocido como distancia de trabajo (*WD working distance*). Dependiendo del microscopio y del tipo de muestra esta distancia variará. Son deseables distancias de trabajo pequeñas a mayores ampliificaciones debido a que el punto focal creado por la lente objetiva estará más cercano a la zona de observación. Sin embargo, para una distancia de trabajo grande se tendrá la ventaja que a bajas ampliificaciones puede obtenerse una gran profundidad de campo; el cual es uno de los parámetros más importantes en el MEB ya que proporciona la información en 3 dimensiones, teniendo una gran cantidad de planos en foco.

La colección de los electrones secundarios en la lente objetiva tiene la ventaja de que toma solo los electrones secundarios con su campo electromagnético y los desvía hacia el detector. Dependiendo del tipo de detectores con los que cuente en el equipo, serán las capacidades de cada instrumento para que pueda hacer cierto tipo de análisis. En el caso de microscopía electrónica de barrido, comúnmente serán utilizadas las siguientes señales:

- a) Electrones secundarios.
- b) Electrones retrodispersados.
- c) Rayos X característicos. Mediante EDX y WDX, se puede generar información analítica, conocida más genéricamente como microanálisis, dada su capacidad de revelar información a niveles de micrómetros de zona de estudio.

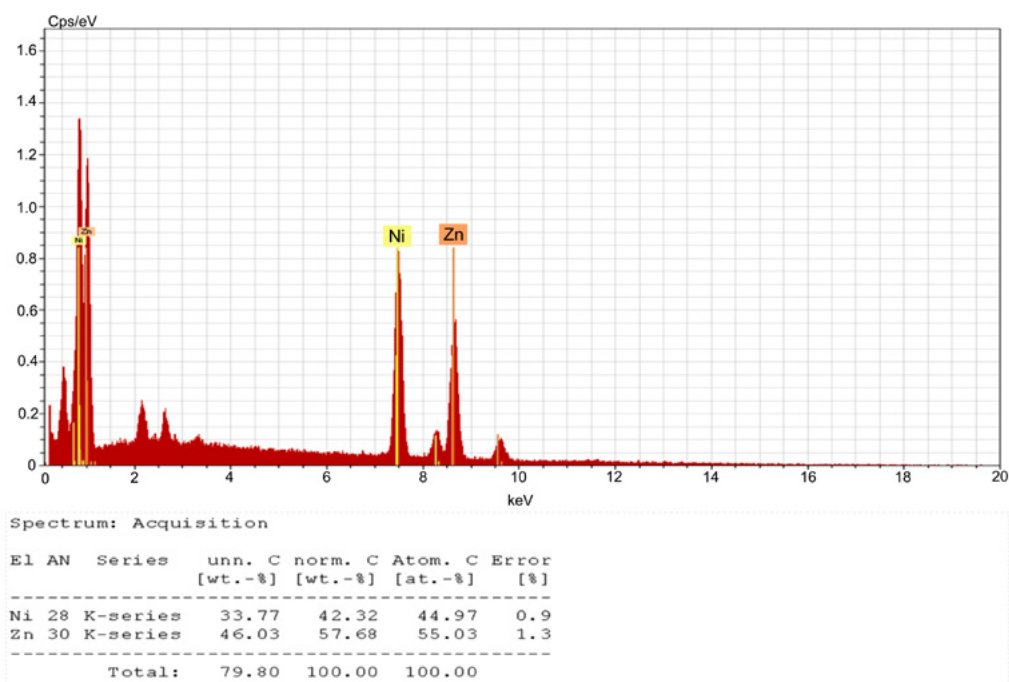


FIGURA 6. Ejemplo de un espectro de microanálisis de un electrodepósito Zn-Ni.^[18]

La imagen topográfica es una contribución principalmente de los electrones secundarios (SE) que son los electrones que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente (lo que implica una significativa reducción de la energía original de estos electrones) y son aquellos electrones que cuentan con una energía menor a 50 eV. Este es un valor arbitrario aunque el 90% de los electrones secundarios son emitidos a menos de 10 eV.

La emisión de electrones secundarios es sensible a las condiciones superficiales de la muestra. En una superficie limpia (y si existe un alto vacío en la cámara) los electrones secundarios tendrán mayor energía que en una superficie con presencia de polvo u otra clase de impurezas, por ejemplo.

Los MEB usualmente trabajan con un voltaje de aceleración de aproximadamente 40 kV aunque en algunos microscopios puede llegar a valores cercanos a 100 kV. El sistema de iluminación consta de las siguientes partes.

- i) El filamento, que es la fuente de electrones y los emite por emisión termoiónica
- ii) La capucha Wehnelt
- iii) El ánodo

En el caso de la capucha Wehnelt esta es la que hace que los electrones converjan dentro del cañón, también se encarga de controlar la cantidad de electrones emitidos por el filamento.

Por otro lado, el ánodo produce un potencial positivo de tal manera que los electrones son acelerados a través de este. Entre la capucha Wehnelt y el ánodo se forma un primer *crossover* (cruce) o punto de enfoque del haz de electrones. El control sobre este primer cruce (*crossover*) será de primordial importancia ya que a partir de este diámetro se tendrá que trabajar con el resto de las lentes del microscopio y por ende el diámetro del haz que controla la cantidad de electrones que chocan con la muestra.

ELECTRONES RETRODISPERSADOS

La señal de electrones retrodispersados (BSE *backscattering electrons*) es una respuesta a dispersiones elásticas. Una fracción de ellos, al incidir en una superficie plana son expulsados a través de la misma superficie por la que penetraron.

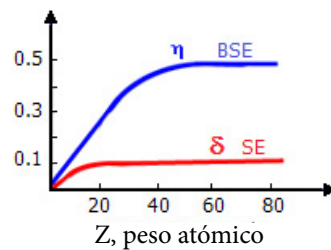
Los BSE ofrecen una señal muy útil en el MEB. Éstos responden a la composición elemental de la muestra (contraste por número atómico), superficial local de diversos ángulos (topografía o contraste de la forma), cristalografía (conducción de electrones), y campos magnéticos internos (contraste magnético). Estos electrones eliminan una cantidad significativa de la energía total del haz primario el cual podría contribuir a la producción de radiación secundaria que da pie a poder medir rayos X característicos en análisis cuantitativos de microanálisis. El conocimiento de estas propiedades es necesario para una apropiada interpretación de las imágenes y un procedimiento correcto de interpretación del microanálisis.

CONTRASTE POR NÚMERO ATÓMICO

El contraste por número atómico tiene las siguientes características:

1. Las regiones de un elevado número atómico aparecen con alta brillantez en relación con las regiones de bajo número atómico. Entonces, los niveles de grises pueden ser interpretados como regiones de diferente composición con un incremento en el número atómico correspondiente al incremento de la brillantez.

FIGURA 7. Relación entre intensidad de rayos X característicos y el peso atómico (http://www.emal.engin.umich.edu/courses/sem_lecturecw/SEM_se1.html)



2. La magnitud del contraste por número atómico puede predecirse. Puede hacerse uso de la sensibilidad al número de electrones retrodispersados en el detector, esto es, la electronegatividad del detector.
3. Aquellos elementos separados por solo una unidad de peso atómico producen muy bajo contraste. Por ejemplo Al y Si permiten un contraste de solo un 6.7%, en cambio para pares de elementos separados ampliamente de número atómico el contraste es mucho mayor. Por ejemplo, Al y Au producen un contraste del 69%.
4. La influencia del ángulo de incidencia es notoria en el contraste de número atómico. El coeficiente de retrodispersión para muestras de gran inclinación tiende hacia un valor similar a la unidad del ángulo de inclinación. Así que, el contraste por número atómico entre dos elementos decrece tanto como el ángulo se incrementa.
5. La localización del detector también será crucial en la eficiencia de la colección para la obtención del mejor coeficiente de retrodispersión. La ubicación más favorable del detector para un buen contraste de número atómico es debajo de la posición del punto de impacto del haz sobre la muestra.

CONTRASTE TOPOGRÁFICO

El contraste topográfico incluye todos aquellos efectos por los cuales la topografía o forma de la muestra puede ser transformada a una imagen, aunque la mayor parte de las aplicaciones de un MEB envuelven el estudio de la forma de la muestra; el contraste topográfico es debido al número de trayectorias de electrones retrodispersados y depende del número de electrones secundarios que estén entre la superficie y el ángulo de incidencia del haz. Excepto para bajas ampliaciones, el haz incidente puede ser considerado campo de escaneo efectivo paralelo al haz primario. El ángulo de incidencia varía dependiendo de la inclinación que tenga la muestra en ese punto específico. En cada punto de incidencia del haz el número de electrones secundarios son medidos por el detector E-T dando una información directa de inclinación de la muestra.

Los efectos que contribuyen a la formación del contraste topográfico son:

1. El coeficiente de retrodispersión se incrementa como una función de la inclinación de la muestra. La mayor inclinación de la superficie local es para el haz incidente, que significa el mayor coeficiente de retrodispersión.
2. La distribución angular de los electrones retrodispersados es fuertemente dependiente del ángulo de la superficie local. Cuando el ángulo de inclinación local aumenta, la distribución angular se desvía gradualmente, distorsionándose en un pico de distribución fuera.

En todas las superficies que han sido incididas por el haz primario produciendo electrones retrodispersados, las superficies que están al frente del detector de centelleo siempre recibirán la mayor parte de los BSE ya que estos se emiten principalmente en esa dirección. Por lo anterior esta es una señal preferentemente detectable. Cualquier superficie inclinada en dirección opuesta al detector envía cierta cantidad de BSE y como resultado hay una señal muy baja por lo que la superficie aparecerá oscura.

La mayor parte de la distribución de la energía es dominada por los BSE. A una energía muy baja, esto es, menor de 50 eV, el número de electrones

emitidos por la muestra se incrementa agudamente a un nivel mucho mayor de lo que se esperaría como contribución de los BSE. Este incremento en la región III es debido al fenómeno de la emisión de electrones secundarios (SE). Los SE son electrones que salen de la muestra durante la dispersión inelástica de un haz de electrones energético, los cuales son directamente definidos por su energía cinética. Esto es, todos los electrones emitidos con una energía menor de 50 eV son seleccionados arbitrariamente y considerados como secundarios. Sin embargo, parte de BSE también son incluidos, siendo su efecto realmente despreciable.

Las diferentes ampliificaciones que tiene un MEB estarán definidas por la excitación de las bobinas de barrido, no de la lente objetiva. Debe recordarse que la lente objetiva sirve para determinar el foco del haz. Una vez que la lente objetiva ha determinado la excitación necesaria para ubicar el plano focal de una imagen en alta ampliificación, es posible tener imágenes enfocadas de menor ampliificación en la misma zona (figura 8).

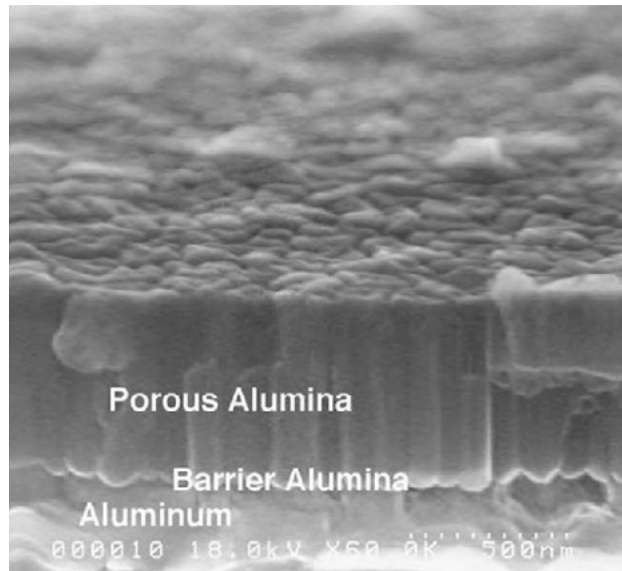


FIGURA 8. Imagen topográfica de revestimiento de óxido de aluminio (<http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/nanoarrays-synthesized-from-porous-alumina-part-2-nanotechnology/>)

EJEMPLOS DE APLICACIÓN AL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS Y TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

La figura 9 presenta la imagen de MEB de un recubrimiento de base zinc con partículas de carburo de silicio sobre acero al carbono producido mediante una tecnología de proyección térmica por flama y obtenida a través de electrones retrodispersados en la que destaca la presencia de las partículas aciculares, la buena adherencia del revestimiento y evidencias de medición del espesor.

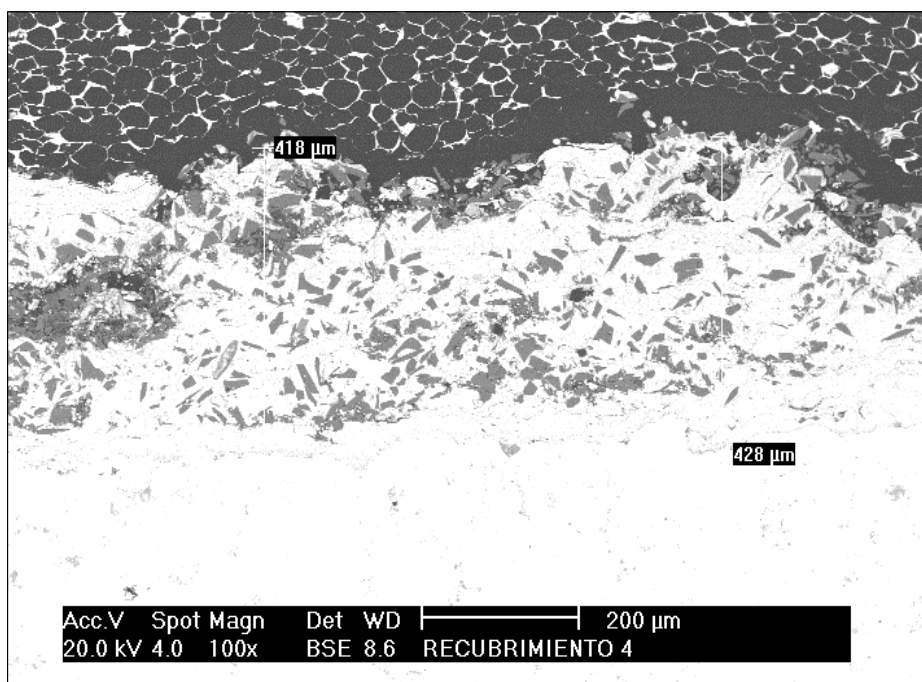


FIGURA 9. Imagen de MEB de un recubrimiento compuesto ZnAl-SiC obtenido por proyección térmica por flama sobre acero de bajo carbono BSE 100 X.^[7]

La figura 10, por su parte, presenta la imagen de un recubrimientos obtenido mediante aluminizado por inmersión en caliente sobre acero de bajo carbono en la que se evidencia la presencia de al menos dos regiones en el revestimiento, una exterior rica en Al y otra cercana al sustrato que está

constituida por intermetálicos Al-Fe, lo que es típico de revestimientos obtenidos mediante esta tecnología, lo que se podrá corroborar con los respectivos espectros que se muestran en la figura 11.

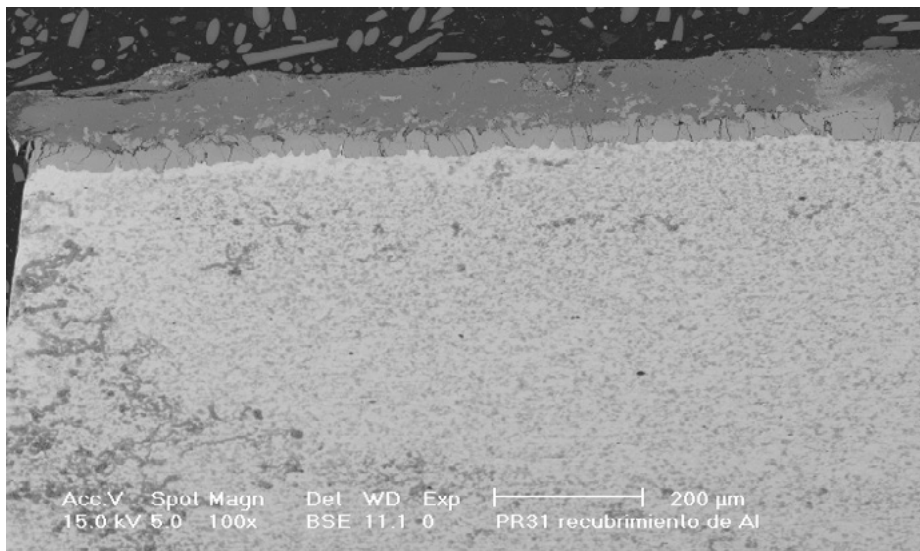


FIGURA 10. Imagen de MEB de un acero aluminizado por inmersión en caliente obtenida mediante electrones retrodispersados. El uso de este tipo de electrones permite distinguir diversas zonas en el recubrimiento, una externa rica en aluminio y otra cercana al sustrato con presencia de hierro en dicha zona. BSE. 100 X.^[5]

Las figuras 11 (a) y (b) presentan los espectros resultantes del microanálisis del recubrimiento mostrado en la figura 10 con lo que se puede corroborar que en la zona más externa el recubrimiento es rico en Al y en la zona aledaña al sustrato existe una mayor presencia de Fe.

La figura 12 presenta la imagen de un depósito químico Ni-P sobre una fundición nodular austemperizada que permite distinguir la microestructura de la aleación y la presencia de nódulos de grafito al lado de una capa de espesor uniforme del revestimiento. En este caso, la imagen se obtuvo empleando electrones secundarios y permite tener una evidencia de la utilidad de esta clase de electrones para poder visualizar la topografía, especialmente de la microestructura.

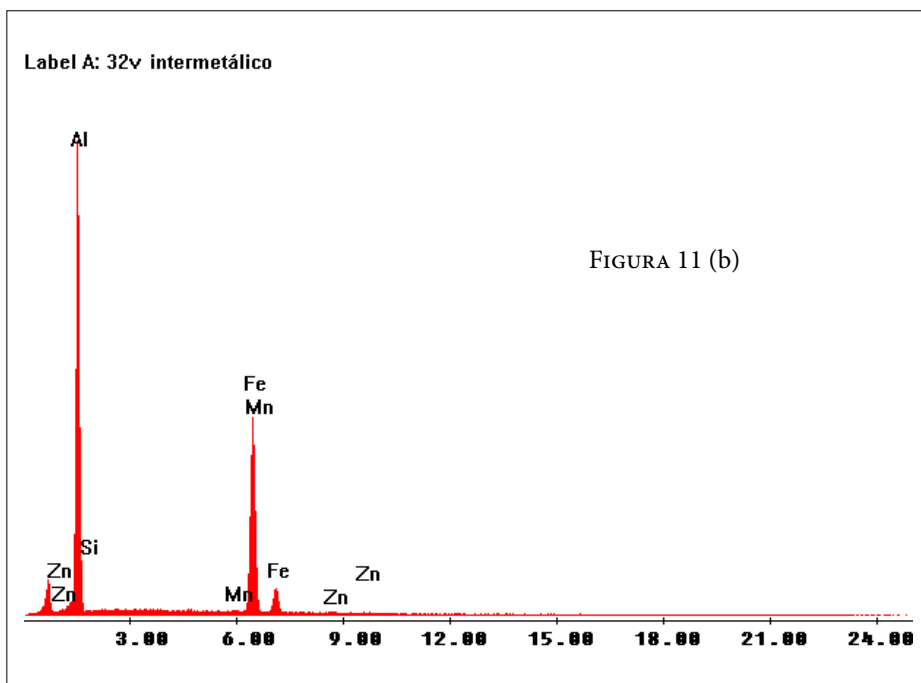
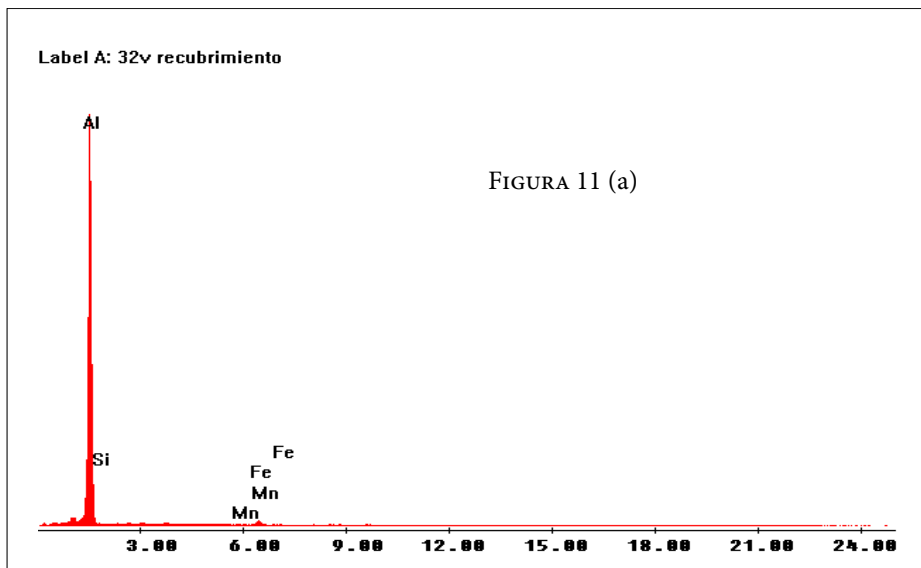


FIGURA 11. Espectros de las zonas externa (a) y cercana al metal base (b) del recubrimiento mostrado en la FIGURA 10.^[5]

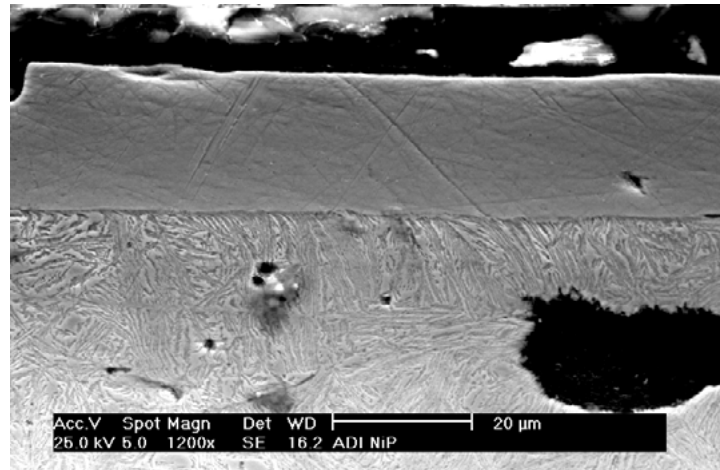


FIGURA 12. Imagen de MEB de un recubrimiento químico de níquel sobre una fundición nodular austemperizada (ADI), obtenida mediante electrones secundarios, evidenciándose la uniformidad del depósito y la microestructura de ausferrita y nódulos de grafito del sustrato^[10]

La figura 13, resultado de la observación en un MEB de un recubrimiento químico compuesto Ni-P con adición de partículas de SiC, permite corroborar que las partículas están apropiadamente colocadas (embebidas) en el revestimiento y la uniformidad del propio revestimiento.

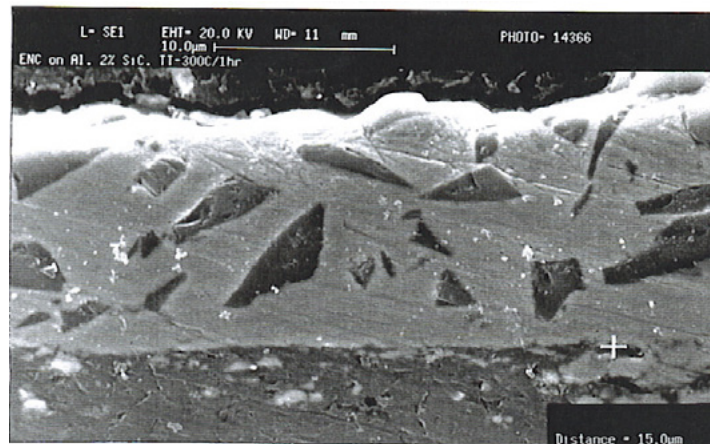


FIGURA 13. Imagen de MEB de un recubrimiento químico compuesto Ni-P- 2%SiC sobre aluminio obtenida mediante electrones secundarios. La imagen permite visualizar que las partículas de SiC están adecuadamente embebidas en el depósito. 1200 X.^[2]

La figura 14 corresponde a un recubrimiento Ni-P-Mo obtenido mediante un baño alcalino sobre un acero de bajo carbono en la que se destaca que la MEB permite distinguir las zonas que se generan cuando se adiciona la sustancia que ajusta el pH básico y que origina la presencia de bandas y la microestructura predominantemente ferrítica del acero de bajo carbono que constituye el sustrato.

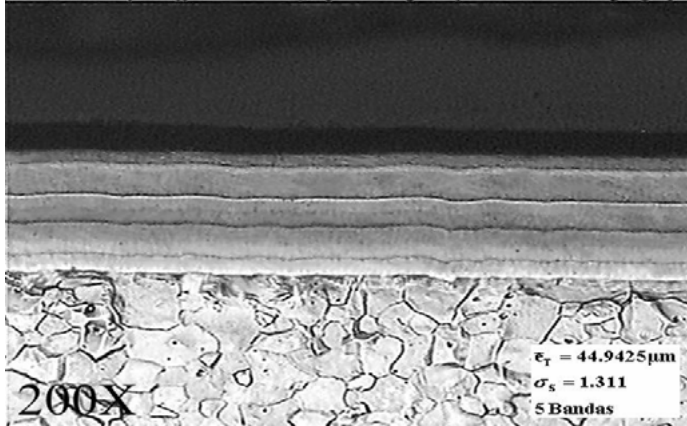


FIGURA 14. Imagen de MEB de un recubrimiento químico Ni-P-Mo sobre acero al carbono obtenido mediante un baño alcalino. Se destacan las evidencias de las zonas generadas al ajustar el pH y la microestructura del acero de bajo carbono.^[6]

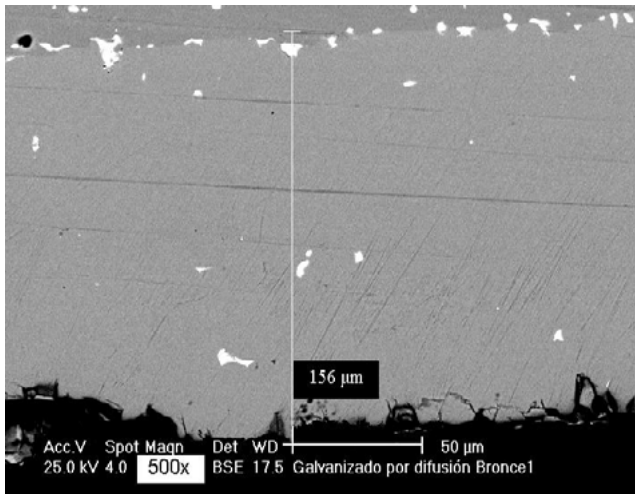


FIGURA 15. Imagen de MEB de un revestimiento rico en Zn producido mediante un tratamiento termoquímico (galvanizado por difusión) sobre bronce, obtenida mediante electrones retrodispersados. 500 X.^[9]

La figura 15 muestra la imagen de MEB de un bronce galvanizado por difusión al cabo de un tratamiento de 8 horas a 400°C. Destaca en este caso la capacidad de los electrones retrodispersados para diferenciar la zona del revestimiento respecto al sustrato, dado que tanto el sustrato como la capa rica en Zn tienen como componentes al Cobre y al Zinc en diversas proporciones.

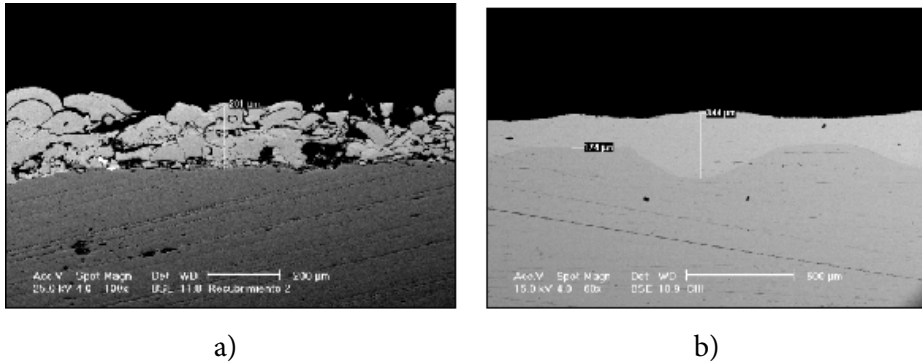


FIGURA 16. Micrografías (MEB) de muestra recubierta con una combinación Ni-Cr-Fe-B-Si mediante proyección térmica por flama sobre acero de bajo carbono: a) después del proceso de proyección térmica y b) después de un tratamiento térmico con láser^[4]

La figura 16 permite valorar la utilidad de la MEB como una herramienta para evidenciar el efecto de un post tratamiento con una radiación láser de un recubrimiento de base níquel generado mediante proyección térmica, sobre un acero de bajo carbono. Con la aplicación de este tratamiento el revestimiento fue refundido y resolidificado mejorando sustancialmente su adherencia y eliminando prácticamente la porosidad, lo que explica su importante resistencia a la corrosión. Las imágenes fueron obtenidas utilizando electrones retrodispersados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Castillo O, *Apuntes de microscopía electrónica*. Laboratorio de Microscopía Electrónica. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. p. 1-52.
- [2] A. Barba P., P. Molera S., A. Bolarín M., F. Sánchez de J., L. Vargas M et al. “Modificación de propiedades de recubrimientos químicos de níquel sobre aluminio, mediante la codepositación de partículas de SiC”. *Memorias del XVI Congreso Internacional Anual de la SOMIM* ISBN: 978-607-95309-3-8, 2010.
- [3] E. Garduño, A. Barba, J. Cervantes, I. Garduño, R. Valdez. “Caracterización del recubrimiento Cr-Ni-Fe-Si-B sobre acero de bajo carbono, generado mediante el proceso de proyección térmica automatizado”. *Memorias del 14 Congreso Internacional Anual de la SOMIM*. p.679 - 691. ISBN 978-968-9773-03-8. 2008.
- [4] M. A. Hernández., E. Valdés, A. Barba, V. Torres, J. Botana, J.M. Amaya. “Efecto de la aplicación de postcalentamiento con radiación láser sobre recubrimientos Ni-Cr-Fe-B-Si obtenidos mediante proyección térmica”. *Memoria del XXVII Congreso de la Sociedad Electroquímica Mexicana*.
- [5] J. Cervantes, A. Barba, M.A. Hernández, J. Salas, J.L. Espinoza, C. Dénova, G. Torres-Villaseñor, A. Conde, A. Covelo y R. Valdez. “Obtención y caracterización de recubrimientos Zn-Al-Cu por inmersión en caliente sobre aceros de bajo carbono”. *Revista de Metalurgia* (49) 5. 161-169. 2013.
- [6] A. Barba-Pingarrón, A Bolarín-Miró, F Sánchez-de Jesús, L Vargas-Mendoza, M Trujillo-Barragán, P Molera-Sola, M. A Hernandez-Gallegos and R Valdez-Navarro. “Development of process technologies for improvement of electroless nickel coatings properties”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 45 (2013) 012003. doi:10.1088/1757-899X/45/1/012003.

- [7] R G Valdez-Navarro, J A Romero-López, A Barba-Pingarrón, M A Hernández-Gallegos, A Covelo-Villar, R Trejo-Luna, G Lara-Rodríguez. "Caracterización de recubrimientos híbridos ZnAl-SiC proyectados térmicamente de manera simultánea". *Avances de la ingeniería mecánica*. Tomo IV. Avances de la Ingeniería Mecánica en Materiales y Manufactura. Editado por la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica (SOMIM). pp. 518-523. 2014. ISBN 978-607-96746-4-9
- [8] A. Barba-Pingarrón, E. Garduño, J.M. Dorador-González, C.A. Barba-Ostria. "Design and Fabrication of Components for Automation of Flame Thermal Spray Process". *International Journal of Engineering and Technical Research*. Vol 2. Issue 9. September 2014. ISSN 2321-0869. pp. 346-352
- [9] Barba P. A., Hernández M., Covelo A., Valdez R., Bolarín A., Sánchez F. "Desarrollo de tecnologías de superficie como estrategia para la mejora del desempeño de materiales y aleaciones". *Contribuciones a las ciencias aplicadas en latinoamérica* 2014. p. 346 - 352. (2014). ISBN 9786072803237.
- [10] Arturo Barba, Raúl Valdez, Fernando Sandino, Miguel A. Hernández, Alba Covelo, Urbano Ordoñez, Carlos Diez, Sara Parada, Ana Bolarín, Félix Sánchez, Gerardo Meza, Héctor Cruz-Manjarrez, Jorge Rickards. "Desarrollo de tecnologías para el tratamiento superficial de fundiciones nodulares". *Memorias del XXIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Instrumentación (SOMI)*. Puerto Vallarta, Jalisco, México. p. 1-8. 2014
- [11] Arturo Barba P., Miguel A. Hernández G., Alba Covelo V., Raúl Valdez N. "Corrosion Resistance of Hot Dip Aluminized Copper Alloys". *Advanced Materials Research*. Vol. 976 (2014) pp. 8-13. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.976.8. Trans Tech Publications, Switzerland. ISBN print 978-3-03835-156-6
- [12] FEI Company. "All you wanted to know about Electron Microscopy.....but didn't dare to ask. 2008.

- [13] FEI Company. "An introduction to Electron Microscopy". July 2010.
- [14] Graciela Pacheco J. , Federico Manrique G. "Aplicación del microscopio de barrido y la microsonda a estudios metalúrgicos". *Latin American Journal of Metallurgy and Materials*. Vol. 6, Nos, 1 & 2 (1, 986). p. 76-80.
- [15] Solange Paredes D., Benjamín Hidalgo P., Rosario Ávila G. Mauro Briceño V. "Estudio por interferometría y microscopía electrónica de barrido de la corrosión en una aleación comercial de aluminio en ambiente salino". *Revista Interciencia* Jul 2008, Vol. 33 No 7. p. 537- 541.
- [16] E. Ruska. "The Development of the Electron Microscope and the Electron Microscopy" Nobel Lecture, December 8, 1986. p. 1-26.
- [17] B. Cheney. "Introduction to Scanning Electron Microscopy". Materials Engineering Department. San Jose State University. 2007.

Texto iberoamericano de ingeniería de superficies
se terminó de imprimir
el día 22 de febrero de 2019, en el taller de imprenta
del Departamento de Publicaciones de la Facultad de Ingeniería,
Ciudad Universitaria, Ciudad de México. C.P. 04510,
Secretaría de Servicios Académicos.

El tiraje consta de 150 ejemplares, impresos en papel bond
de 75 g con forros en couché de 300 g y un tamaño final
de 19 x 25.5 cm.

El diseño estuvo a cargo de la Unidad de Apoyo Editorial
de la Facultad de Ingeniería. La familia tipográfica utilizada
fue Minion Pro con sus respectivas variantes.