

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
Departamento de Corrosión y Protección**



**UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Ingeniería Química**



RECUBRIMIENTOS DE NiCrBSi RESISTENTES A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE

**TESIS DOCTORAL
M^a DEL CARMEN NAVAS GUZMÁN**

Director: Dr. Juan J. de Damborenea González

Granada, 2007

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Diseño de superficies resistentes a la corrosión y al desgaste	3
1.2 Aleaciones NiCrBSi	5
1.2.1 El níquel y sus usos	5
1.2.2 Principales propiedades de las aleaciones NiCrBSi	7
1.3 Métodos de recubrimiento	8
1.3.1 Proyección térmica por combustión a baja velocidad	8
1.3.2 Fusión a la llama del depósito proyectado térmicamente	11
1.3.3 Plaqueado láser	12
1.3.3.1 Introducción	12
1.3.3.2 Características del proceso	14
1.3.3.3 Aplicaciones	17
1.3.4 Fusión láser del depósito proyectado térmicamente	18
1.4 Evaluación de las propiedades de los recubrimientos	19
1.4.1 Estudio de la resistencia frente al desgaste	19
1.4.1.1 Desgaste por deslizamiento	21
1.4.1.2 Desgaste abrasivo a escala micro	23
1.4.2 Estudio del comportamiento frente a la corrosión	27
1.4.2.1 Medida del potencial de corrosión del sistema	28
1.4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas	29
1.4.2.3 Resistencia de polarización	30
1.4.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	31
1.4.3 Estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión	32
Referencias	36
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	39
CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	45
3.1 Materiales de recubrimiento y sustratos	47
3.1.1 Aleaciones de partida para el procesamiento de los recubrimientos	47
3.1.2 Materiales base	48

Índice

3.2	Preparación de los recubrimientos	49
3.2.1	Proyección térmica por combustión a baja velocidad	50
3.2.2	Fusión a la llama del depósito proyectado térmicamente	51
3.2.3	Plaqueado láser	52
3.2.4	Fusión láser del depósito proyectado térmicamente	55
3.3	Evaluación de los recubrimientos	56
3.3.1	Caracterización microestructural	56
3.3.2	Medidas de dureza y rugosidad	57
3.3.3	Ensayos electroquímicos	57
3.3.3.1	Medida del potencial a circuito abierto	58
3.3.3.2	Curvas de polarización potenciodinámicas	58
3.3.3.3	Medidas de resistencia de polarización (R_p)	58
3.3.3.4	Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	58
3.3.4	Medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	59
3.3.5	Caracterización frente al desgaste	60
3.3.5.1	Ensayos de desgaste por deslizamiento no lubricado	60
3.3.5.2	Ensayos de desgaste abrasivo a escala micro	65
3.3.6	Caracterización frente a la tribocorrosión	68
3.3.6.1	Medidas de espectroscopía de emisión electroquímica (EES)	68
3.3.6.2	Ensayos de polarización potenciodinámicos	71
3.3.6.3	Ensayos bajo control electroquímico	71
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		73
4.1	Microestructura y dureza de los recubrimientos	75
4.1.1	Microestructura	75
4.1.1.1	Recubrimientos depositados mediante flame-spray	75
4.1.1.2	Flame spray con fusión a la llama, recubrimientos FSF	76
4.1.1.3	Flame spray con fusión láser, recubrimientos FSL	79
4.1.1.4	Recubrimientos depositados mediante plaqueado láser, LC	83
4.1.1.5	Análisis de los aspectos microestructurales que afectan al comportamiento frente a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos	89
4.1.2	Dureza	91
4.2	Comportamiento frente a la corrosión	93
4.2.1	Variación del potencial a circuito abierto	93
4.2.2	Curvas de polarización potenciodinámicas	98
4.2.3	Resistencia de polarización	101

Índice

4.2.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica	103
4.2.4.1	Recubrimientos FS	103
4.2.4.2	Recubrimientos FSF	108
4.2.4.3	Recubrimientos FSL	112
4.2.4.4	Recubrimientos LC	114
4.2.5	Correlación entre los resultados obtenidos a través de las distintas técnicas electroquímicas empleadas para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos	118
4.2.6	Análisis de la superficie mediante XPS	119
4.3	Comportamiento frente al desgaste	129
4.3.1	Desgaste por deslizamiento no lubricado	129
4.3.1.1	Influencia de la carga aplicada	129
4.3.1.2	Influencia de la velocidad lineal de deslizamiento y de la frecuencia de contacto	136
4.3.2	Desgaste abrasivo	148
4.4	Comportamiento frente a la tribocorrosión	157
4.4.1	Medidas de espectroscopía de emisión electroquímica	158
4.4.2	Ensayos de polarización potenciodinámicos	169
4.4.3	Ensayos bajo control electroquímico	170
	Referencias	176
	CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	181

Capítulo

1

INTRODUCCIÓN

1.1 DISEÑO DE SUPERFICIES RESISTENTES A LA CORROSIÓN Y AL DESGASTE

En una era de aceleradas mejoras tecnológicas y de elevada competencia, eficiencia y ahorro de costes son las palabras en boga. Las exigencias que deben cumplir los materiales son múltiples: resistencia elevada a cargas cíclicas, a presiones extremas, a ambientes corrosivos, a elevadas temperaturas, etc. Con bastante frecuencia, estos requerimientos son contradictorios. Por ejemplo, un material no puede ser muy dúctil y, a su vez, poseer una resistencia al desgaste elevada. Asimismo, se pretende que éste sea económico, fácil de fabricar y de rápida disponibilidad.

La ingeniería de superficies es la respuesta a tales exigencias. La aplicación de recubrimientos superficiales permite modificar las propiedades de la superficie de los materiales estructurales, sin alterar sus propiedades internas. Un diseño superficial óptimo prolongará la vida media y la eficacia del componente mecánico. Además, disminuirá la frecuencia de reparación y de reemplazo de piezas de maquinaria que trabajan bajo condiciones muy severas, reduciendo, por tanto, los costes y el impacto ambiental que provoca su sustitución.

La selección del material y de la técnica de recubrimiento más apropiada para una aplicación específica, no puede hacerse sólo en base a consideraciones teóricas, ya que pueden ser múltiples y de diversa índole las variables interrelacionadas que afectan al sistema. En la mayoría de los casos, el diseñador recurre a la consulta de bases de datos y de sistemas expertos que le proporcionan la información y la orientación necesaria para llevar a cabo dicha selección.

Existen dos objetivos comunes para el empleo de recubrimientos en aplicaciones tribológicas: incrementar la resistencia al desgaste de la superficie del material y reducir su coeficiente de fricción. Conjuntamente, los recubrimientos deben poseer una buena adhesión al substrato sobre el que se depositan y, si el ambiente de trabajo es corrosivo, éstos también deberían presentar una elevada resistencia a la corrosión. La búsqueda de materiales que satisfagan estas necesidades es incesante, pues son innumerables los componentes que, con frecuencia, se ven sometidos a la acción conjunta de ambos procesos de degradación.

En este sentido, las aleaciones del tipo NiCrBSi pueden constituir una alternativa excelente, debido a que a su capacidad para soportar ambientes corrosivos a elevadas temperaturas se une una resistencia al desgaste considerable¹⁻³. Asimismo, la existencia de boruros y carburos dentro de una matriz de níquel, les confiere una resistencia excelente frente a la abrasión. En forma de polvo, estas aleaciones constituyen un material auto-fundente muy adecuado para la obtención de recubrimientos mediante la técnica de proyección térmica por combustión a baja velocidad. Las capas obtenidas mediante este proceso proporcionan una solución competitiva en términos de dureza y resistencia al desgaste para aplicaciones con gran superficie. No obstante, y pese a la evolución tecnológica que han sufrido estos métodos de deposición, los materiales proyectados contienen productos de la oxidación, junto con alguna porosidad debida a la fusión incompleta, y una adherencia al sustrato moderada. Estos defectos pueden mermar considerablemente su resistencia frente a la corrosión. En el peor de los casos, la penetración del electrolito hasta el sustrato puede generar un par galvánico entre ambos, produciéndose la corrosión del sustrato y la delaminación final del recubrimiento. Una fusión posterior a la llama o mediante láser del depósito proyectado, reduciría su porosidad y mejoraría su resistencia a la corrosión.

Una alternativa a este enfoque es el recubrimiento con la aleación base Ni mediante plaquado láser. Un gran número de trabajos de investigación han demostrado que el plaquado láser proporciona recubrimientos densos, unidos metalúrgicamente al sustrato y con una dilución mínima del material depositado⁴⁻⁶. Por ello, el uso de esta técnica constituye un planteamiento más innovador para componentes de alto valor añadido o áreas funcionales más pequeñas.

1.2 ALEACIONES NiCrBSi

1.2.1 El níquel y sus usos

El níquel es el quinto elemento más común en la tierra después del Fe, O, Si y Mg. Se formó hace billones de años en explosiones supernova (figura 1). Este fue el único lugar de la naturaleza donde las condiciones de temperatura y de presión fueron las necesarias para que el átomo de níquel se formase. El níquel interestelar se fusiona con objetos sólidos y luego con planetas como la Tierra, donde está presente desde antes de que la vida comenzara. El níquel posee una importancia



Figura 1. Foto de color artificial que muestra las concentraciones de isótopos de níquel que expulsa una estrella al expandirse en un fenómeno supernova ⁷.

económica y estratégica considerable para numerosos países, y juega un papel vital en las aplicaciones actuales para materiales. Se encuentra situado en la primera serie de elementos de transición de la tabla periódica, esta posición le confiere su carácter metalúrgico:

- Posee un elevado punto de fusión (1453 °C)
- Forma una película de óxido adherente
- Es resistente a la corrosión de álcalis
- Su estructura cúbica centrada en las caras le confiere ductilidad
- Forma aleaciones fácilmente, tanto cuando actúa como soluto como cuando lo hace como disolvente
- Es ferromagnético a temperatura ambiente
- Exhibe un comportamiento catalítico

Estas y otras propiedades hacen que los materiales con níquel contribuyan de forma importante a muchos aspectos de la vida moderna, donde, con frecuencia, pasan desapercibidos. Según el Instituto de Desarrollo del Níquel, el consumo mundial de níquel puede dividirse en los segmentos de mercado que se muestran en la figura 2 ⁸.

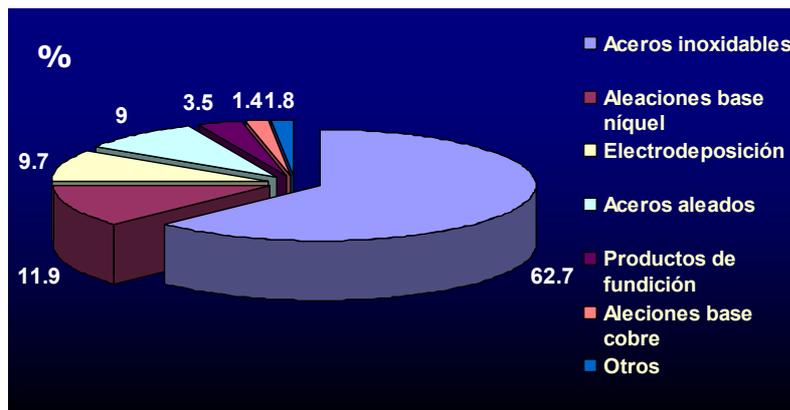


Figura 2. Distribución en porcentajes del consumo mundial de níquel (1997).

Aproximadamente dos tercios de la producción mundial de níquel van a la fabricación de aceros inoxidables, cuya excelente resistencia frente a la corrosión constituye su propiedad más valiosa. Se espera que la demanda de estos aceros siga creciendo, al menos, durante los próximos 20 años.

El segundo uso más importante del níquel, y en el cual queremos centrar la atención, es como metal base para una gran variedad de sistemas de aleación. Las aleaciones base níquel son muy importantes en la industria moderna debido a su capacidad para soportar un amplio rango de condiciones severas de operación, que implican ambientes corrosivos, temperaturas elevadas, esfuerzos elevados y combinaciones de estos factores. Entre sus aplicaciones se incluyen componentes para la industria química y petroquímica, molinos de pulpa y papel, turbinas de gas para aviación, turbinas de vapor para la generación de energía, motores, procesamiento de materiales, aplicaciones médicas, vehículos aeroespaciales, equipos de tratamiento térmico, sistemas de energía nuclear, etc. Aplicaciones para las que existe una o varias aleaciones con propiedades específicas. Concretamente, para aquellos fines que requieren una resistencia elevada frente al desgaste y moderada frente a la corrosión, las aleaciones NiCrBSi constituyen una elección excelente, y son el objeto de estudio del presente trabajo. Se incluyen dentro del grupo de aleaciones cuya denominación americana es “hardfacing alloys” y se emplean en un gran número de piezas cuya superficie está sometida a condiciones tribológicas muy severas: turbinas, herramientas, pistones, rodillos, maquinaria agrícola, etc. La forma más económica de emplear estas aleaciones es, con frecuencia, el recubrimiento superficial de la pieza. Sus principales propiedades se describen a continuación.

1.2.2 Principales propiedades de las aleaciones NiCrBSi

Las aleaciones base níquel que contienen boruros y/o carburos en su microestructura fueron procesadas comercialmente por primera vez en forma de polvos de fundido proyectados. Actualmente, estas aleaciones son suministradas por la mayoría de proveedores de productos de endurecimiento superficial (“hardfacing products”), bajo diferentes marcas comerciales y en una gran variedad de formas, tales como barras de fundición, alambres de tubo, y polvos para soldadura por plasma y antorcha manual. Una de sus denominaciones comerciales más conocidas es “Colmonoy alloys”.

Entre todas las aleaciones ferrosas y no ferrosas, las aleaciones base níquel que contienen boruros son las más complejas microestructuralmente. Durante el proceso de solidificación de estas aleaciones, su composición presenta una progresión en su contenido de Fe, Cr, B y C, conforme se van formando las distintas fases. El contenido en hierro de las mismas es secundario, lo que permite el uso de ferro-compuestos durante su fabricación. Junto con el níquel, los otros tres elementos que determinan el nivel y el tipo de fases duras dentro de la estructura en solidificación son el cromo, el boro, que es el principal elemento formador de fases duras (por el cual níquel y cromo compiten), y el carbono, que es el segundo elemento formador de fases duras. Las principales fases que se forman en aleaciones base níquel que contienen boruros, en función de su contenido en cromo, se recogen en la tabla I ⁸.

Tabla I. Fases formadas en aleaciones base níquel que contienen boruros.

Contenido en cromo (% en masa)	Fases secundarias		Fases duras dominantes
	Compuesto formado	Condición requerida	
Bajo (~ 5)	Ni ₃ Si	> 3 % masa Si	Ni ₃ B
Medio (~ 15)	Ni ₃ Si	> 2.5 % masa Si	Ni ₃ B y boruro de cromo (usualmente CrB, también pueden formarse Cr ₂ B y Cr ₃ B ₂)
Alto (~ 25)	Ni ₃ Si	> 3 % masa Si	CrB y Cr ₅ B ₃
Todos los niveles	---	---	Carburos complejos del tipo M ₂₃ C ₆ y M ₇ C ₃

El principal objetivo del silicio dentro del material es proporcionar, junto con el boro, propiedades auto-fundentes. Sin embargo, como un elemento importante dentro de la matriz y como un promotor potencial de precipitados intermetálicos, también posee una influencia considerable sobre la resistencia al desgaste de las aleaciones.

El contenido en boro afecta al nivel de silicio requerido para la formación de siliciuros (Ni_3Si). Cuanto mayor es el contenido en boro, menor es la cantidad de silicio requerida para formar siliciuros.

Debido a la dispersión de carburos y boruros dentro de su microestructura, estas aleaciones exhiben una resistencia excelente frente a la abrasión. La cual generalmente aumenta con el contenido en boro y en carbono y, por consiguiente, con la fracción en volumen de fases duras de estos materiales. Asimismo, presentan una resistencia moderada al desgaste por deslizamiento, adhesión severa. De entre las aleaciones no ferrosas, las aleaciones base níquel que contienen boruros son las menos resistentes a la corrosión. Esto es debido a la falta de cromo en la matriz que sigue a la formación de carburos y boruros. No obstante, todas estas propiedades dependen enormemente del método empleado para su deposición, y de la microestructura final que se deriva del mismo.

Es, por tanto, una de las principales tareas de este trabajo de investigación, determinar que proceso de deposición proporciona la microestructura de la aleación más favorable para unas condiciones de trabajo específicas.

1.3 MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO

1.3.1 Proyección térmica por combustión a baja velocidad

La proyección por combustión a la llama forma parte de un amplio grupo de procesos de recubrimiento conocidos como proyección térmica, y es usualmente conocida por el término inglés “Flame Spray”. La proyección a la llama es el proceso más antiguo de todas las técnicas de proyección térmica. Para encontrar sus orígenes debemos remontarnos



Figura 3. Proyección térmica de una tubería.

al año 1910, cuando Schoop logró por primera vez proyectar polvo de metal fundido sobre una superficie ⁹. Una gran variedad de materiales (metálicos, cerámicos, plásticos, etc.) pueden depositarse en forma de recubrimiento empleando este proceso, y la mayoría de los componentes mecánicos pueden proyectarse manualmente (ver figura 3). Por lo que constituye una técnica de fácil aplicación y bajo coste que ha estado al servicio de la industria durante décadas. Entre sus principales características y aplicaciones cabe destacar las que se citan en la tabla II:

Tabla II: Características y aplicaciones de los procesos de proyección térmica.

Características y Beneficios	Aplicaciones típicas
<ul style="list-style-type: none"> • Económicos con vida útil muy larga • Versátiles y fiables • Fáciles para operar • Ruido de operación relativamente bajo • Amplia variedad de materiales de recubrimiento • Velocidades de producción elevadas • El proceso puede automatizarse • Transportabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Operaciones de reconstrucción y recuperación • Resistencia a la abrasión • Resistencia al desgaste por deslizamiento • Resistencia al impacto • Resistencia al ataque químico • Control de la corrosión a elevada temperatura y atmosférica

Estos beneficios hacen que sea un proceso ampliamente usado.

La proyección térmica emplea el calor de la combustión de un gas (usualmente acetileno o propano) con oxígeno para fundir el material de recubrimiento, el cual puede ser alimentado en forma de polvo o de alambre, lo que da lugar a dos variantes del proceso: proyección a la llama de polvo y proyección a la llama de alambre. Ambos métodos son similares excepto en que la proyección de polvo presenta la ventaja de poseer un depósito para almacenar el polvo de recubrimiento, automatizándose la alimentación del mismo. Este es el método que se ha empleado en el presente trabajo, cuyo esquema de la instalación se muestra en la figura 4.



Figura 4. Requerimientos para una instalación de proyección térmica por combustión.

El polvo es suministrado directamente a la llama de combustión mediante una corriente de aire comprimido (ver figura 5). Alternativamente, en algunos sistemas básicos, el polvo es introducido en la llama usando un efecto venturi, el cual se mantiene mediante un flujo de gas. Es importante que el polvo esté lo suficientemente caliente cuando pasa a través de la llama. El gas portador alimenta el polvo en el centro de la llama de combustión anular, donde éste se calienta. Una segunda boquilla de gas anular más externa alimenta una corriente de aire comprimido alrededor de la llama de combustión, la cual acelera las partículas proyectadas hacia el sustrato y centra la llama.

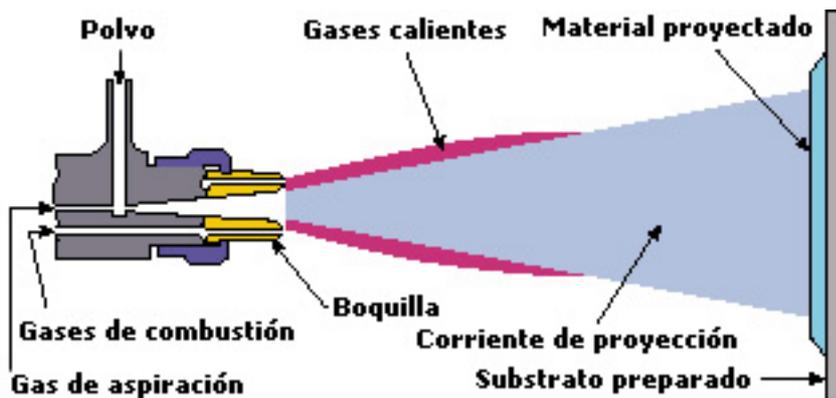


Figura 5. Esquema del proceso de proyección térmica por combustión de polvo.

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

1. Limpieza de la superficie a recubrir.
2. Preparación de dicha superficie (generalmente mediante un granallado con corindón sintético o granalla angular metálica).

3. Proyección de la capa de anclaje y de la capa final, o del recubrimiento directamente en el caso de que éste último sea autoanclante.
4. Mecanizado o rectificado final del recubrimiento si resulta necesario.
5. Post-tratamiento, en su caso.

Para evitar los cambios estructurales o introducir tensiones, durante el proceso de proyección térmica, el material a recubrir no debe superar los 150 °C, lo cual implica que la proyección térmica pueda ser considerada como un “recargue en frío”, con excepciones tales como el sinterizado de capas proyectadas. El espesor del recubrimiento formado generalmente oscila entre 0,2 y 10 mm, y la velocidad de deposición entre 1 y 10 Kg/h.

Las principales desventajas de esta técnica son la formación de óxidos durante la combustión que quedan atrapados en el depósito (entre el 10-15 % en volumen del mismo) y la porosidad remanente, entre el 10-15 %, que es suficiente para permitir la formación de pilas que socaven el material. Por esta razón, se suele recurrir al sellado de poros mediante otras técnicas (mecánicas, pinturas, fusión a la llama...), o a su consolidación mediante tratamiento con láser.

1.3.2 Fusión a la llama del depósito proyectado térmicamente

La técnica de fusión a la llama es una técnica muy difundida por su versatilidad y economía. Consiste básicamente en aportar a la pieza recubierta el calor suficiente para conseguir la fusión uniforme de la capa. Al igual que en el proceso de flame spray, el calor proviene de la combustión de un gas (usualmente acetileno o propano) con oxígeno.

Si los parámetros de fusión son los adecuados (temperatura, tiempo de interacción necesario), las propiedades del recubrimiento pueden mejorar considerablemente: disminución de la porosidad, formación de una unión metalúrgica entre recubrimiento y sustrato, aumento de la dureza, disminución de la rugosidad superficial, etc.¹⁰⁻¹². Por el contrario, si la fusión es insuficiente, la capa tendrá elevada porosidad y su unión con el sustrato será débil. En el caso de que la fusión sea excesiva, aumentará la dilución con el material base y se producirá una merma de las propiedades de la capa.

Otro de los problemas a tener en cuenta en un proceso de fusión a la llama es el agrietamiento del recubrimiento durante el enfriamiento, que suele ser frecuente cuando los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento y el sustrato son muy diferentes. El enfriamiento debe ser

muy lento. Para ello, se suele cubrir la pieza de un material que ralentice el enfriamiento de la misma, pero, aún así, pueden surgir fisuras.

1.3.3 Plaqueado láser

1.3.3.1 Introducción

En poco más de treinta años se ha pasado de la presentación del láser (Maiman 1960), a su integración en las cadenas de producción (Toyota, 1992). Las razones de dicha integración habría que buscarlas en las características intrínsecas y propiedades del haz láser ¹³:

- Monocromaticidad, coherencia y emisión de luz en un haz de dirección bien determinada.
- Absorción superficial de la energía luminosa por parte de los materiales metálicos.
- Control exacto de las zonas sobre las que se desea trabajar.
- Control de la potencia del láser que permitirá determinados tratamientos.
- Energía absolutamente limpia.
- Fácilmente automatizable.

Debido a estas propiedades, el láser se configura como una herramienta de trabajo flexible, que aporta una gran cantidad de energía calorífica por unidad de superficie durante un corto espacio de tiempo, lo que reduce considerablemente el tiempo de conducción calorífica al resto de material y, por tanto, su zona afectada térmicamente. Con respecto a los tratamientos convencionales, la disminución de la alteración térmica es del orden de cinco a diez veces.

La figura 6 muestra una visión general de las aplicaciones de procesado de materiales con láser investigadas, los materiales procesados y los sistemas láser empleados. Dados los requerimientos de potencia necesarios en el procesado de materiales, los láseres más utilizados en esta clase de operaciones se corresponden con los de dióxido de carbono y los de estado sólido (Nd-YAG), con potencias medias del orden de kilovatios. Existen láseres comerciales de CO₂ de hasta 45 kW (en módulos de \approx 15 kW acoplables) y láseres de Nd-Yag de hasta 5 kW. En el rango de potencias de hasta 3 kW ambos tipos de láseres se aplican a procesos de corte, taladro y soldadura (esta última, a pequeña escala). Los de más altas potencias (5 kW y

superiores) son aplicables especialmente a procesos de soldadura profunda a alta velocidad y al tratamiento superficial. Más recientemente, los láseres de diodos con potencia de hasta 3 kW se están abriendo un hueco en el procesado de materiales. Otros láseres, como los de excímero, presentan un futuro prometedor, si bien su estado de desarrollo es inferior. Este tipo de láseres permite obtener hasta picos de megawatios, lo que les convierte en los láseres de UV más eficaces¹⁴.



Figura 6. Extensión de las investigaciones en el procesado de materiales con láser.

Determinados tratamientos con láser se encuentran en fase de explotación industrial desde primeros de los 70, aunque no es hasta la década de los 80 cuando los procesos de corte y soldadura, fundamentalmente en pequeños espesores, se integran en los sistemas de producción en cadena. Pero mientras que tanto el corte como la soldadura comienzan a ser económicamente rentables, los tratamientos encaminados a la obtención de recubrimientos superficiales se encuentran todavía en fase de investigación, debido a los problemas derivados del tratamiento de grandes superficies (control de composiciones, pérdida de elementos aleantes,...). Por esta razón, la obtención de recubrimientos metálicos de la aleación NiCrBSi plaqueados mediante un láser de CO₂ constituye uno de los objetivos del presente trabajo.

1.3.3.2 Características del proceso

El plaqueado superficial o “cladding”, según la terminología empleada habitualmente por la bibliografía, consiste en la formación de un recubrimiento mediante la fusión del material de recubrimiento y de una delgada capa del sustrato con un haz láser de alta potencia ¹⁵. Una vez que la radiación láser finaliza, la solidificación comienza desde el fondo del baño de fundido. El frente de solidificación progresa rápidamente hacia la superficie, a una velocidad que depende de la velocidad de barrido del láser y de la profundidad y la forma del baño de fundido. El efecto de la radiación láser sobre un material depende principalmente de la densidad de potencia (potencia del haz láser absorbida por unidad de área de superficie del material) y del tiempo de interacción. El espesor de la capa tratada varía, normalmente, entre 1 y 2000 μm , pudiéndose alcanzar mayores espesores si se hacen crecer capas sobre capas.

Los procesos de plaqueado láser difieren en la forma de suministrar el material que formará el recubrimiento; pudiendo realizarse en dos pasos: predeposición del material de la capa sobre el sustrato y posterior fusión con el haz láser, o en un solo paso: el material es inyectado a la vez que barre el láser. Los procesos basados en la inyección de material en forma de polvo ofrecen un mejor control del proceso y mayor reproductibilidad ¹⁶. Este último es el tipo de aporte que se ha utilizado en esta investigación. El polvo que va a formar el recubrimiento intercepta al haz láser simultáneamente con la superficie, produciéndose su fusión y depósito sobre el material base (figura 7).

El haz láser funde el polvo alimentado mediante un gas portador junto con una delgada capa del sustrato, el cual está en movimiento continuo, formándose así un cordón láser. Para recubrir por completo una superficie se solapan cordones individuales de forma consecutiva, por lo

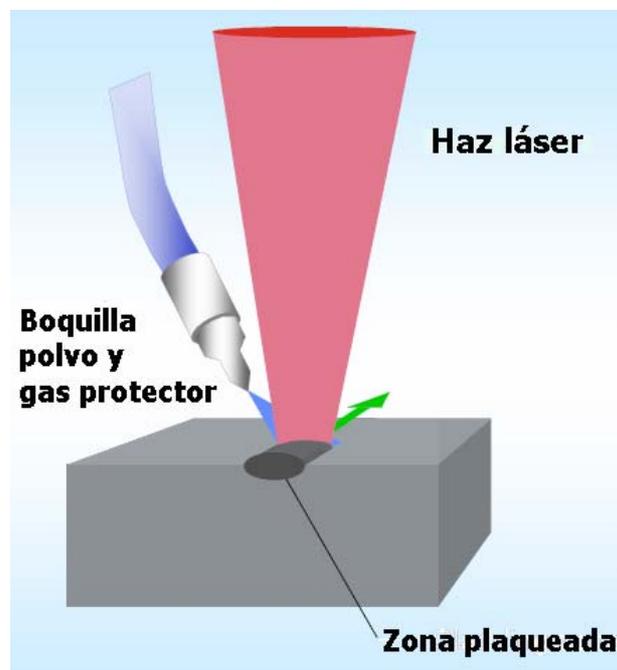


Figura 7. Esquema del proceso de plaqueado láser mediante inyección de polvo.

que parte del cordón que se ha depositado en primer lugar se vuelve a fundir al depositar un segundo cordón, y así sucesivamente (figura 8).



Figura 8. a) Sección transversal de un recubrimiento obtenido por plaqueado láser. b) Superficie recubierta mediante superposición de cordones individuales.

Para una combinación dada de potencia del haz láser y de velocidad de barrido, pueden obtenerse cordones cuya sección transversal presenta tres formas distintas, dependiendo de la velocidad de flujo de polvo utilizada (figura 9). Su geometría se caracteriza por el ángulo α entre la superficie del sustrato y la tangente al cordón en el borde de contacto.

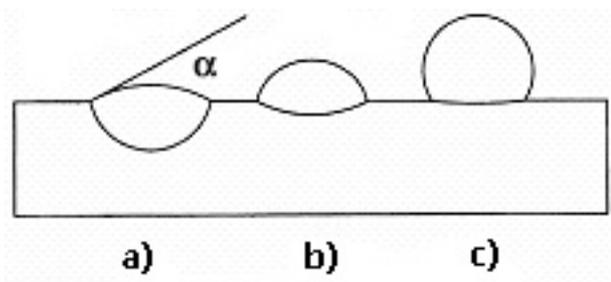


Figura 9. Perfiles de la sección transversal de cordones láser.

A bajas velocidades de alimentación de polvo, la altura del cordón es baja y la adherencia es alta debido a la sustancial fusión del sustrato (figura 9a). En tanto que la velocidad de alimentación de polvo aumenta, la cantidad de energía requerida para fundir el polvo aumenta, por lo que hay menos energía disponible para fundir el sustrato. La altura del cordón y el ángulo aumentan mientras que la dilución disminuye. Al alcanzar una determinada velocidad de alimentación, la energía es insuficiente para fundir el sustrato y el recubrimiento pierde adherencia (figura 9c). Para un conjunto de parámetros de procesamiento láser, la velocidad de flujo de polvo proporciona un control sencillo del grado de dilución y de la adherencia.

Óptimas velocidades de flujo de polvo permiten una dilución muy baja (2-5%) y una buena unión metalúrgica (figura 9b).

Usualmente, el plaqueado láser se lleva a cabo mediante la inyección lateral de las partículas de polvo hacia la región de interacción (ver figura 7). La influencia de los parámetros geométricos de la inyección y de la posición del punto de impacto del polvo en la eficiencia y características del plaqueado fue estudiada por Marsden et al.¹⁷. La eficiencia es máxima cuando la sección transversal del inyector de polvo coincide con la superficie del baño de fundido, debido a que la probabilidad de que las partículas de polvo alcancen el líquido es máxima. Los investigadores encontraron que la eficacia del polvo aumenta linealmente con el incremento del ángulo de inyección, alcanzando un máximo cuando el polvo llega al substrato casi perpendicularmente. Los inyectores de polvo deberían de ser diseñados para crear un flujo estable de polvo-gas con una baja divergencia del inyector que evite la pérdida de partículas. Si el diseño es apropiado, los alimentadores de polvo laterales pueden proporcionar excelentes resultados en un amplio rango de parámetros de procesado.

Para plaquear en cualquier dirección, se rota el alimentador alrededor del eje del sistema óptico o se emplea una boquilla coaxial. En una alimentación coaxial, el haz láser focalizado pasa a través de un cono central, el cual se mantiene sin obstrucciones mediante una corriente de argón, y el polvo es transportado mediante un flujo de gas inerte a través de un cono más externo. El polvo converge hacia el haz láser y es calentado hasta alcanzar la superficie¹⁸.

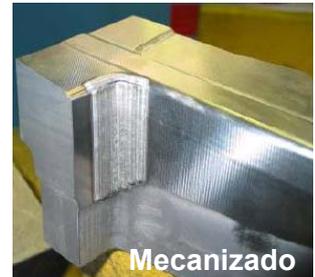
Los recubrimientos que se obtienen a partir de esta técnica poseen importantes ventajas tales como una porosidad casi nula, un amplio intervalo de espesores de capa perfectamente controlables mediante los parámetros de procesado, elevada dureza, tratamiento localizado, etc. Además, la dilución o contaminación de la capa depositada por el material del substrato puede ser de cuatro a ocho veces inferior a la obtenida mediante otros procesos, por lo que su calidad es superior. Mediante el presente trabajo de investigación se pretenden determinar los parámetros óptimos de deposición de la aleación NiCrBSi. Entre las principales variables a considerar se encuentran las siguientes: velocidad de las partículas, caudal de polvo, efecto del ángulo de inyección, interacción con el gas de aportación, diámetro del haz, velocidad de proceso, gas de protección, precalentamiento del substrato, etc. El grado de solapamiento de los cordones es también un factor a considerar para obtener una fusión adecuada.

1.3.3.3 Aplicaciones

Entre las distintas aplicaciones del plaqueado láser destacan las siguientes:

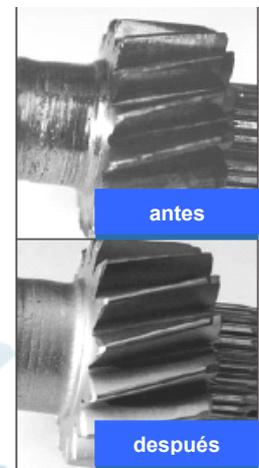
- **Resistencia a la corrosión y al desgaste:**

- Válvulas
- Bombas
- Álabes de turbina, agitadores de mezcladores
- Cilindros de corte
- Moldes y herramientas: herramientas de mecanizado
- Rodillos
- Cigüeñales



- **Reparación y modificación de piezas:**

- Engranajes, ejes
- Moldes
- Álabes de turbina
- Válvulas de asiento y ejes (en plantas de generación de energía)
- Aletas (en álabes de turbinas de gas)



- **Fundición directa mediante láser:**

- Prototipos metálicos en 3 D: piezas tridimensionales para la fabricación de vidrio



1.3.4 Fusión láser del depósito proyectado térmicamente

Dadas las excelentes características de la radiación láser, capaz de focalizar una elevada densidad energética en un área muy pequeña, su aplicación en la fusión de recubrimientos previamente depositados es una forma eficaz de obtener las propiedades superficiales deseadas. Al igual que con la fusión a la llama, este proceso pretende disminuir la elevada porosidad de los depósitos NiCrBSi proyectados térmicamente, homogeneizar su microestructura y formar una unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato, para lo cual será necesario fundir una pequeña cantidad del material base (figura 10). La refusión de toda la superficie se realiza mediante sucesivos barridos solapados.

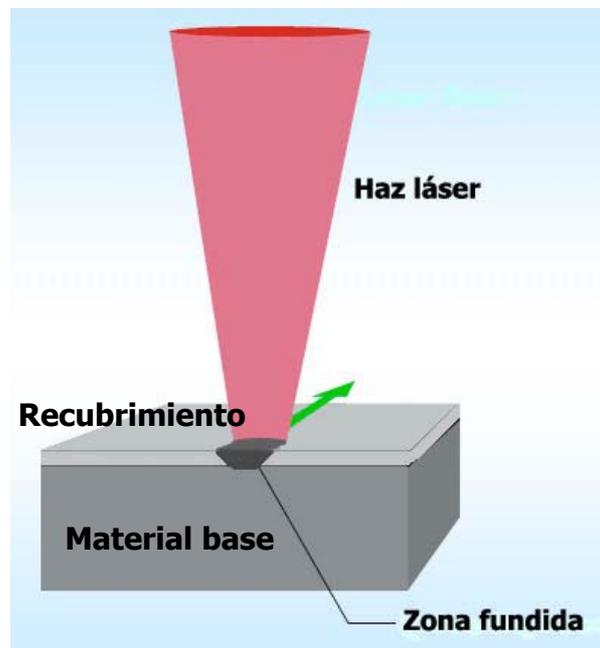


Figura 10. Esquema del proceso de fusión láser.

En las últimas décadas, se está empleando el tratamiento superficial con láser con el propósito de mejorar el comportamiento frente a la corrosión y al desgaste de capas depositadas mediante plasma y flame spray¹⁹⁻²². Las principales ventajas que aporta la fusión láser frente a la fusión a la llama son: el menor tiempo de exposición al tratamiento del recubrimiento, por lo que el grado de afectación del sustrato también es inferior, y la mayor dureza de las capas, ya que la elevada velocidad de enfriamiento del procesado con láser conduce a la formación de microestructuras más finas. El alto coste por hora que implica el empleo de la tecnología láser es una de las principales desventajas de este proceso.

Por lo tanto, en este trabajo se pretenden combinar ambas técnicas, proyección térmica y fusión láser, para obtener recubrimientos de elevada calidad; todo ello mediante la selección adecuada de los parámetros del proceso.

1.4 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS

Tanto el método de deposición, como los parámetros del proceso, pueden afectar drásticamente a la microestructura de la aleación procesada. Por lo que es muy importante determinar, que técnica ha proporcionado la microestructura más favorable desde el punto de vista del comportamiento frente al desgaste, la corrosión y la tribocorrosión.

1.4.1 Estudio de la resistencia frente al desgaste

La fricción y el desgaste están relacionados en la medida en que si la fricción fuese nula no existiría desgaste, no siendo la relación recíproca verdadera.

Aunque el estudio de los fenómenos de fricción y desgaste captó la atención de algunos científicos eminentes durante los pasados siglos, no fue hasta a partir de mediados de la década de los sesenta cuando se reconoció la importancia estratégica de la ciencia y tecnología de las superficies en contacto con movimiento relativo, *Tribología*. Este término procede de la palabra griega “tribos = τριβος” que significa fricción.

En 1966 se publicó en Inglaterra un documento sobre el impacto económico de la fricción y el desgaste: “*Jost Report*”. Las conclusiones de este estudio fueron sorprendentes, se estimaron unas pérdidas de 515 millones de libras (de las del año 65) debido al conocimiento insuficiente de los fenómenos tribológicos. Del total, el 89% están asociadas directa o indirectamente al deterioro de componentes debido al desgaste, y el 11% restante con problemas de fricción y lubricación insuficiente (figura 11).

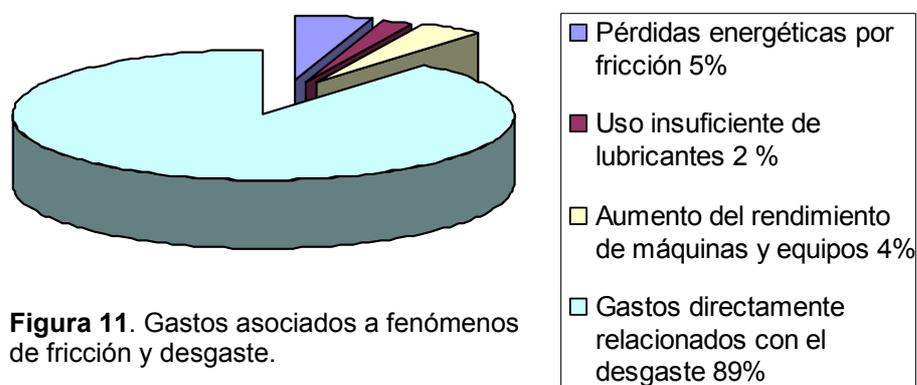


Figura 11. Gastos asociados a fenómenos de fricción y desgaste.

Trabajos posteriores confirmaron estas cifras, y demostraron que en algunos aspectos el impacto económico fue subestimado en el “*Jost Report*”. Este informe es considerado como el trabajo que marca el nacimiento de la tribología. Después de su publicación, se produjo un gran progreso en la comprensión y modelización de los diferentes aspectos de la tribología. En paralelo, se desarrollaron nuevas tecnologías de superficies, nuevos materiales y nuevos lubricantes con características tribológicas mejoradas ²³.

Pese a esta evolución, estudios recientes revelan que los gastos atribuibles a problemas tribológicos se sitúan entre el 1,5% y 6% del PIB de los países industrializados. En concreto, a fallos debidos al desgaste.

El desgaste puede proceder por distintos mecanismos. La optimización del comportamiento frente al desgaste de un determinado sistema tribológico requiere la identificación de los mecanismos que originan la pérdida de material, es decir, la identificación del tipo de desgaste. Debido a la complejidad de este fenómeno, no existe un consenso sobre la clasificación de los tipos de desgaste y de su nomenclatura. En la tabla III se recoge una clasificación bastante reciente, fue establecida por Lancaster en 1990 ²⁴, que atiende a diversos fundamentos como: el tipo de movimiento, la geometría de contacto, el mecanismo de eliminación de material, etc.

Tabla III: Clasificaciones de los tipos de desgaste.

Base de la clasificación	Tipos de desgaste
1. General	Adhesivo, abrasivo, corrosivo, fatiga
2. Movimiento	Deslizamiento, impacto, recíproco
3. Geometría	Pin-on-disc, pin-on-ring, cylinder-on-cylinder
4. Mecanismo	Delaminación, oxidación, adhesión, deformación plástica
5. Carga aplicada	Carga baja, carga elevada
6. Lubricación	Lubricado, no lubricado
7. Material	Metal, cerámico, polímero, compuesto

No hay una clasificación estándar del desgaste que haya sido totalmente aceptada por los investigadores que se dedican a este campo. No obstante, a pesar de las discrepancias los términos de *desgaste abrasivo* y *desgaste adhesivo* son de aceptación generalizada y son los tipos de desgaste con mayor incidencia.

En este trabajo, se va estudiar la resistencia al desgaste de los recubrimientos en condiciones de desgaste por deslizamiento y de desgaste abrasivo a escala micro.

1.4.1.1 Desgaste por deslizamiento

El desgaste por deslizamiento es el que se produce cuando dos superficies sólidas deslizan una sobre la otra. En la mayor parte de aplicaciones prácticas las superficies deslizantes están lubricadas, y el desgaste que se produce es definido como desgaste por deslizamiento lubricado. Sin embargo, en algunas aplicaciones de ingeniería y en muchas investigaciones a escala de laboratorio, las superficies deslizan al aire sin un lubricante. El desgaste resultante se denomina *desgaste por deslizamiento en seco*, aunque, con frecuencia, tiene lugar en aire ambiental con humedad apreciable.

El término de desgaste adhesivo es usado algunas veces para describir el desgaste por deslizamiento, pero este término puede ser engañoso. Pues, aunque la adhesión juega un papel muy importante en el desgaste por deslizamiento, ésta es sólo uno de los diversos mecanismos químicos y físicos que pueden estar implicados en el proceso global. Por lo que es importante tener en mente que la frontera entre los diferentes tipos de desgaste no es rígida. De hecho, bajo ciertas condiciones de deslizamiento se pueden formar partículas de desgaste abrasivas que pueden originar un proceso de abrasión.

Cuando dos superficies en contacto deslizan una sobre la otra, una de ellas o ambas sufrirá desgaste. Un análisis teórico muy simple de este tipo de desgaste es debido a Archard (1953)²⁵. Su simplicidad pone de relieve las principales variables que influyen en el desgaste por deslizamiento:

$$Q = \frac{KW}{H} = kW \quad (1)$$

donde Q es el volumen desgastado por unidad de distancia deslizada (mm^3/m), W es la carga aplicada (N), K es el coeficiente de desgaste adimensional, H es la dureza del material (N/mm^2) y k es el coeficiente de desgaste dimensional (mm^3/Nm).

El modelo fue desarrollado para metales, pero ayuda a comprender el mecanismo de desgaste de otros materiales. El punto de partida, es suponer que el contacto entre dos superficies se produce en el punto donde las asperezas entran en contacto y que el área total es igual a la suma de las áreas de contacto individuales (figura 12).

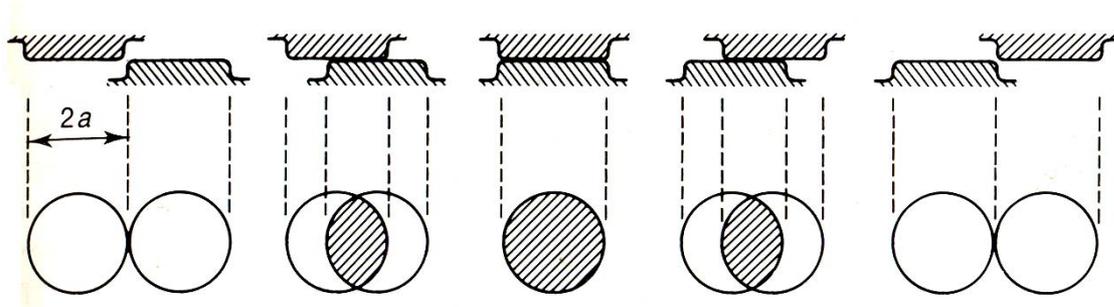


Figura 12. Representación esquemática del contacto entre dos asperezas durante el deslizamiento.

El deslizamiento continuo conduce a la continua formación y destrucción de la unión entre asperezas individuales. El desgaste está asociado al desprendimiento de fragmentos de material de las asperezas.

El valor de K es una medida de la probabilidad de que la ruptura de las micro-uniones entre asperezas origine una intercara diferente a la original. De forma que si esto se produce, ocurrirá una transferencia de material de una superficie para la otra, es decir ocurrirá un desgaste adhesivo. Este parámetro proporciona un medio valioso para comparar la severidad del proceso de desgaste en diferentes sistemas. En aplicaciones de ingeniería se utiliza más el valor de k .

Dispositivo de ensayo de desgaste por deslizamiento

Son múltiples las geometrías de ensayo que se utilizan para el estudio del desgaste por deslizamiento. Los laboratorios de investigación tratan de simular las aplicaciones prácticas, de forma que puedan obtener datos de diseño útiles en cuanto a tasas de desgaste y a coeficientes de fricción. Para ello, es muy importante el control y la medida de todas las variables que puedan influenciar al desgaste. Un leve cambio en las condiciones de deslizamiento puede dar lugar a cambios considerables en el mecanismo de eliminación de material predominante y en la velocidad de desgaste asociada al mismo.

Entre las configuraciones de ensayo normalizadas internacionalmente, se encuentran los ensayos *pin-on-disk* o punzón sobre disco ²⁶. En este tipo de ensayo, las superficies deslizantes están dispuestas de forma asimétrica y, con toda probabilidad, experimentan velocidades de desgaste diferentes, incluso aunque sean del mismo material (figura 13).

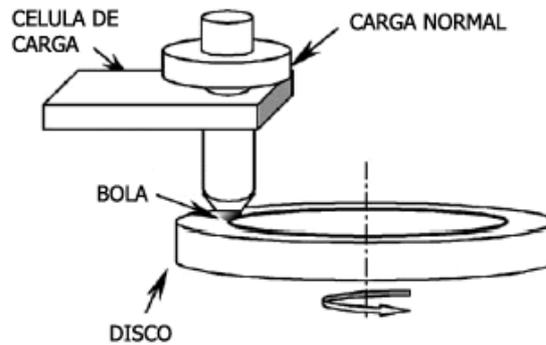


Figura 13. Esquema de un equipo bola-sobre-disco.

Dentro del par acoplado, uno de los componentes es tratado como la probeta de ensayo, componente para el cual se quiere medir la velocidad de desgaste, mientras que el otro es denominado el contracuerpo o contracara. En este estudio, los recubrimientos son el material, en forma de disco, cuya tasa de desgaste se pretende evaluar. La carga se aplica directamente sobre la bola y el disco. La fuerza de fricción es medida mediante una célula de carga, cuya señal es convertida mediante un convertidor analógico /digital y almacenada en un fichero de ordenador.

1.4.1.2 Desgaste abrasivo a escala micro

En desgaste abrasivo, el material es eliminado o desplazado de una superficie mediante partículas duras que se han introducido entre las superficies deslizantes, o bien protuberancias duras que pertenecen a una de las dos superficies deslizantes. Se han empleado diversos términos para describir la abrasión. Una de las distinciones más frecuentes es diferenciar entre desgaste abrasivo a dos cuerpos: causado por duras protuberancias fijas sobre una de las superficies (figura 14a); y desgaste abrasivo a tres cuerpos: partículas duras que pueden moverse libremente, rodar y deslizar entre las dos superficies (figura 14b).

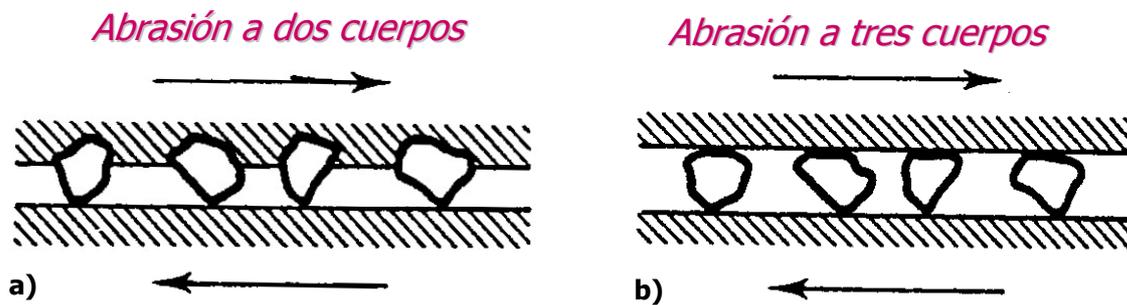


Figura 14. Mecanismos de abrasión: a) a dos cuerpos, b) a tres cuerpos.

Una de las múltiples configuraciones que pueden emplearse para evaluar la resistencia al desgaste abrasivo de los recubrimientos NiCrBSi son los ensayos de desgaste abrasivo a escala micro. El principio y fundamento matemático de este tipo de ensayo se explican a continuación.

Equipos de ensayo de desgaste abrasivo a escala micro

El primer ensayo de desgaste a escala micrométrica fue propuesto por Godzinski e Stern en 1949²⁷, cuyo objetivo fue caracterizar el comportamiento frente al desgaste abrasivo en situaciones extremadamente agresivas. El ensayo consistía en hacer rodar contra una muestra del material que se desea analizar un pequeño disco de 25 mm de diámetro, adicionando partículas de diamante de 2 μm de diámetro entre el contracuerpo y la muestra. Las dimensiones de la huella producida eran utilizadas como medida del desgaste sufrido por el material. Posteriormente, Happ y Shockley²⁸ utilizaron un ensayo semejante a éste en el que sustituyeron el disco por un cilindro. MacDonald y Goutzberger²⁹ demostraron que este tipo de ensayos podían utilizarse para determinar el espesor de recubrimientos delgados. En 1979, Thompson et al.³⁰ advirtieron que la utilización de un contracuerpo esférico permitía medir el espesor de capas finas con mayor precisión. Desde entonces, la medición del espesor de un recubrimiento delgado haciendo rodar una esfera sobre el mismo se ha convertido en un método de utilización generalizada que se encuentra estandarizado por la norma ASTM E1182-87.

El principio del ensayo de desgaste propuesto por Godzinski e Stern fue retomado en 1991 por Kassman et al.³¹. Estos investigadores utilizaron una máquina comercial de adelgazamiento de muestras, empleada en microscopía electrónica de transmisión, para realizar sus ensayos. No

obstante, los resultados obtenidos por Kassman et al. presentaron una dispersión excesiva. Rutherford y Hutchings³² atribuyeron esta dispersión al hecho de que el equipamiento utilizado posee dos ejes de rotación, y que, por tanto, cualquier desalineación entre el punto de contacto del contracuerpo con la superficie de la muestra y con el eje de rotación de la misma puede originar huellas de una mayor anchura y menor profundidad, que conducirían a una sobre valoración de la tasa de desgaste. Por lo que, para mejorar la precisión del equipo sería necesario eliminar el eje de rotación de la muestra, obteniéndose así una configuración disco-sobre-placa. Después de realizarse algunos ensayos con esta nueva configuración, se percibió que el desgaste progresivo del disco originaba un aumento en su radio de curvatura (debido a su aplanamiento). Esta variación del radio de curvatura conduciría también a una sobre valoración de la tasa de desgaste, siendo necesario recurrir a equipos de perfilometría tridimensional e integración numérica para evaluar el volumen desgastado. Posteriormente, Nothnagel³³ apreció que utilizando una configuración esfera-sobre-placa, los problemas de desgaste localizado del contracuerpo presentes en los ensayos disco-sobre-placa eran eliminados. La figura 15 muestra un esquema de este tipo de ensayo.

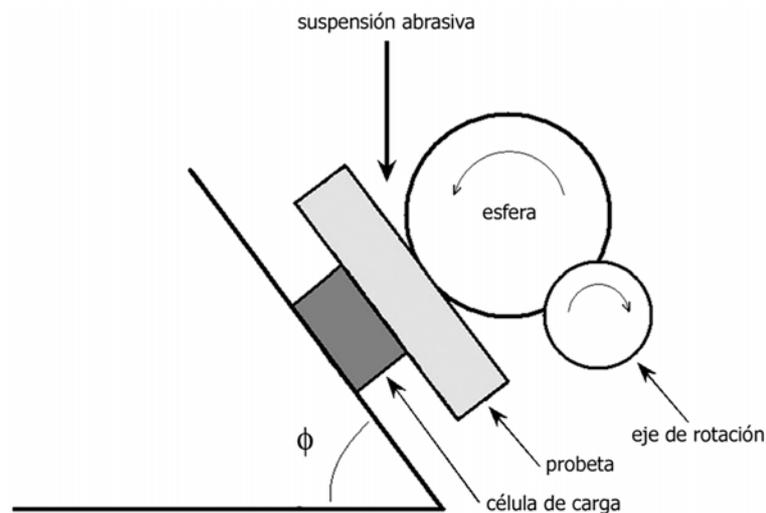


Figura 15. Esquema del dispositivo de ensayo de desgaste abrasivo a escala micro.

En este ensayo, una esfera de radio R rota contra una muestra en presencia de una suspensión de finas partículas abrasivas. La fuerza normal aplicada sobre la muestra es función del peso de la esfera, del ángulo ϕ y de los coeficientes de fricción entre la esfera y la probeta y entre la esfera y el eje motriz³⁴. La relativa complejidad del sistema de fuerzas de esta geometría de

ensayo obliga a colocar una célula de carga que permita medir con precisión la fuerza normal sobre la superficie de la muestra. Se asume que la geometría de la huella de desgaste reproduce la geometría esférica de la bola, por lo que el volumen desgastado puede calcularse midiendo el diámetro o la profundidad del cráter.

Descripción matemática de los ensayos

Las ecuaciones que permiten el cálculo del coeficiente de desgaste a partir del volumen de material perdido en ensayos con contracuerpo esférico fueron inicialmente establecidas por Kassman et al.³¹. Posteriormente, Rutherford y Hutchings³⁴ generalizaron estas ecuaciones para el caso de muestras no planas y para el cálculo independiente del coeficiente de desgaste del recubrimiento y del sustrato. En el caso de materiales homogéneos, el volumen desgastado, V , puede relacionarse con la distancia total deslizada, S , y la fuerza normal sobre el contacto, N , mediante un modelo simple de desgaste abrasivo³⁵, que es equivalente a la ecuación de Archard para el desgaste por deslizamiento:

$$V = \kappa SN \quad (2)$$

donde κ es el coeficiente de desgaste dimensional, con unidades $\text{m}^3 (\text{Nm})^{-1}$; la resistencia al desgaste abrasivo se define como κ^{-1} y tiene las unidades $(\text{Nm}) \text{m}^{-3}$.

La rotación de un cuerpo esférico sobre un plano, en presencia de partículas abrasivas, origina una huella de desgaste con geometría esférica (figura 16). El volumen de un casquete esférico con un radio de curvatura R y altura h viene dado por:

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h) \quad (3)$$

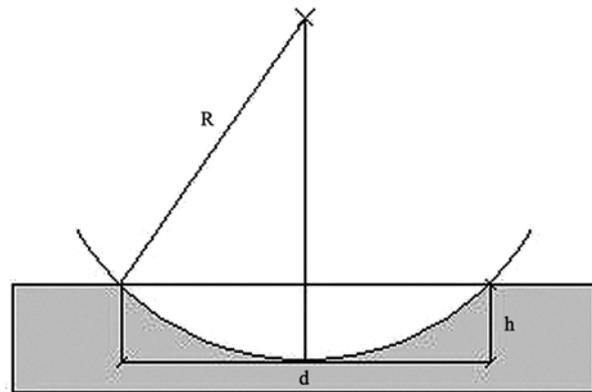


Figura 16. Esquema del casquete esférico generado sobre la muestra tras el proceso de desgaste.

Por otro lado, a partir de la figura 16 se deduce que:

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (R-h)^2 = R^2 \quad (4)$$

es decir,

$$\frac{d^2}{4R} - 2h + \frac{h^2}{R} = 0 \quad (5)$$

Si $R \gg h$ entonces:

$$h \approx \frac{d^2}{8R} \quad (6)$$

A partir de las ecuaciones (3) y (6) se obtiene:

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{d^4}{64R^2} (3R - h) \quad (7)$$

Y considerando de nuevo que $R \gg h$,

$$V \approx \frac{\pi d^4}{64R} \quad (8)$$

La ecuación anterior permite calcular el volumen de material desgastado a partir de la anchura de la huella, d , y del radio de la esfera, R .

1.4.2 Estudio del comportamiento frente a la corrosión

La corrosión es el proceso espontáneo de degradación de un material metálico por la acción que ejerce el medio que lo rodea, con la consiguiente degradación de sus propiedades (Federación Europea de Corrosión, 1974). Los cambios que genera en los materiales, suelen modificar su tiempo de vida útil y por ello es deseable que éstos posean resistencia a la corrosión.

Dependiendo de la naturaleza del electrolito y de las características microestructurales del material, la corrosión electroquímica puede presentarse como:

- Corrosión uniforme: ocurre en presencia de heterogeneidades microestructurales con dimensiones entre 1 y 1000 Å, comparables a las de las celdas cristalográficas, tales como: diferencias en las posiciones atómicas, fluctuaciones térmicas de los iones metálicos en solución, etc. Las heterogeneidades son tan pequeñas y están tan distribuidas, que el resultado es el ataque de toda la superficie, el cual conlleva a una pérdida uniforme o casi uniforme del metal.
- Corrosión localizada: se produce en presencia de heterogeneidades de más de 0,1 nm, tamaño comparable a la estructura cristalográfica del metal. Aparece como resultado del acoplamiento galvánico entre zonas con diferente potencial electroquímico (partículas de segunda fase y matriz, defectos en la película de óxido, etc). Dentro de este tipo de corrosión existen distintas morfologías de ataque con diferentes características, como la corrosión por picadura, corrosión intergranular, exfoliación, corrosión galvánica, corrosión en resquicio, etc.

Se va a estudiar la cinética y los mecanismos de corrosión de los recubrimientos depositados mediante el empleo de métodos electroquímicos. La mayor parte de estos métodos están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencial o corriente, y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración introducida en el sistema. El comportamiento de la respuesta en el tiempo depende, por una parte, de las características de la señal de perturbación y, por otra, de las características eléctricas del sistema. Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo se describen brevemente a continuación.

1.4.2.1 Medida del potencial de corrosión del sistema

El potencial de un metal que se corroe libremente, sin imponer ningún tipo de señal externa, es lo que llamamos potencial de corrosión del sistema (E_{corr}).

El mecanismo de un proceso de corrosión electroquímica viene caracterizado por la producción simultánea y a la misma velocidad, sobre distintos puntos de la superficie metálica, de las dos semirreacciones que componen la reacción redox global, comportándose el metal como un polielectrodo ³⁶. La velocidad del proceso anódico -oxidación del metal- es igual a la del

proceso catódico -reducción del agente oxidante presente en el medio corrosivo- y, por tanto, la densidad de corriente neta, se hace cero. Por esta razón, resultaría imposible determinar la velocidad de corrosión del sistema en esta situación de equilibrio.

A partir de esta medida no se pueden deducir valores cinéticos, pero sí la tendencia termodinámica de un material a corroerse en un medio determinado. Permite predecir la tendencia del sistema a evolucionar en una determinada dirección.

1.4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

La situación de equilibrio en el metal se perderá en el momento en que se verifique una reacción neta, es decir, cuando la velocidad de una de las dos semirreacciones redox sea superior a la de la otra. Cuando el electrodo se desplaza de la situación de equilibrio, se dice que éste se ha polarizado.

La técnica de polarización lineal es uno de los ensayos potenciodinámicos más empleados para el estudio de los procesos de corrosión. Está basada en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente en estado estacionario, excitando al sistema mediante señales de corriente continua. En ella, se parte de la situación en la cual el metal se corroe libremente. Con ayuda del instrumental adecuado, se polariza el sistema desde potenciales anódicos hasta potenciales catódicos, obteniéndose una serie de puntos E-i que definen la curva de polarización experimental

(figura 17). Este método gráfico de representación de las reacciones anódicas y catódicas que constituyen el proceso de corrosión de un metal se debe originalmente a Evans^{37,38}.

En los tramos lineales de la curva de polarización potenciodinámica, obtenidos para polarizaciones altas, se calculan las pendientes anódica y catódica (ecuación de Tafel³⁹).

La densidad de corriente de

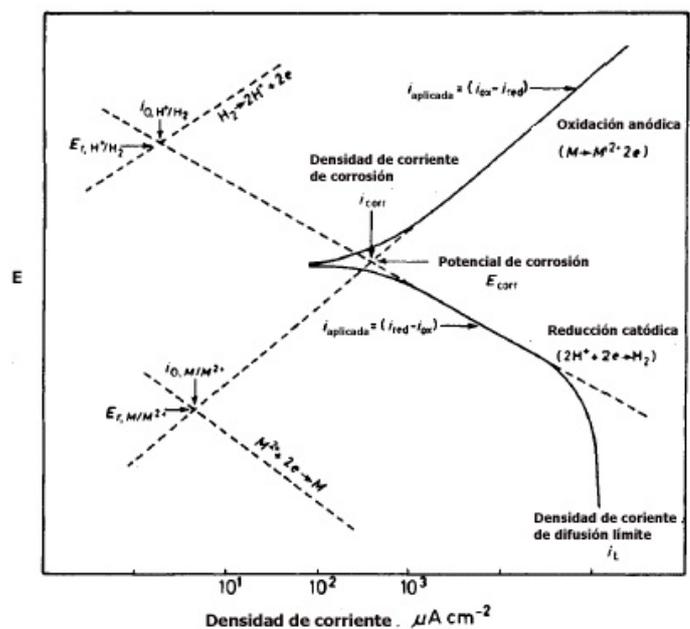


Figura 17. Curvas E-i del proceso de corrosión de un metal.

corrosión, que se identifica directamente con la velocidad de corrosión del sistema, se calcula en el punto de intersección del resultado de la extrapolación de las pendientes con el potencial de corrosión ⁴⁰.

1.4.2.3 Resistencia de polarización

Como se ha comentado en el punto anterior, para poder extrapolar las rectas de Tafel a partir de curvas de polarización lineal, es necesario aplicar polarizaciones elevadas. Esto podría generar daños irreversibles en algunos sistemas. Esta limitación puede ser solventada aplicando una pequeña polarización, generalmente de 10 mV, en torno al potencial de corrosión y medir la respuesta en intensidad del sistema. En esta región de la curva, la dependencia entre potencial e intensidad es lineal, y la relación entre ambas variables es una resistencia (ley de Ohm), que se conoce como resistencia de polarización (R_p).

La resistencia de polarización de un electrodo que se está corroyendo se define como la pendiente de la curva de polarización lineal en escala E-i, en el origen:

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{i=0} \quad (9)$$

A partir del valor de resistencia de polarización la densidad de corriente de corrosión puede calcularse a partir de la siguiente ecuación, propuesta por Stern y Geary ^{41, 42}:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

donde B es una combinación de las pendientes anódicas y catódicas de Tafel:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (11)$$

La principal ventaja de esta técnica es la posibilidad de registrar instantáneamente y de forma sencilla la velocidad de corrosión de un sistema.

1.4.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de corriente alterna que se emplea frecuentemente en el estudio de los mecanismos de reacción interfaciales y, por ello, en el seguimiento de la respuesta de sistemas a los que se ha aplicado un recubrimiento protector.

En el método de la medida de la impedancia, la señal que se aplica es una función de tipo sinusoidal de pequeña amplitud, la cual se utiliza como señal de entrada para estudiar el comportamiento de un sistema en el dominio de la frecuencia.

La relación entre la señal de voltaje aplicado y el flujo de corriente en la respuesta se conoce como impedancia del sistema, Z , de igual forma que en corriente continua la relación entre el voltaje y el flujo de corriente define la resistencia eléctrica, en virtud de la ley de Ohm. Pero la impedancia, a diferencia de la resistencia, es una magnitud vectorial con dirección o argumento y con módulo, que vendrá definido por el cociente entre las amplitudes de la señal de voltaje y la señal de corriente.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una pila o célula electroquímica es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito equivalente, circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que tiene un comportamiento similar al del electrodo estudiado. De esta forma, un sistema electroquímico simple se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (que simula a la interfase electrodo/electrolito) y están a su vez en serie con una segunda resistencia. Este circuito fue propuesto por Randles, y explica satisfactoriamente el comportamiento de un gran número de sistemas^{43, 44}. No obstante, este caso tan sencillo se puede complicar si se desean ajustes más satisfactorios entre los datos experimentales y los simulados. Para tal fin, se debe sustituir el condensador asociado a la doble capa electroquímica por un elemento de distribución de los tiempos de relajación, conocido como elemento de fase constante (CPE). La impedancia del CPE viene dada por la siguiente expresión⁴⁵:

$$Z = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (12)$$

donde, Y_0 es la función general admitancia, j es el operador complejo $\sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular y n es un exponente empírico. Cuando $n=0$ no hay componente imaginaria y la impedancia se representa mediante una resistencia. Si $n=1$, la impedancia corresponde a un

capacitor ideal y por ello $Y_0=C$. Para el caso de $n=0.5$ se considera que la impedancia está asociada a procesos de difusión y equivale a la denominada impedancia de Warburg ⁴⁴.

1.4.3 Estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión

Tribocorrosión es un término general que alude a cualquier forma de desgaste dependiente de un proceso químico o corrosivo ⁴⁶. La reacción de un metal con su ambiente da lugar a la formación de óxidos o productos de corrosión. Cuando la superficie de un metal está sin protección, desnuda, como ocurre bajo condiciones de desgaste, los procesos de corrosión la afectan de manera especialmente rápida.

Uno de los conceptos importantes en la tribocorrosión es el efecto sinérgico entre desgaste y corrosión, es decir, que la cantidad de material perdido por la actuación simultánea del proceso mecánico y electroquímico es mayor que la suma de cada uno de ellos actuando por separado. Sin embargo, es un término ambiguo, no bien definido en muchos trabajos sobre tribocorrosión y que en muchos casos es difícil de cuantificar porque resulta imposible separar los dos efectos. Las reacciones químicas superficiales, beneficiosas para la prevención del desgaste adhesivo, pueden conducir a una considerable pérdida del material subyacente. En un metal que se está corroyendo, generándose una película sobre su superficie, y que a su vez está sujeto a un contacto por deslizamiento, pueden producirse los siguientes procesos (figura 18):

- 1) La formación de una película lubricante y duradera, que inhibe tanto la corrosión como el desgaste.
- 2) La formación de una película débil con un periodo de vida muy corto en condiciones de deslizamiento. La velocidad de desgaste podría ser muy elevada debido al sucesivo crecimiento y destrucción de esta película.
- 3) La película de óxido es eliminada (bien mecánicamente o mediante corrosión por picadura) y se forma un par galvánico entre la película de óxido restante y el substrato subyacente.
- 4) El proceso de corrosión y desgaste pueden actuar de forma independiente y causar una pérdida de material que es simplemente la suma de la pérdida de material que generan cada uno de los dos procesos por separado. Es poco probable que esto ocurra pues, el calor y la agitación mecánica de un contacto por deslizamiento acelerará la corrosión de forma casi inevitable.

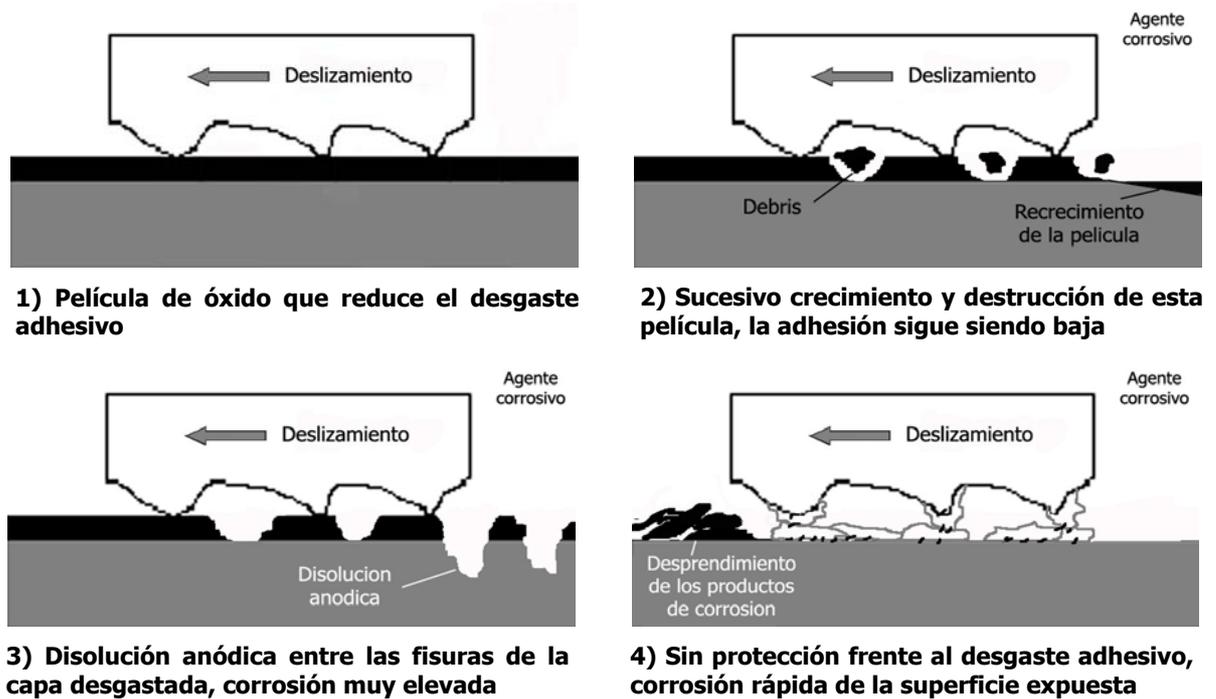


Figura 18. Esquema de los posibles modelos de interacción corrosión-desgaste.

Si se reduce la corrosividad del medio en el que se está produciendo la tribocorrosión, éste podría convertirse en un buen lubricante para unas condiciones determinadas de carga y de velocidad de deslizamiento. Sin embargo, una reducción excesiva de la corrosividad o reactividad de un lubricante, puede producir un desgaste adhesivo severo debido a que el crecimiento de la película superficial protectora es insuficiente. Por ello, es interesante optimizar la composición del lubricante para lograr un balance entre desgaste adhesivo y corrosivo que proporcione la mínima tasa de desgaste (figura 19).

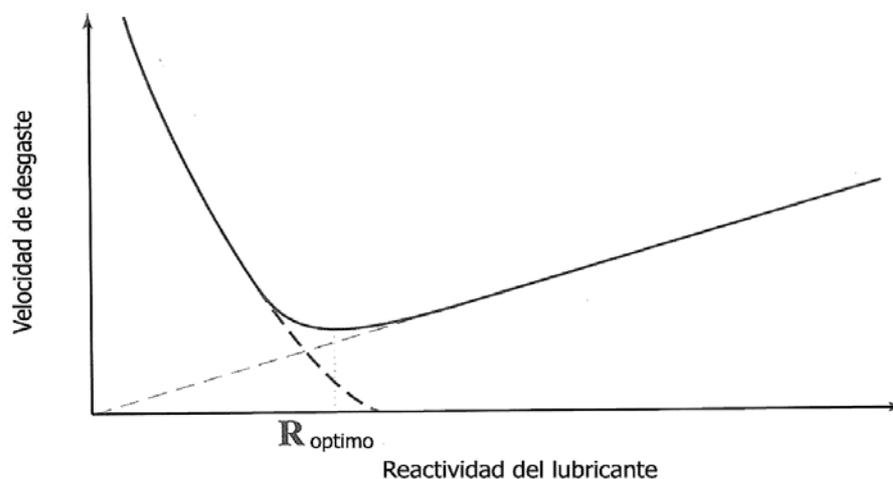


Figura 19. Balance entre desgaste adhesivo y corrosión-desgaste.

Si la reactividad del lubricante es demasiado baja el desgaste adhesivo dominará el proceso y la tasa de desgaste puede ser muy elevada. Por otra parte, si la reactividad del lubricante es demasiado elevada el proceso de corrosión-desgaste puede llegar a ser excesivo. En función de las diversas condiciones de operación existirá un lubricante con una reactividad óptima distinta.

La pérdida total de material debido a un proceso de corrosión-desgaste es la suma de los siguientes términos ⁴⁷:

$$T = W + C + S_C + S_W \quad (13)$$

donde el volumen total desgastado (T) es la suma de la degradación debida al efecto puramente mecánico (W), al efecto puramente corrosivo (C) y al efecto sinérgico entre ambos procesos: un factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico (S_C) y un factor de aceleración del desgaste debido a la corrosión (S_W).

El cálculo de estos términos no es simple, un valor aproximado para cada uno de ellos puede obtenerse de la siguiente forma:

W : Realizando ensayos de desgaste en un fluido con las mismas propiedades hidrodinámicas, pero reduciendo al máximo el efecto corrosivo sobre el material (experimentos bajo potencial catódico o en presencia de un inhibidor de la corrosión).

C : Aplicando técnicas electroquímicas en ausencia del efecto mecánico.

S_C : El factor de aceleración de la corrosión por el efecto mecánico se obtiene aplicando técnicas electroquímicas durante el proceso de desgaste, y calculando a partir de estos resultados el material perdido por disolución anódica.

S_W : De esta forma, restando los componentes anteriores al volumen total de desgaste, puede estimarse el factor de aceleración del desgaste debido al proceso corrosivo.

Dispositivo experimental para los ensayos de tribocorrosión

Para el estudio de la corrosión bajo condiciones de deslizamiento se están empleando diversos tipos de equipamientos. En la figura 20 pueden observarse distintas configuraciones del tipo punzón o bola sobre disco o plato.

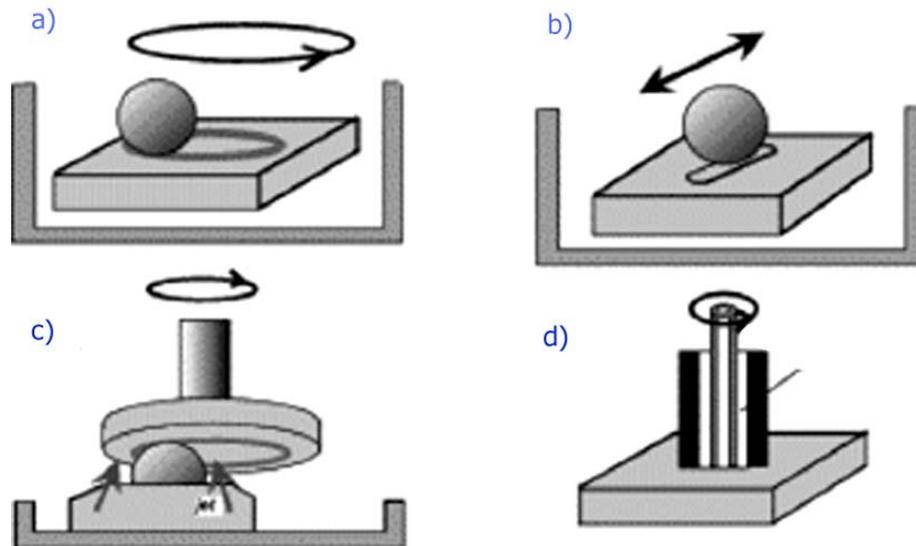


Figura 20. Esquema de distintas configuraciones para ensayos de tribocorrosión.

Los contracuerpos empleados normalmente son del tipo: punzón cilíndrico, cono truncado y esfera. En la figura 20a, la esfera rota sobre una probeta fija inmersa en una solución, es un movimiento unidireccional. El esquema 20b muestra un movimiento alternativo del pin sobre la probeta estacionaria que está inmersa en la solución, es bidireccional (movimiento alternativo de pequeña amplitud). En el esquema 20c la esfera está fija bajo un disco que rota, ambos se encuentran inmersos en un electrolito. Por último, en el esquema 20d se observa un microtubo que gira, y a su vez actúa como conducto para el electrolito, sobre un substrato metálico fijo.

La configuración empleada para el estudio de los recubrimientos NiCrBSi es del tipo bola sobre disco, similar a la de la figura 20c pero inversa, en la que el disco gira bajo la esfera fija (ver figura 13).

Se ha realizado un estudio comparativo de las diferentes configuraciones experimentales en diversos laboratorios europeos, empleando los mismos materiales y las mismas condiciones electroquímicas y los resultados encontrados revelan que ⁴⁸:

“Los diferentes sistemas experimentales empleados proporcionan valores de coeficiente de fricción muy similares, pero en cambio **hay considerables diferencias en la tasa de desgaste y la densidad de corriente medidas.**”

Esto muestra la necesidad de mejorar el entendimiento de los mecanismos mecánicos y electroquímicos que gobiernan el comportamiento de los sistemas de tribocorrosión”.

Referencias

- 1.- A. Martín, J. Rodríguez, J.E. Fernández, R. Vijande, *Wear* 251 (2001) 1017-1022.
- 2.- L. Shan-Ping, K. Oh-Yang, *Surf. Coat. Technol.* 153 (1) (2002) 40-48.
- 3.- Q. Li, D. Zhang, T. Lei, Ch. Chen, W. Chen, *Surf. Coat. Tech.* 137 (2001) 122–135.
- 4.- P.J.E. Monson, W.M. Steen, *Surf. Eng.* 6 (3) (1990) 185.
- 5.- J. de Damborenea, *Surf. Coat. Tech.* 100-101 (1998) 377-382.
- 6.- R. Vilar, *Journal of Laser Applications* 11 (1999) 64-79.
- 7.- Nickel, February 2003 Volume 18, Number 2.
- 8.- “Introduction to Nickel and Nickel Alloys”, Nickel and Cobalt alloys, ASM Specialty Handbook, 2000, p. 6.
- 9.- J.M. Cuetos, F.E. García, *Proyección por plasma*, “Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos”, CSIC, Colección Textos Universitarios nº 31, Madrid 2000.
- 10.- H.-J. Kim, S.-Y. Hwang, C.-H. Lee, P. Juvanon, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 262-269.
- 11.- Sari N.Y., Yilmaz M., *Materials and Design* 27 (2006) 470–478.
- 12.- R. González, M.Cadenas, R. Fernández, J.L. Cortizo, E. Rodríguez, *Wear* 262 (2007) 301-307.
- 13.- J. Singh, *Journal of Materials Science* 29 (1994) 5232-2358.
- 14.- J. de Damborenea, *Tratamientos superficiales mediante láser*, “Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos”, CSIC, Colección Textos Universitarios nº 31, Madrid 2000.
- 15.- W.M. Steen, “*Laser Material Processing*”, Springer-Verlag, London 1991.
- 16.- R. Vilar, *The International Journal of Powder Metallurgy* 37 (2) (2001) 31-48.
- 17.- C.F. Marsden et al., “Characterisation of the laser Cladding Process”, ECLAT 90-3rd European Conference on Laser Treatment of Materials, Sprechsaal Publishing Group, Coburg, Germany, 1990, p. 543.
- 18.- J. Lin and W.B. Steen, “Design Characteristic and Development of a Nozzle for Coaxial Laser Cladding”, *J. Laser Appl.*, Vol. 10, 1998, p. 55.
- 19.- J.M. Cuetos, E. Fernández, R. Vijande, A. Rincón, *Wear* 169 (1993) 173-179.
- 20.- K. Wang, J. Lin, D. Han, *Surface Engineering* 12 (3) (1996) 235-8.
- 21.- G.Y. Liang, T.T. Wong, *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 121-126.
- 22.- J. Mateos, J.M. Cuetos, R. Vijande, E. Fernández, *Tribology Int* 34 (2001) 345-351.

- 23.- H. P. Jost: Lubrication (Tribology) Education and Research, The Jost Report, London, H.M. Stationery Office, 1966.
- 24.- J.K. Lancaster, *Wear* 141 (1990) 159-183.
- 25.- J.F. Archard, *J. Appl. Phys.* 24 (8) (1953) 981-988.
- 26.- ASTM G 99-95a, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, Annual Book of ASTM Standards.
- 27.- P. Godzinski, W. Stern, *Nature* 164 (1949) 193-194.
- 28.- W. Happ, W. Shockley, *Bull of the American Physical Society* 1 (1956) 382.
- 29.- B. Macdonald, A. Goutzberger, *J. of the Electrochemical Soc.* 109 (1962) 141-144.
- 30.- V. Thomson, Hinterman, L. Chollet, *Surface Technology* 8 (1979) 421-428.
- 31.- A. Kassman, S. Jacobson, L. Erickson, P. Hedenqvist, M. Olsson, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1991) 75-84.
- 32.- K. L. Rutherford, I. M. Hutchings, *Journal of Testing and Evaluation*, March, (1997) 250-260.
- 33.- G. Nothnagel, *Surf. Coat. Technol.* 57 (1993) 151-154.
- 34.- K.L. Rutherford, I. M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 231-239.
- 35.- E. Rabinowicz, L.A. Dunn, P.G. Russell, *Wear* 4 (1961) 345-355.
- 36.- M. Marcos. Tesis Doctoral. Pretratamientos anticorrosivos no contaminantes. Nuevos métodos basados en sales lantánidas. Universidad de Cádiz, Cádiz 1997.
- 37.- Evans, U. R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Arnold, London (1961).
- 38.- Evans, U. R., *J. Franklin Inst.*, 208, 52 (1929).
- 39.- Tafel, J., *Z. Physik. Chem.*, 50A, 641 (1905).
- 40.- Enrique Otero Huerta, *Corrosión y Degradación de Materiales*, Editorial Síntesis, S.A., Madrid, ISBN: 84-7738-518-1.
- 41.- M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1) (1957) 56.
- 42.- M. Stern, *Corrosion* 14 (1958) 440.
- 43.- F. Mansfeld, *Corrosion*, 37 (5) (1981) 301.
- 44.- G. W. Walter, *Corrosion Science* 26 (9) (1986) 681-703.
- 45.- B.A. Boukamp, *Manual AC-Immittance Data Analysis System, "Equivalent Circuit" Version 4.50*. University of Twente, 1993.
- 46.- Gwidion W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann, Second Edition, 2001, United States of America.

- 47.- S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer, *Wear* 181-183 (1995) 59-67.
48.- S. Mischler, P. Ponthiaux, *Wear* 248 (2001) 211–225.

Capítulo

2

OBJETIVOS

Los materiales metálicos empleados en aplicaciones tecnológicas avanzadas soportan condiciones de trabajo cada vez más extremas (presión, temperatura, medios agresivos,...), que aceleran su proceso de degradación y, por consiguiente, disminuyen su vida en servicio. El impacto económico y ambiental que supone la sustitución de estos materiales ha conducido al desarrollo de una amplia gama de procesos de modificación superficial.

Entre las diferentes técnicas de modificación superficial, las encaminadas a la obtención de recubrimientos suponen una solución muy eficaz para los problemas de ingeniería, porque permiten modificar las propiedades superficiales del componente mecánico sin alterar sus propiedades internas. El sistema recubierto se convierte en un material compuesto, con características generalmente superiores a las que presentarían los materiales trabajando por separado. El recubrimiento confiere una resistencia elevada frente a uno o varios procesos específicos de degradación (corrosión, oxidación, desgaste, fatiga, abrasión, erosión, etc.), y el material base proporciona la capacidad para soportar la carga.

Hoy en día, con más materiales y técnicas de deposición que nunca, las posibilidades de protección son inmensas. No obstante, es difícil predecir el recubrimiento óptimo para una aplicación determinada sólo a partir de consideraciones teóricas, ya que pueden ser múltiples las variables interrelacionadas que afectan al sistema. En los últimos años, las aleaciones del tipo NiCrBSi han constituido un foco preferente de investigación, debido a que a su capacidad para soportar ambientes corrosivos a elevadas temperaturas se une una resistencia al desgaste considerable, similar a la que presentan aleaciones base cobalto del tipo Stellite o Tribaloy, pero con un coste más bajo. Asimismo, la formación de boruros y carburos embebidos dentro de una matriz de níquel-cromo, les confiere una resistencia excelente frente a la abrasión.

En forma de polvo, constituyen un material auto-fundente muy adecuado para la obtención de recubrimientos mediante la técnica de proyección térmica por combustión a baja velocidad o flame spray. En este proceso, la velocidad de las partículas así como la temperatura obtenida son relativamente bajas, por lo que el anclaje y la cohesión entre partículas es menor que por otros procedimientos de proyección (plasma, HVOF,...) y la porosidad es elevada. Sin embargo, su uso está justificado porque el coste del proceso es inferior y si se realiza posteriormente una fusión de la capa proyectada, se consiguen recubrimientos con características superiores a las obtenidas con los procedimientos sin fusión posterior. En este sentido, se pueden emplear las técnicas de fusión a la llama o fusión mediante la energía de un láser. La más difundida por su versatilidad y economía es la técnica de fusión a la llama.

Aunque se han desarrollado algunas investigaciones en esta dirección, las referencias recogidas en la bibliografía son escasas. El principal problema que se plantea durante el proceso de fusión de las capas proyectadas es la posible aparición de grietas en las mismas, debido a las tensiones térmicas entre el recubrimiento y el sustrato que genera el tratamiento. La radiación láser, comparada con la fusión a la llama, supone un planteamiento más innovador y sus principales ventajas residen en las propiedades intrínsecas que ésta posee: aporte energético elevado, tratamiento localizado que evita la distorsión y las transformaciones de fase indeseadas, y minimiza la dilución del material de aporte. En este mismo marco se sitúa el empleo de los láseres de potencia para la obtención de recubrimientos, el *plaqueado láser*. En los últimos 15 años, el desarrollo del *plaqueado láser* ha experimentado un gran auge, presentándose como una valiosa herramienta para la obtención de recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste. La mayor parte de los trabajos publicados sobre el *plaqueado láser* de aleaciones base Ni, subrayan la dificultad para obtener capas de elevada calidad. Al igual que en el caso anterior, pueden aparecer problemas de porosidad y de generación de grietas en las capas. Este es, por tanto, el ***primer objetivo marco*** de la siguiente investigación:

- ***Obtener recubrimientos de aleaciones NiCrBSi mediante flame-spray, con fusión posterior a la llama y con fusión láser, y mediante plaqueado láser, que estén libres de defectos.*** Para ello, se van a emplear diferentes sustratos utilizados en aplicaciones reales: fundiciones grises, aceros al carbono y aceros inoxidable austeníticos.

El conocimiento científico del comportamiento de esta aleación tienen un elevado interés industrial por su aplicación real en componentes mecánicos, tales como rodillos o mesas de enfriamiento de los trenes de bandas en caliente siderúrgicos, casquillos y sellos de cierre de bombas, bombas de pistones, rodillos guía, placas de desgaste y rascadores de cinta en el sector cementero, moldes para botellas, etc., con condiciones de servicio muy variadas que dan lugar a algunos problemas de comportamiento en servicio de la aleación (grietas, desprendimiento del recubrimiento, desgaste prematuro,...) que se pretenden minimizar mejorando las técnicas de deposición de dichos recubrimientos.

Los estudios realizados hasta la fecha se han centrado, principalmente, en la caracterización microestructural de estas capas y, en menor medida, en el análisis de su resistencia frente al desgaste. Asimismo, existen pocas referencias a su comportamiento frente a la corrosión y,

menos aún, frente al efecto conjunto de los fenómenos de corrosión y desgaste, tribocorrosión. Ésta es la *segunda línea de conocimiento* que se pretende cubrir con este trabajo:

- *Evaluar las propiedades de las capas en función del método de obtención empleado y del sustrato sobre el que se depositan.* La finalidad perseguida es disponer de criterios de decisión para seleccionar el recubrimiento más adecuado en una aplicación concreta.

En este contexto se centra el presente trabajo, con los siguientes *objetivos particulares*:

- Análisis de los parámetros de deposición empleados en los distintos procesos y su influencia en el resultado final obtenido.
- Caracterización metalúrgica de las capas: microestructura, zona afectada térmicamente, dilución, porosidad, agrietamiento, unión de la capa al sustrato, dureza, etc., utilizando técnicas tales como:
 - Microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Espectroscopía de dispersión de energías (EDS)
 - Difracción de rayos X (XRD)
 - Medidas de microdureza Vicker
- Evaluación del comportamiento de las capas frente a:
 - Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco
 - Ensayos de desgaste abrasivo en contacto seco y lubricado
 - Ensayos de corrosión en medios neutros con iones cloruro, NaCl.
 - Ensayos combinados de corrosión y de desgaste por deslizamiento, tribocorrosión, en NaCl.
- Determinación de los mecanismos de corrosión, desgaste y tribocorrosión, por los que procede la eliminación de material bajo cada una de las condiciones ensayadas. Estudio del efecto sinérgico entre corrosión y desgaste.
- Comparación de la bondad de las diversas técnicas en cuanto a sus efectos, calidad de las capas que generan, costes, posibles aplicaciones, etc.

Objetivos futuros

Una vez definidos tanto los parámetros de procesado como la influencia del material base, y evaluadas las propiedades de las distintas capas, el siguiente paso sería la reparación de componentes mecánicos concretos.

Capítulo

3

**DESCRIPCIÓN
EXPERIMENTAL**

3.1 MATERIALES DE RECUBRIMIENTO Y SUBSTRATOS

3.1.1 Aleaciones de partida para el procesamiento de los recubrimientos

Se emplearon dos tipos de aleaciones NiCrBSi, cuya denominación comercial más conocida es Colmonoy 6, y de forma estándar son designadas como aleaciones RNiCr-C. La composición química de estas aleaciones, según las especificaciones del suministrador (Castolin Eutectic), se detalla en la tabla I.

Tabla I. Composición química de los polvos de partida suministrados.

% masa	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
PE 3309	71.79	15.7	3.35	4.27	4.08	0.81
PE 1227	73.0	15.2	3.2	4.0	4.0	0.6

La morfología del polvo que constituye ambas aleaciones es esférica (figura 1), algunas de sus propiedades físicas se recogen en la tabla II.

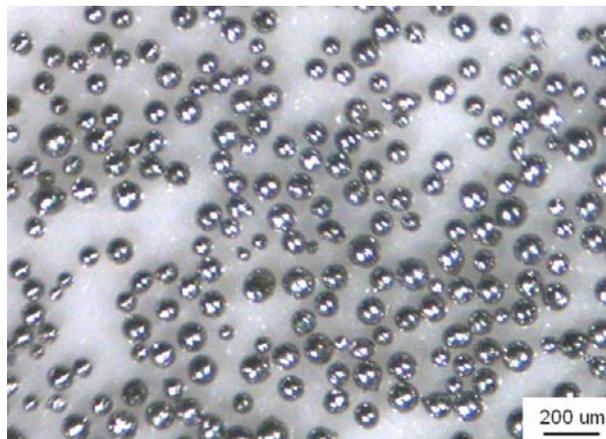


Figura 1. Morfología del polvo de la aleación PE 3309.

Tabla II. Propiedades físicas de las aleaciones.

Material	Dureza (HV)	Densidad (g/cm ³)	Coefficiente de dilatación térmica (μm/m · K), entre 20-100°C	Tamaño de grano (μm)
PE 3309	595-746	7.8	14.3	38-150
PE 1227	613-697	8.0	14.3	45-105

3.1.2 Materiales base

Los recubrimientos NiCrBSi se depositaron sobre probetas planas de diferente composición y tamaño (tabla III). Se emplearon sustratos de acero al carbono y acero inoxidable, cuya denominación americana es AISI 1015 y AISI 304, respectivamente, y sustratos de fundición gris, cuya denominación alemana es DIN GG30.

Tabla III. Material y dimensiones de los sustratos empleados

RECUBRIMIENTO (*)	SUBSTRATO	DIMENSIONES DEL SUBSTRATO (mm ³)
FS/FSF (PE3309)	AISI 1015	60x40x10
	DIN GG30	
FS/FSL (PE3309)	AISI 1015	40x30x10
	DIN GG30	
LC (PE1227)	AISI 304	50x30x10
	AISI 1015	40x30x10
	AISI 1043	50x30x10
	DIN GG30	40x30x10

(*): **FS**: flame spray, **FSF**: flame spray más fusión a la llama, **FSL**: flame spray más fusión láser, **LC**: plaqueado láser

La composición química de estos materiales base, según los datos del suministrador, se presenta en la tabla IV y sus propiedades físicas en la tabla V.

Tabla IV. Composición química de los materiales base empleados

% masa	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S
AISI 304	base	max. 0.08	18-20	8-10.5	max. 1	max. 2	max. 0.04	max. 0.05
AISI 1015	base	0.13-0.18	-	-	-	0.3-0.6	max. 0.04	max. 0.05
AISI 1043	base	0.40-0.47	-	-	-	0.70-1.00	max. 0.04	max. 0.05
DIN GG30	base	2.90-3.10	-	-	1.20-1.80	0.80-1.20	max. 0.20	max. 0.08

Tabla V. Propiedades físicas de los sustratos

Material	Dureza (HV)	Densidad (g/cm ³)	Conductividad térmica (W/m · K), entre 0-100 °C	Coefficiente de dilatación térmica (μm/m · K), entre 0-100°C
AISI 304	180	8.00	16.2	17.3
AISI 1015	180	7.85	51.9	11.9
AISI 1043	200	7.85	49.8	11.5
DIN GG30	200	7.25	47.5	11.1

3.2 PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

De forma general, el proceso seguido para la deposición de todos recubrimientos se esquematiza en la figura 2.

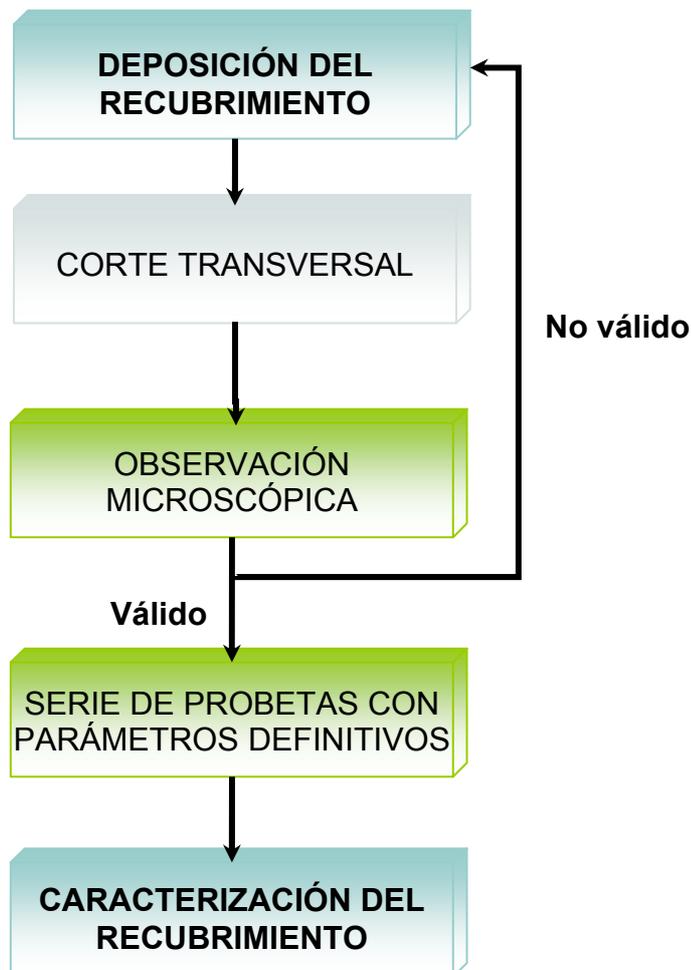


Figura 2. Esquema del proceso de obtención de los recubrimientos

3.2.1 Proyección térmica por combustión a baja velocidad

El sistema empleado para el proceso de proyección térmica por combustión a baja velocidad dispone de un equipo regulador de gas y de una pistola de proyección que lleva incorporado un sistema de alimentación del polvo (figura 3). En la pistola se provoca la combustión de acetileno con oxígeno, cuya energía es capaz de fundir el polvo de la aleación NiCrBSi y dotarlo de una velocidad (ver apartado 1.3.1). De este modo, las partículas llegan a la pieza en un estado plástico y con una alta energía cinética y térmica que permite su unión con el sustrato; mientras que la temperatura de éste no supera, generalmente, los 150 °C.

El proceso de recargue se realizó en la empresa Recargues y Mecanizados S.A., que trabaja en estrecha colaboración con el Área de Ingeniería Mecánica de Gijón, Universidad de Oviedo.

Antes de proyectar el polvo, las probetas son sometidas a un granallado superficial, en la cara en la que se va a depositar el recubrimiento, para eliminar las partículas de grasa y los óxidos existentes, y aumentar la rugosidad superficial del material base. Para ello se empleó un producto cuya denominación comercial es HG-25 (granalla angular de acero con un 1% en carbono, una dureza de 60 HRC y un tamaño nominal de grano de 0.7 mm). Este proceso mejora considerablemente la adherencia de la capa con el sustrato.



Figura 3. Imágenes del proceso de proyección por combustión a la llama a baja velocidad: a) pistola empleada, b) deposición, c) aspecto final.

La optimización del proceso de flame spray de la aleación NiCrBSi condujo a los siguientes parámetros de deposición:

Tabla VI. Parámetros de proyección

Tipo de pistola	METCO 5PII con boquilla modelo P7B-G
Presión de oxígeno (bar)	1.7
Flujo de oxígeno (m³/h)	1.7
Presión de acetileno (bar)	1
Flujo de acetileno (m³/h)	0.93
Caudal de polvo (kg/h)	9.1
Distancia de proyección	125-150

3.2.2 Fusión a la llama del depósito proyectado térmicamente

Después del proceso de proyección, se aplica un tratamiento de refusión del recubrimiento mediante una llama oxiacetilénica. Este proceso, realizado de forma manual por el operario, consiste básicamente en aportar a la pieza recubierta el calor suficiente para conseguir la fusión uniforme de la capa (figura 4a). El punto de fusión (NiCrBSi=1025 °C) es controlado de forma visual, en función de la tonalidad que adquiere el material (figura 4b). Este método no permite controlar la profundidad de la zona fundida.

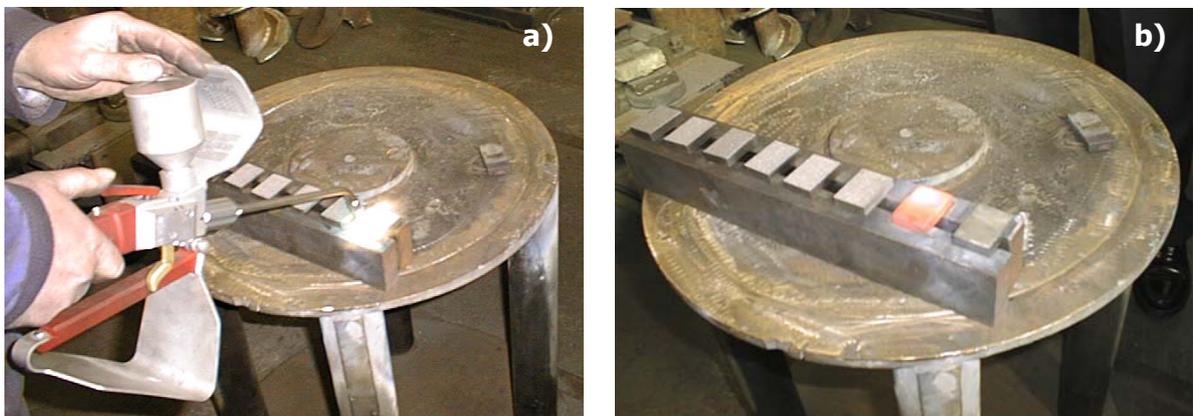


Figura 4. Imágenes del proceso de refusión a la llama de la capa proyectada térmicamente.

3.2.3 Plaqueado láser

El plaqueado láser consiste en la inyección del material en forma de polvo, que va constituir el recubrimiento, sobre la superficie del sustrato, el cual está siendo simultáneamente irradiado por un haz láser. La fusión de polvo y de una mínima parte del sustrato crea el depósito (ver apartado 1.3.3).

Todos los recubrimientos fueron preparados por el Área de Ingeniería Mecánica de Gijón, Universidad de Oviedo, y se llevaron a cabo con un equipo láser continuo de CO₂ Rofin Sinar, de 2000 W de potencia máxima, con un modo de operación del tipo TEM_{0,1} (figura 5).



Figura 5. Fotografía del sistema láser y de la unidad automática de control del proceso empleados.

El polvo, procedente de un alimentador Metco 4MP, llega arrastrado mediante una corriente de argón a través de una manguera flexible hasta el cabezal láser. La inyección del mismo se realiza fuera del cabezal focalizador del láser, con un inyector de 2.5 mm de diámetro (figura 6). Una corriente de gas horizontal a la salida de la boquilla, proporciona protección adicional al cabezal láser frente a la proyección de partículas.

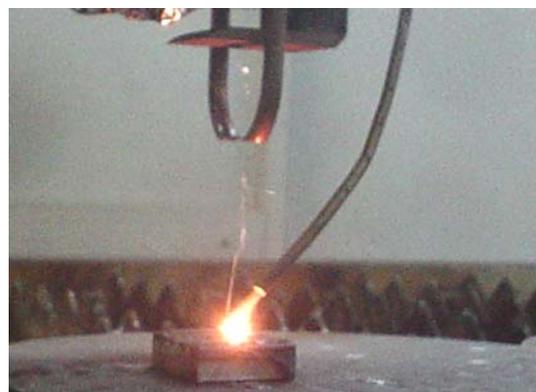


Figura 6. Posición del inyector de polvo con respecto al cabezal láser.

Las probetas se sitúan sobre una mesa de tres ejes controlada automáticamente, como la que se aprecia en la figura 7, la cual permite un posicionamiento adecuado con respecto a los ejes del haz y del inyector de polvo, un control exhaustivo del grado de solape entre cordones y la elección de la velocidad de barrido del haz.

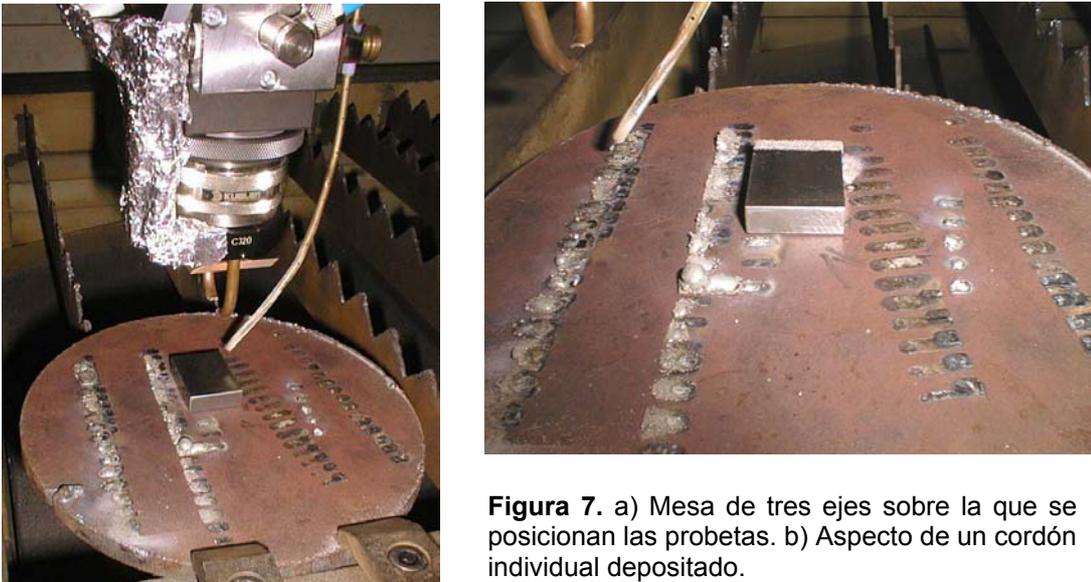


Figura 7. a) Mesa de tres ejes sobre la que se posicionan las probetas. b) Aspecto de un cordón individual depositado.

Como se ha mencionado anteriormente, la optimización de los parámetros de plaqueado láser consta de diferentes etapas:

- Deposición de cordones individuales variando los siguientes parámetros del proceso: la posición de la tobera respecto al haz láser (distancia y ángulo de la inyección de polvo), el diámetro del haz (por medio de la desfocalización), la velocidad de barrido (movimiento de la pieza respecto al haz), el caudal de inyección de polvo y la presión de los gases de transporte y protección.
- Análisis del efecto de las distintas variables en los cordones obtenidos. Para ello se midieron sus características geométricas: ancho, altura, profundidad, factor de forma, etc., y su dureza en diversos puntos. También se observó la presencia de poros o grietas, así como la microestructura formada y la dilución de los elementos de la aleación.
- Selección de los cordones con las características óptimas, es decir, escasa dilución de la aleación, ausencia de poros o grietas, elevada dureza y buen factor de forma. Con los

parámetros correspondientes a estos cordones seleccionados, se procedió a recubrir superficies con cordones solapados.

- Obtención de las capas variando el grado de solapamiento (expresado como la relación entre el ancho del cordón y el desplazamiento lateral entre dos cordones paralelos).
- Análisis de las capas: dureza en distintos puntos de la misma, existencia de poros o grietas, espesor de capa obtenida.
- Obtenidas capas sin poros y con las características deseadas (espesor, dureza, etc.), se llevó a cabo un estudio completo de su microestructura, comportamiento frente a la corrosión, al desgaste y a la tribocorrosión.

Los parámetros óptimos para el plaquedo láser de la aleación NiCrBSi sobre los diferentes sustratos empleados se recogen en la tabla VII.

Tabla VII. Parámetros de plaquedo láser

Láser	CO ₂
Potencia (W)	1900
Distancia foco-pieza (mm)	50
Velocidad de barrido (mm/min)	200
φ Haz (mm)	6.73
Densidad de potencia (W/cm²)	5417
Tiempo de interacción (s)	2.02
Energía específica (J/cm²)	8587
Caudal de polvo (g/min)	9
Densidad de polvo (g/cm²)	0.67
Gramos sobre el SPOT	0.24
Desplazamiento entre cordones (mm)	3

Antes del plaquedo láser, las probetas son precalentadas en un horno (a 250 °C durante 10 minutos) para reducir las tensiones térmicas que se generan entre el recubrimiento y el

substrato durante el proceso, y evitar así la aparición de grietas. Por este mismo motivo, después el tratamiento láser se controló el enfriamiento de las probetas introduciéndolas en vermiculita.

3.2.4 Fusión láser del depósito proyectado térmicamente

En este caso, el calor necesario para la fusión del recubrimiento proyectado térmicamente se aporta mediante un láser de CO₂, el mismo que se empleó en el proceso de plaquedo láser. Los detalles experimentales sobre el control del proceso y la colocación de las probetas son similares a los descritos en el apartado anterior.

Tras la optimización del proceso, los parámetros de fusión empleados son los que se muestran en la tabla VIII.

Tabla VIII. Parámetros de fusión láser

Láser	CO ₂
Potencia (W)	1900
Distancia foco-pieza (mm)	60
Velocidad de barrido (mm/min)	150
φ Haz (mm)	8.01
Densidad de potencia (W/cm²)	3818
Tiempo de interacción (s)	3.20
Energía específica (J/cm²)	9612
Desplazamiento entre barridos (mm)	3

Al igual que en el plaquedo láser, antes de la fusión las probetas son precalentadas en un horno (a 250 °C durante 10 minutos) para reducir las tensiones térmicas. Por este mismo motivo, después de la fusión láser se controló el enfriamiento de las probetas introduciéndolas en vermiculita.

3.3 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.3.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de difracción de rayos X.

Para el estudio de la sección transversal de los recubrimientos, se procedió a su corte con un disco de diamante, embutición en baquelita, posterior desbastado con papel de carburo de silicio, con granulometrías entre 80 y 1200, y pulido final mediante pasta de diamante de 1 μm y 0.1 μm , sucesivamente. Con el fin de revelar las distintas fases formadas en la microestructura de la capa, se procedió a su ataque mediante un reactivo químico compuesto de: 15 ml de HNO_3 , 15 ml de ácido acético, 60 ml de HCl y 15 ml de agua destilada.

Después del análisis de las capas mediante el microscopio óptico Olympus PM3, éstas se inspeccionaron con un microscopio electrónico de barrido -JEOL 6500F- con cañón de electrones de emisión de campo - ZrO_2/W Schottky, y con un sistema de microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La técnica de EDS permite analizar los elementos presentes en la composición en cantidades superiores al 10% en masa en 10 segundos, y en cantidades inferiores al 0,5% en masa en 100 segundos. En altas energías, los electrones tienen un alto poder de penetración que depende de la densidad del material analizado. Su resolución espacial es del orden de 1-2 μm a 20 kV.

El análisis de la composición elemental del recubrimiento obtenido por espectroscopía de energía dispersiva se confirmó mediante espectroscopía con lámpara de descarga luminiscente (Glow Discharge Lamp -GDL-).

La técnica de difracción de rayos X permitió determinar la estructura cristalina de las diferentes fases existentes en los recubrimientos. Estas medidas se llevaron a cabo mediante un difractómetro Siemens modelo D5000 con ánodo de cobre y filtrado de níquel que consta de un generador K710D. La radiación utilizada en los ensayos ha sido la del CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

3.3.2 Medidas de dureza y rugosidad

La medida de dureza de las capas se llevó a cabo con un micro-indentador Vicker. Los ensayos se realizaron con una carga de 500 gramos en una sección transversal de los recubrimientos, efectuándose un perfil vertical desde la superficie de las capas hasta el acero base, y un perfil horizontal a una distancia de la superficie igual a la mitad de espesor del recubrimiento.

La rugosidad de los materiales se evaluó con un rugosímetro marca Mitutoyo modelo SurfTest. Se efectuaron medidas sobre la superficie de los recubrimientos tal y como quedó después del tratamiento de procesado, y posteriormente rectificadas.

3.3.3 Ensayos electroquímicos

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo mediante una tarjeta potencioestática Gamry acoplada a un ordenador, y utilizando una celda convencional de tres electrodos. En este montaje, el recubrimiento objeto de estudio es el electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomelanos saturado (ECS) y para cerrar el circuito un contraelectrodo de platino. Este último, consistía en un hilo enrollado en espiral para lograr, en un pequeño volumen, una superficie lo suficientemente grande como para que la distribución de corriente en el electrodo de trabajo sea homogénea.

El electrodo de trabajo se enmascaró con una cinta protectora dejando un área de 0.5 cm² expuesta al electrolito. En todos los casos la solución de ensayo fue NaCl 0.06 M. En la figura 8 se presenta una fotografía del equipo y del dispositivo experimental empleado. La adquisición y análisis de los datos obtenidos se efectuó de forma automática mediante un software adecuado. El procedimiento práctico recomendado para el desarrollo de las medidas electroquímicas durante los ensayos de corrosión se establece en la ASTM G3.

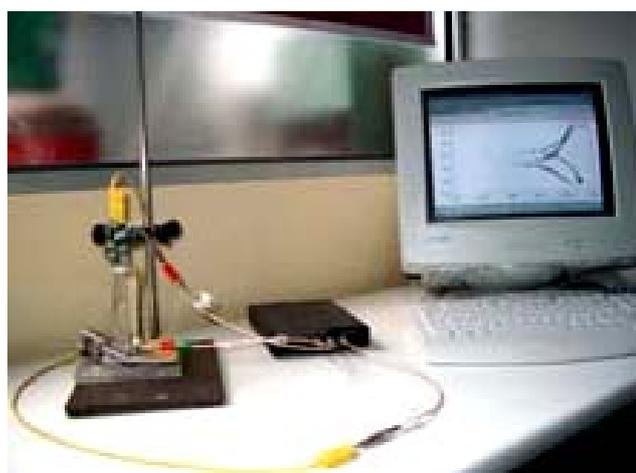


Figura 8. Equipo y montaje de los ensayos electroquímicos.

3.3.3.1 Medida del potencial a circuito abierto

Se registró la evolución del potencial a circuito abierto de las capas inmersas en el electrolito en función del tiempo, se tomaron medidas hasta las 96h de exposición. En este tipo de ensayos no se impone ninguna señal externa, sino que se recogen las variaciones de potencial de la probeta con respecto a un electrodo de referencia, cuyo potencial es fijo y conocido.

3.3.3.2 Curvas de polarización pontenciodinámicas

Las curvas de polarización comenzaron tras un período de estabilización del potencial a circuito abierto (E_{oc}) de 900 segundos. La polarización se inició desde -0.3 V con respecto a E_{oc} , aumentando el potencial en sentido anódico a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s, hasta que la densidad de corriente alcanzó un valor límite arbitrario fijado en 0.25 mA/cm². Una vez alcanzado dicho valor se realizó el ciclo reverso.

3.3.3.3 Medidas de resistencia de polarización (R_p)

Se realizaron medidas de resistencia de polarización lineal a distintos tiempos de inmersión hasta un total de 1 mes. Para ello, se aplicó un potencial de ± 10 mV en torno al potencial de corrosión del sistema, y se midió la respuesta en intensidad del mismo.

3.3.3.4 Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las impedancias se llevaron a cabo aplicando una señal sinusoidal de 5 mV de amplitud (3.54 mV rms) en un barrido de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz y tomando un total de 10 puntos por década. Se tomaron medidas a distintos tiempos de inmersión hasta un total de 1 mes ó 2 meses, según la resistencia frente a la corrosión del recubrimiento.

La interpretación de la impedancia de un sistema se basa en el empleo de circuitos equivalentes, los cuales representan las características eléctricas y físicas del material en el electrolito de trabajo. Esto permite simular los procesos que están ocurriendo. En este estudio, las simulaciones se han realizado mediante el software EQUIVCRT, basado en un ajuste por mínimos cuadrados no lineal (NLLS). Este método puede utilizar funciones de impedancia multivariables para ajustar los datos experimentales. Utiliza un código de descripción del

circuito que es interpretado por la rutina del programa. El conjunto de elementos del circuito son la resistencia, la capacidad e inductancia estándar, la difusión semi-infinita o el elemento de Warburg, los elementos de difusión en la frontera (como la tangente hiperbólica o cotangente hiperbólica), y los elementos de fase constante -CPE-. Se propone un circuito equivalente, se le asignan un valor inicial a cada parámetro y se procede al ajuste de los datos experimentales. Este procedimiento se repite hasta que se logra un ajuste satisfactorio ($\chi^2 \leq 10^{-3}$).

3.3.4 Medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica se empleó para determinar la composición de los productos que se forman sobre la superficie de los recubrimientos durante el proceso de corrosión.

Para la obtención de las medidas se utilizó un equipo FISONS de análisis de superficies XPS/AES, con una estación de bombeo VG Microtech MT500. Se utilizó una fuente de rayos X con ánodo de Mg (línea $K_{\alpha 1,2}$ a 1245.6 eV) operando a 115 KV y 20 mA. Las medidas se realizaron en condiciones de ultra alto vacío. Los espectros se registraron mediante un analizador hemiesférico de energías de los electrones emitidos por la muestra VG-CLAM. Como pico de referencia para corregir los efectos de carga se ha tomado el pico del C 1s a 285 eV.

Para detectar diferencias en la composición a través del espesor de la película formada, se realizaron decapados iónicos mediante bombardeo con iones de argón empleando diferentes tiempos de sputtering: 1, 4, 10 y 20 minutos, a un voltaje de 5 KV y con una corriente de emisión de 10 mA, obteniéndose una presión en la cámara de análisis de $3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

3.3.5 Caracterización frente al desgaste

3.3.5.1 Ensayos de desgaste por deslizamiento no lubricado

Se procedió a evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente al desgaste por deslizamiento no lubricado. Entre las distintas configuraciones de ensayo existentes, se empleó la técnica de *pin-on-disk*. La geometría particular de contacto utilizada fue el sistema bola sobre disco. Dentro de este par acoplado, la probeta es el disco que gira bajo la bola o contracara fija, figura 9.

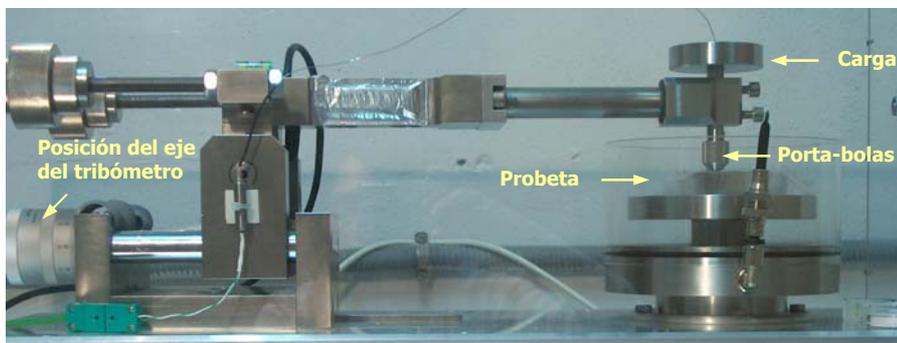


Figura 9. Tribómetro "pin-on-disk" empleado.

3.3.5.1.1 Materiales de ensayo

La rugosidad superficial de los materiales que constituyen el par tribológico no debe ser superior a $0.8 \mu\text{m}$ (R_a).

Disco o probeta de ensayo: corresponde a cada uno de los recubrimientos cuyo desgaste se pretende evaluar:

- ✓ Recubrimientos FSF, rugosidad: $0.4 \mu\text{m}$ (R_a)
- ✓ Recubrimientos FSL, rugosidad: $0.4 \mu\text{m}$ (R_a)
- ✓ Recubrimientos LC, rugosidad: $0.4 \mu\text{m}$ (R_a)

Bola o contracara: En todos los ensayos se ha empleado una esfera de alúmina (Al_2O_3 , corindón) como contracuerpo. Sus características más relevantes desde el punto de vista del ensayo de desgaste son: diámetro=3 mm, acabado superficial $< 0.02 \mu\text{m}$ (R_a), dureza comprendida entre 1500-1650 HV.

3.3.5.1.2 Procedimiento de ensayo

Un esquema simplificado del proceso de ensayo seguido se aprecia en la figura 10.



Figura 10. Esquema del procedimiento seguido en un ensayo de desgaste.

Limpieza inicial y pesada:

Inmediatamente antes de ensayar los materiales, éstos se limpian en etanol, en un baño de ultrasonidos, durante un tiempo mínimo de 5 minutos y, posteriormente, se secan en una corriente de aire frío ($T^a < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), para evitar que pueda inducirse una oxidación superficial de los mismos. A continuación, se pesan en una balanza con una precisión de 0.0001 mg.

Posicionamiento de los materiales en el tribómetro:

La probeta se coloca perpendicularmente ($\pm 1^{\circ}$) al eje de resolución del tribómetro y la esfera se inserta en el portabolas.

Selección del radio de giro y aplicación de la carga:

Se fija manualmente el radio de giro del disco seleccionado para el ensayo, empleando la tuerca de desplazamiento señalada en la figura 9. En este tribómetro, el radio de giro puede oscilar entre 0 y 45 mm.

Posteriormente, se aplica la carga normal deseada, la cual puede variar entre 0 y 10 N. Para ello, se colocan pesas, cuya masa total corresponde a la carga seleccionada, sobre el punzón y el disco, de forma perpendicular al eje de giro.

Establecimiento de los parámetros de ensayo:

Una vez situada la carga, se coloca la cubierta protectora del tribómetro y se introducen todos los parámetros de ensayo en la ventana de datos del software de adquisición y control del equipo. Los parámetros que deben de especificarse son:

- Carga aplicada
- Frecuencia de giro
- Distancia total de recorrido
- Frecuencia de adquisición de datos

Ensayo de desgaste:

Una vez introducidos todos los parámetros de ensayo puede presionarse el botón “marcha” de la ventana del software de control de la máquina.

Registro de datos:

La medida del coeficiente de rozamiento se realiza con un transductor de par acoplado al eje del tribómetro. Su señal se recoge mediante el software de adquisición y registro de datos. A partir del momento resistente obtenido, y con el conocimiento de la carga normal aplicada y el radio de giro del disco, se deduce el valor de μ .

Además de la fuerza tangencial al contacto, el software de control de la máquina permite registrar los siguientes parámetros: carga normal aplicada, velocidad lineal de deslizamiento, velocidad angular de giro, distancia recorrida y tiempo de ensayo.

Limpieza final, pesada y medida de la anchura del surco:

Finalizado el ensayo, se efectúa una nueva limpieza de los cuerpos enfrentados, mediante ultrasonidos, y se vuelven a pesar.

En el caso en el que el desgaste de la esfera sea despreciable, la medida de la anchura del surco de desgaste generado sobre la superficie del disco va a permitir calcular el volumen de disco perdido (figura 11).

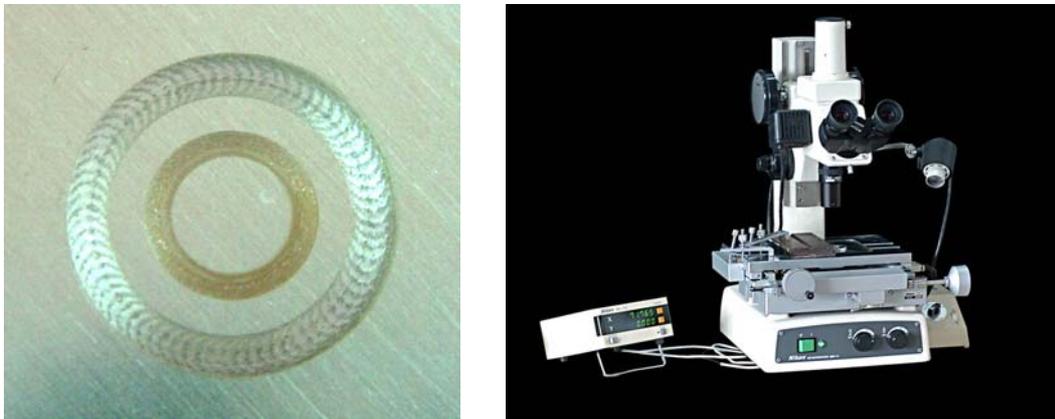


Figura 11. Aspecto del surco de desgaste generado sobre uno de los recubrimientos (izquierda). Microscopio utilizado para la medida de la anchura del surco (derecha).

Estimación del desgaste:

La pérdida de material en la bola y el disco se evalúa por diferencia de masa antes y después del ensayo. Cada ensayo se repetirá 3 veces como mínimo.

Asimismo, en el caso en el que el desgaste de la bola no es significativo, la norma ASTM G 99-95a proporciona una relación geométrica para el cálculo del volumen de disco perdido (1).

$$V = 2\pi R \cdot \left[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (1)$$

siendo R el radio de giro, d la anchura del surco de desgaste generado sobre el disco y r el radio de la bola.

Tratamiento de datos:

El software de adquisición y tratamiento de datos del equipo permite recuperar los ficheros de datos generados durante el ensayo, y visualizarlos en la pantalla, impresora o plotter. Asimismo, permite la exportación de estos datos a formato ASCII, para su tratamiento posterior.

3.3.5.1.3 Parámetros de ensayo

Los ensayos de desgaste por deslizamiento se llevaron a cabo en condiciones de no lubricación, se ha analizado la influencia de los siguientes parámetros:

- Carga aplicada: entre 1 y 10 N
- Velocidad lineal de deslizamiento: entre 0.1 y 1.5 m/s
- Diámetro del surco de desgaste: entre 2 y 38 mm
- Frecuencia de giro: entre 0.88 y 16.46 Hz
- Distancia deslizada: 1000 m
- Ambiente del ensayo: condiciones ambientales del laboratorio, la humedad relativa varió entre el 30-40 % y la temperatura entre 20-25 °C.

3.3.5.2 Ensayos de desgaste abrasivo a escala micro

La resistencia a la abrasión de los recubrimientos se evaluó mediante ensayos de desgaste abrasivo a escala micro en la máquina mostrada en la figura 12. Este dispositivo, del tipo esfera sobre placa, pertenece al Departamento de Materiales del Instituto Superior Técnico de Lisboa, donde fue construida y donde se han llevado a cabo todos los ensayos de desgaste abrasivo.



Figura 12. Máquina de desgaste abrasivo a escala micro esfera-sobre-placa.

3.3.5.2.1 Materiales de ensayo

Los ensayos de desgaste abrasivo a escala micro se realizaron bajo dos condiciones distintas: en presencia de una suspensión abrasiva y por deslizamiento en seco. En ambos casos, la **placa o probeta de ensayo** se corresponde con cada uno de los recubrimientos cuyo desgaste se pretende evaluar:

- ✓ Recubrimientos FSF, rugosidad: $0.4 \mu\text{m}$ (R_a)
- ✓ Recubrimientos LC, rugosidad: $0.4 \mu\text{m}$ (R_a)

La esfera o contracuerpo varió en función de las condiciones de deslizamiento.

3.3.5.2.1.1 Deslizamiento en seco

Esfera: se utilizó una esfera de WC para simular un proceso de abrasión en seco. Sus características más relevantes desde el punto de vista del ensayo de desgaste son:

- Diámetro: 20 mm
- Acabado superficial: $0.01 \mu\text{m}$ (R_a)
- Dureza: 2500 HV

3.3.5.2.1.2 Deslizamiento en presencia de una suspensión abrasiva

Esfera: se empleó una esfera de acero de herramientas AISI 440C. Sus características más relevantes desde el punto de vista del ensayo de desgaste son:

- Diámetro: 25.4 mm
- Acabado superficial: $0.01 \mu\text{m}$ (R_a)
- Estado de tratamiento del acero: temple y revenido
- Dureza: 800 HV

Suspensión abrasiva: se emplearon dos tipos de suspensiones abrasivas:

- Suspensión de partículas de diamante en alcohol
 - Concentración en volumen de abrasivo: 12 % en volumen
 - Diámetro medio de las partículas abrasivas: $6 \mu\text{m}$
- Suspensión de partículas de SiC en agua destilada
 - Concentraciones de abrasivo: 0.09 g/cm^3 (12% en volumen) y 0.35 g/cm^3 (45% en volumen)
 - Diámetro medio de las partículas abrasivas: $4.25 \mu\text{m}$

3.3.5.2.2 Procedimiento de ensayo

La limpieza de los materiales de ensayo se realizó conforme a lo explicado en el apartado 3.3.5.1.2.

En la máquina de desgaste abrasivo a escala micro, el porta-muestras se encuentra fijo sobre una célula de carga que permite medir la componente de la fuerza aplicada perpendicular a la superficie de la muestra. El conjunto porta-muestras/célula está, a su vez, situado sobre un

goniómetro que permite variar el ángulo de inclinación de la probeta sobre la horizontal (figura 13). El goniómetro está montado sobre una mesa con una traslación, que permite ajustar la posición de la zona de contacto de la esfera con la probeta. El eje de rotación gira por la acción de un motor eléctrico alimentado por una fuente de tensión variable, que permite obtener frecuencias de rotación entre 4 y 20 Hz. El movimiento se transmite al eje por un sistema de correa/polea que minimiza las vibraciones inducidas por el motor.

La carga normal aplicada sobre la muestra es función del peso de la esfera, del ángulo entre la probeta y la horizontal, y de los coeficientes de fricción entre la esfera y la probeta y entre la esfera y el eje motriz.

Una vez fijados todos estos parámetros se inicia el movimiento.

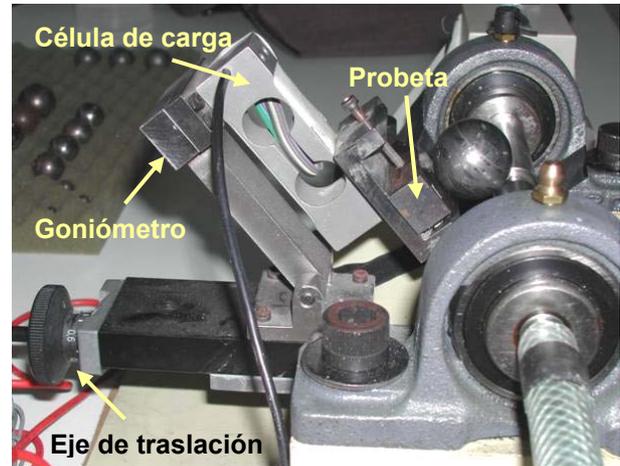


Figura 13. Vista lateral de la máquina de desgaste abrasivo a escala micro.

Cuando el ensayo de desgaste se efectúa en presencia de una suspensión abrasiva, ésta es agitada de forma continua durante todo el ensayo, y se alimenta gota por gota en la región de contacto entre la probeta y la esfera.

Una vez finalizado el ensayo, se efectúa una nueva limpieza de los cuerpos enfrentados y se procede a evaluar la pérdida de material sufrida. Como en este tipo de ensayos la esfera rota libremente sobre la muestra, el desgaste del contracuerpo no es localizado. Por lo tanto, el volumen de probeta desgastado puede calcularse fácilmente a partir de la anchura de la huella generada sobre su superficie, d , y del radio de la esfera, R , empleando la expresión establecida por Rutherford and Hutchings:

$$V \approx \frac{\pi d^4}{64R} \quad (2)$$

La descripción matemática de estos ensayos se ha explicado previamente en el apartado 1.4.1.2.

3.3.5.2.3 Parámetros de ensayo

Tanto en condiciones de deslizamiento en seco como en presencia de la suspensión abrasiva, se han empleado los siguientes parámetros de ensayo:

- Carga aplicada: 0.2 N
- Velocidad lineal de deslizamiento: 0.235 m/s
- Distancia total deslizada: 90 m

3.3.6 Caracterización frente a la tribocorrosión

3.3.6.1 Medidas de espectroscopía de emisión electroquímica (EES)

Un esquema del dispositivo experimental empleado para las medidas de ruido electroquímico durante los ensayos de corrosión-desgaste de los recubrimientos se muestra en la figura 14.

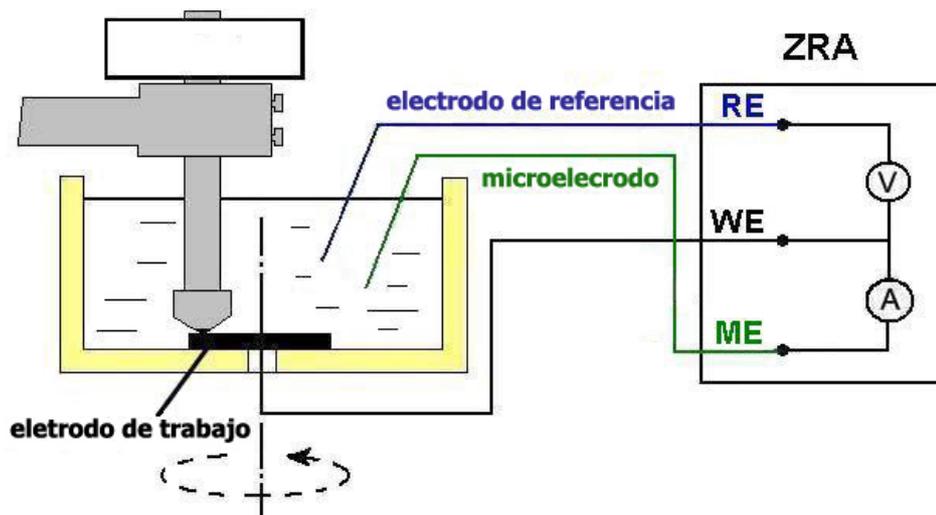


Figura 14. Esquema del dispositivo experimental empleado para las medidas de espectroscopía de emisión electroquímica.

Para la medida del ruido electroquímico se utilizó un amperímetro de resistencia cero, frecuentemente referenciado como ZRA, que permite medir las variaciones de potencial y corriente con una resolución de 10 μV y 100 pA, respectivamente. El recubrimiento actuó como electrodo de trabajo (WE), éste se enmascaró con una cinta aislante dejando un área de 0.78 cm^2 expuesta al electrolito. Se acopló un microelectrodo (ME) de platino al electrodo de

trabajo (la longitud del hilo de platino fue de 0.45 mm y su diámetro de 0.25 mm), para medir la corriente galvánica que fluye entre ambos durante el proceso de corrosión-desgaste. Los cambios de potencial del par acoplado se midieron mediante un electrodo de calomelanos saturado (RE). Las medidas de EES se han llevado a cabo conforme a la norma ASTM G3.

Para analizar el efecto del acoplamiento en el proceso de tribocorrosión, se llevaron a cabo experimentos en condiciones de no acoplamiento, desconectando el cable del ME. En este estado, el electrodo de trabajo se corroe libremente. El microcátodo empleado debe poseer un área lo suficientemente pequeña como para no inducir cambios significativos en el potencial de corrosión del WE.

El tribómetro empleado para los ensayos de tribocorrosión fue el mismo que el de los ensayos de desgaste por deslizamiento no lubricado (ver figura 9). Pero en este caso, se montó una celda electroquímica sobre el plato del tribómetro (figura 15). En esta configuración, el WE actúa como el disco, el cual gira bajo un punzón que está fijo. Una esfera de alúmina ($\phi=3\text{mm}$) fue empleada como contracuerpo debido a su elevada resistencia al desgaste, su inercia química y sus propiedades aislantes.

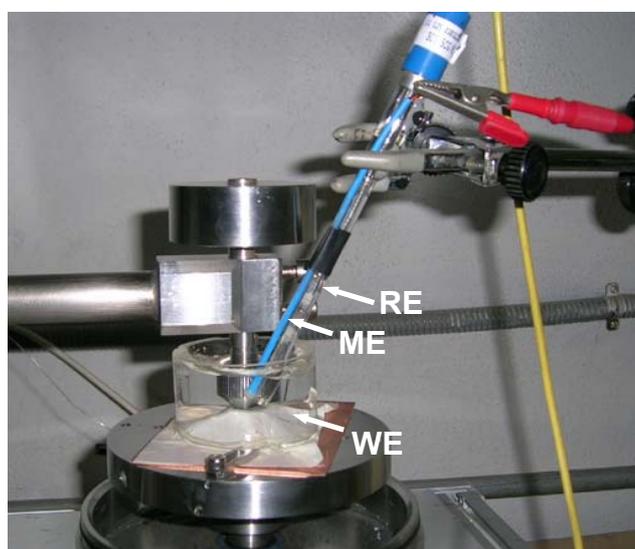


Figura 15. Dispositivo experimental empleado para las medidas de tribocorrosión.

Una vez limpios los materiales de ensayo, tal y como se ha explicado anteriormente, se posicionan en el tribómetro. Se monta todo el dispositivo electroquímico y se añade el electrolito de ensayo (NaCl 0.06 M). A continuación, se establecen los parámetros de deslizamiento:

- ▶ Carga normal aplicada: 5 N
- ▶ Velocidad lineal de deslizamiento: 0.04 m/s
- ▶ Frecuencia de rotación: 3 Hz
- ▶ Diámetro del surco de desgaste: 4 mm

- ▶ N° de ciclos deslizados: 20000
- ▶ Temperatura ambiente: 20 °C

La frecuencia de muestreo de potencial y de corriente fue de 1 Hz. Transcurridos 20 minutos desde la inmersión de las muestras en el electrolito, se inicia el deslizamiento. Finalizado el ensayo de desgaste, se retira la carga y el contracuerpo del electrodo de trabajo, se saca la probeta del electrolito y se lava la misma con agua destilada.

Las superficies de desgaste fueron analizadas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), para determinar el/los mecanismo/s de eliminación de material durante el proceso de tribocorrosión.

El volumen total desgastado se midió mediante un perfilómetro óptico interferómetro (Wyko RST 50). Para ello, se determinó el volumen de un arco, de 0.9 mm de longitud, del surco de desgaste generado sobre la superficie del material en 6 posiciones distintas, igualmente espaciadas a lo largo del surco. Se calculó la media de los valores obtenidos, y se extrapoló el resultado para la longitud total del surco.

A partir de los resultados de ruido electroquímico obtenidos, podemos integrar la corriente anódica registrada mediante el ME acoplado al WE durante el proceso de corrosión-desgaste, y empleando la ley de Faraday, puede calcularse una pérdida volumétrica electroquímica equivalente de material (V_e), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_e = \frac{W \int_{t_0}^{t_e} (I(t) - I_0) dt}{n\rho F} = \frac{EWQ}{\rho F} \quad (3)$$

donde W es la masa atómica de la aleación; n es el número de electrones implicados en el proceso de corrosión; Q es la carga eléctrica total que pasa durante el proceso de corrosión-desgaste (C); ρ es la densidad de la aleación (g/cm^3); F es la constante de Faraday (96500 C); $I(t)$ es la corriente medida a tiempo t ; I_0 es la corriente de fondo que circula cuando no existe deslizamiento; t_0 y t_e el tiempo en el que el ensayo de deslizamiento comienza y termina, respectivamente; EW es la masa equivalente de la aleación.

Si consideramos que la densidad de la aleación NiCrBSi es $\rho=8.0 \text{ g/cm}^3$ y $EW=26.89 \text{ g}$ (masa atómica de la aleación dividida por el número de electrones implicados en el proceso de corrosión, $n=2$), la ecuación (3) se convierte en:

$$V_e(\mu\text{m}^3) = 3.483 \cdot 10^7 \cdot Q \quad (4)$$

3.3.6.2 Ensayos de polarización potenciodinámicos

Se llevaron a cabo curvas de polarización potenciodinámicas antes y durante los ensayos de tribocorrosión. El objetivo de estos ensayos es evaluar la influencia del deslizamiento en el comportamiento bajo polarización de los materiales. Para ello, se empleó una celda de tres electrodos como la que se ha descrito anteriormente (apartado 3.3.3). En este caso, el área del electrodo de trabajo expuesta al electrolito fue de $0,78 \text{ cm}^2$. La polarización se inició desde -1 V con respecto a $E_{\text{ref}}=0 \text{ V}$, aumentando el potencial en sentido anódico a una velocidad de barrido de 2 mV/s , hasta que la densidad de corriente alcanzó un valor límite arbitrario fijado en 1 mA/cm^2 .

3.3.6.3 Ensayos bajo control electroquímico

Se realizaron ensayos de corrosión-desgaste bajo condiciones de polarización catódica. Los potenciales aplicados fueron: -600 mV , -800 mV , -1000 mV y -1200 mV vs. ECS. Transcurridos 10 minutos desde la aplicación del potencial se inicia el deslizamiento. El potencial permanece aplicado hasta el final del ensayo.

El proceso de limpieza del material, análisis de las superficies tras el ensayo y cálculo del volumen desgastado se hizo conforme a lo explicado previamente.

Capítulo

4

**RESULTADOS Y
DISCUSIÓN**

4.1

Microestructura y dureza de los recubrimientos

4.1.1 Microestructura

4.1.1.1 Recubrimientos depositados mediante flame-spray

El aspecto superficial y de la sección transversal de una de las capas obtenidas mediante proyección térmica es el que se muestra en la figura 1. Esta técnica proporcionó recubrimientos con una superficie homogénea, rugosidad elevada ($R_a = 8.8 \mu\text{m}$), unión mecánica con el sustrato y una porosidad remanente de aproximadamente el 10%.

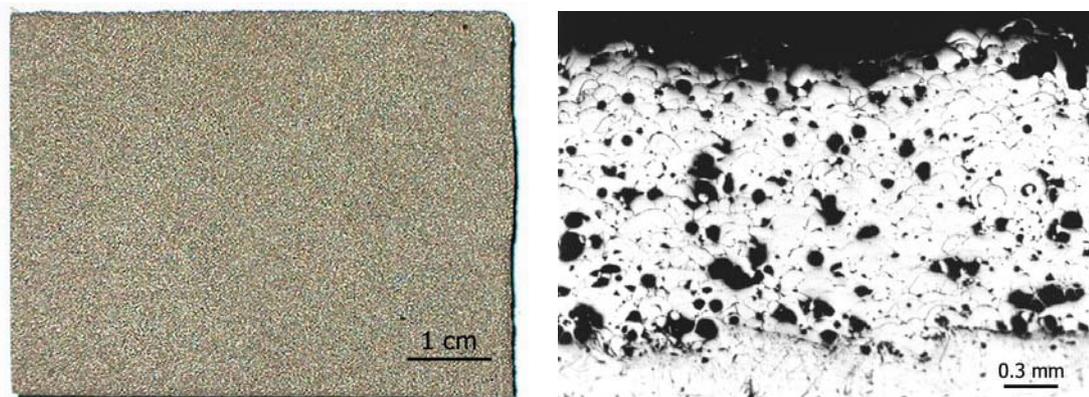


Figura 1. Aspecto superficial de la capa (izquierda) y de una sección transversal al su procesado (derecha).

Uno de los principales puntos de debilidad de estas capas es su resistencia a la corrosión. La elevada porosidad que poseen las hace más vulnerables a la penetración del electrolito hacia el sustrato. Esto podría dar lugar a la formación de un par galvánico entre ambos que conduce a una rápida corrosión del material base y, finalmente, al desprendimiento del recubrimiento. Para mejorar ésta y otras características del depósito, se efectuó una fusión posterior del mismo empleando dos fuentes de energía distintas: llama oxiacetilénica y radiación láser.

4.1.1.2 Flame spray con fusión a la llama, recubrimientos FSF

Tras la fusión a la llama, los recubrimientos presentaron un aspecto como el que se observa en la figura 2. La rugosidad superficial se reduce notablemente con respecto al estado de partida, desde 8.8 a 1.9 μm (R_a), no obstante, es necesaria la mecanización final del mismo para obtener un acabado aceptable desde el punto de vista de una aplicación industrial. Tanto en este caso, como en el resto de los recubrimientos procesados, la rugosidad final fue de 0.4 μm (R_a).

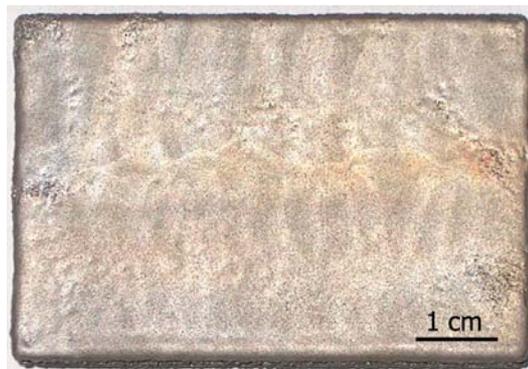


Figura 2. Acabado superficial de los recubrimientos FSF.

El corte transversal de las muestras revela que el alcance de la llama ha sido similar tanto para las capas depositadas sobre fundición gris como para las obtenidas sobre acero al carbono (AISI 1015), aproximadamente un medio de su espesor total (figura 3).

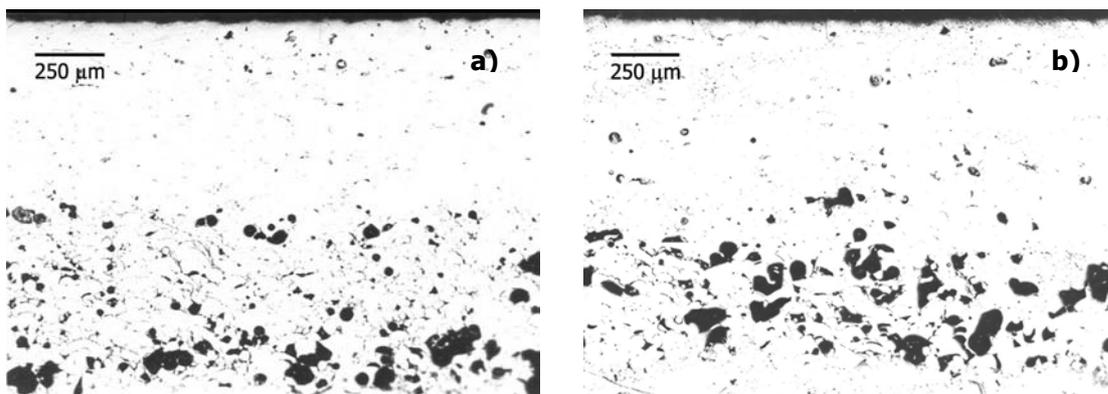


Figura 3. Sección transversal de los recubrimientos FSF sobre distintos sustratos: a) acero AISI 1015, b) fundición gris.

Como resultado del post-procesado, se reduce considerablemente la porosidad superficial de los recubrimientos, <2%, aumentando así su protección frente a la corrosión. No se ha observado formación de grietas a causa de las tensiones térmicas que pueden originarse durante la fusión y posterior enfriamiento del recubrimiento.

Para estudiar el cambio en la composición química de las capas, con respecto a la aleación de partida, que resulta del proceso de deposición, se llevó a cabo un análisis mediante GDL en la superficie de las mismas (tabla I).

Tabla I. Análisis cuantitativo de GDL de la composición de las capas hasta una profundidad de 100 μm .

% masa	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
FSF/AISI 1015	71.2	14.2	2.8	3.9	6.4	0.9
FSF/GG30	71.3	13.9	2.9	4.1	6.6	0.9

Los resultados demuestran que la composición química del recubrimiento no se ve afectada por el material base. A su vez, los valores obtenidos son muy próximos a los de la composición del polvo suministrado por el proveedor (véase tabla I del apartado 3.1.1.), lo que significa que no hay pérdida de elementos aleantes.

De igual forma, el examen mediante microscopía óptica y electrónica de barrido revela que la estructura metalográfica del material es independiente del substrato empleado; por lo que sólo se van a presentar los detalles microestructurales de la capa depositada sobre el acero AISI 1015. En el interior de las partículas proyectadas existe una gran proporción de estructura eutéctica, los compuestos estructurales están finamente dispersados y el tamaño de las fases no excede los 2 μm (figura 4a).

La refusión a la llama provoca fundamentalmente la disolución de los componentes de bajo punto de fusión, es decir, el eutéctico, cuya disolución fue parcial ya que también es posible observarlo en la región refundida (figura 4b). Asimismo, se observa un ligero crecimiento de las fases con morfología poligonal, las cuales alcanzan un tamaño de varios micrómetros.

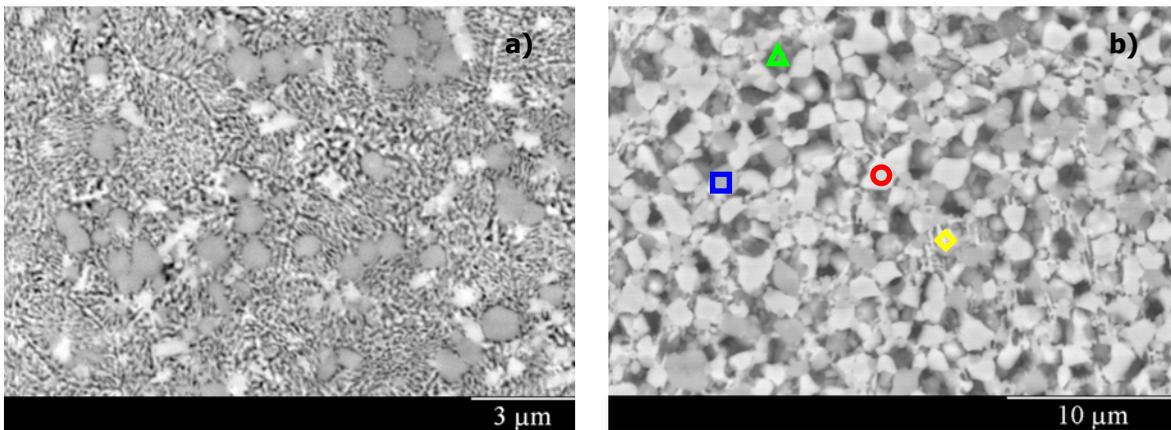


Figura 4. Imagen de electrones retrodispersados de la microestructura del recubrimiento FSF: a) zona proyectada -FS-, b) región refundida -FSF-. Símbolos: $\Delta \rightarrow$ CrB, $\square \rightarrow$ $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, $\circ \rightarrow$ Ni_3B , $\diamond \rightarrow \gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$.

El análisis de EDS en el área refundida indica que la fase más clara está compuesta fundamentalmente por Ni, la fase gris claro es rica en Fe y Cr y la fase gris oscuro en Cr (ver figura 4b). Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X revelan la existencia de las fases $\gamma\text{-Ni}$, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, CrB y Ni_3B en ambas regiones, y también en el polvo de la aleación de partida (figura 5).

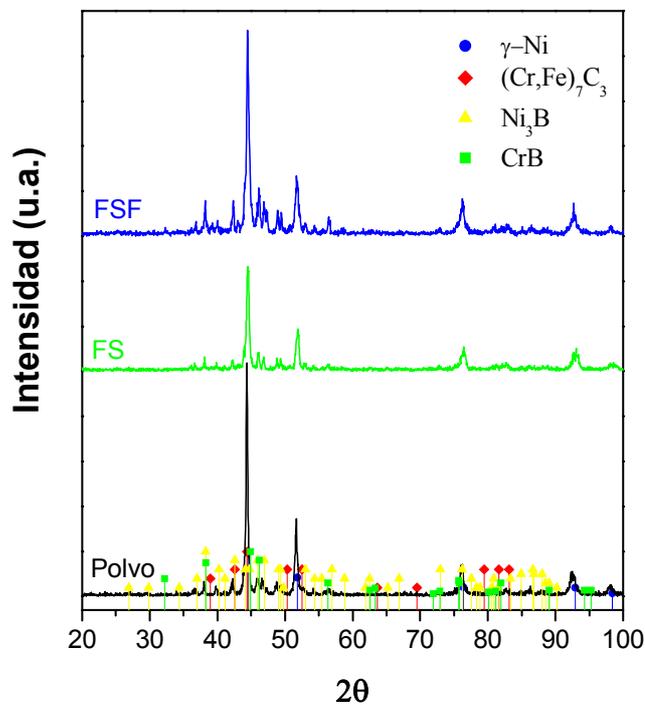


Figura 5. Espectro de rayos X de las zonas FS y FSF, y del polvo de la aleación de partida.

Las diferencias entre los picos de difracción de los tres estados no son obvias. Si comparamos el espectro del polvo inicial con el de la zona FS, parece que el proceso de flame spray no ha producido cambios notables en la composición de las partículas proyectadas. No obstante, se aprecia que la intensidad relativa de los picos correspondientes al CrB y Ni₃B en estos dos espectros es ligeramente inferior a la del espectro FSF (observar los picos del Ni₃B a aproximadamente $2\theta=39^\circ$ y los del CrB a $2\theta=46^\circ$). Esto indicaría que el tratamiento de refusión a la llama conduce a reacciones dentro de la matriz de Ni que resultan en una mayor formación de CrB y Ni₃B; explicándose así las diferencias microestructurales existentes entre ambas áreas. Como resultado, disminuye la supersaturación de la solución sólida y la distorsión de la estructura cristalina ¹.

En base a los resultados anteriores, las fases de color gris observadas en la imagen de electrones retrodispersados de la figura 4b, podrían identificarse como CrB (porcentaje atómico inferior, tonalidad más oscura) y (Cr,Fe)₇C₃ (porcentaje atómico superior, tonalidad más clara). La formación de carburos, boruros y estructuras eutécticas durante el procesado de este tipo de aleaciones ha sido estudiada por numerosos investigadores ²⁻⁹. Atendiendo a estos trabajos y a los análisis de RX realizados, parece probable que la fase laminar eutéctica encontrada en el recubrimiento sea γ -Ni+Ni₃B. Por último, la fase más clara podría ser identificada como Ni₃B y la fase atacada por el reactivo químico sería la solución sólida de níquel, que contiene aproximadamente un 6 % en masa de Cr en solución, (ver símbolos de la figura 4b).

4.1.1.3 Flame spray con fusión láser, recubrimientos FSL

La fusión láser generó una superficie regular de cordones paralelos, debido al sucesivo barrido del haz, como la que se observa en la figura 6. Su rugosidad media (R_a) en la dirección transversal al movimiento del láser (la más rugosa), es de 5.4 μm , por lo que requiere un rectificado previo a su empleo.

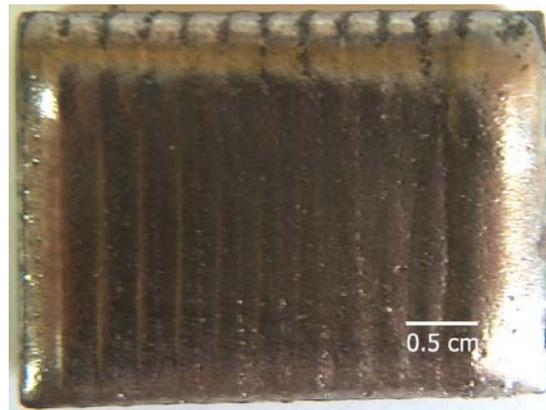


Figura 6. Aspecto superficial del recubrimiento FSL.

El proceso de refusión provocó la disolución total de las partículas proyectadas térmicamente, reduciendo drásticamente la porosidad del recubrimiento (figura 7). Independientemente del material base empleado, las capas se encuentran libres de grietas y defectos y poseen una interfase continua con el sustrato.

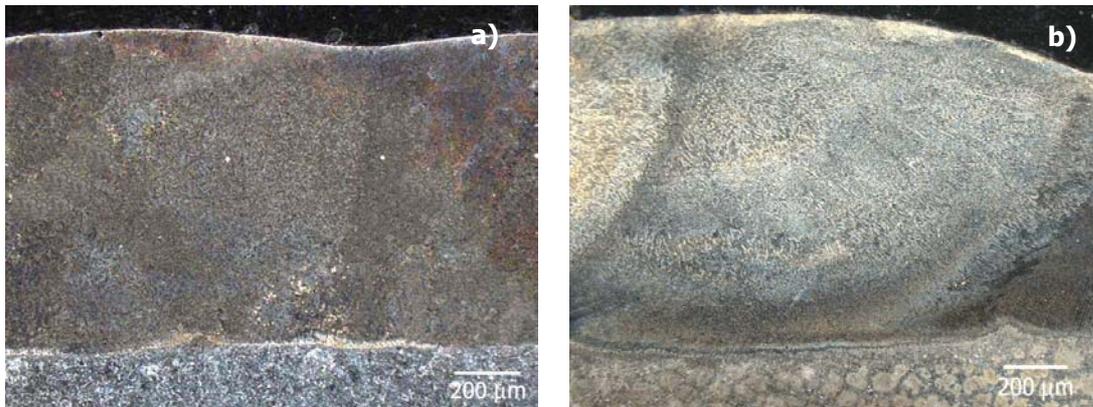


Figura 7. Corte transversal de las capas FSL: a) sustrato de acero AISI 1015, b) sustrato de fundición GG30.

El análisis de la composición química de ambos recubrimientos se recoge en la tabla II.

Tabla II. Análisis cuantitativo de GDL de la composición de las capas hasta una profundidad de 40 µm.

% masa	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
FSL/AISI 1015	55.4	7.2	2.3	3.3	31.2	0.6
FSL/GG30	37.1	5.9	2.2	3.6	50.7	0.5

El porcentaje de Fe encontrado en las capas es 12.5 (sobre fundición) y 7.8 (sobre acero) veces superior al existente en el polvo original de la aleación, que contenía un 4 % en masa de Fe. Lo que indica que se ha producido una difusión de este elemento desde el material base hacia el recubrimiento. Esta elevada cantidad de Fe se mantiene a lo largo de todo su espesor, e incluso aumenta ligeramente en la interfase con el sustrato (figura 8).

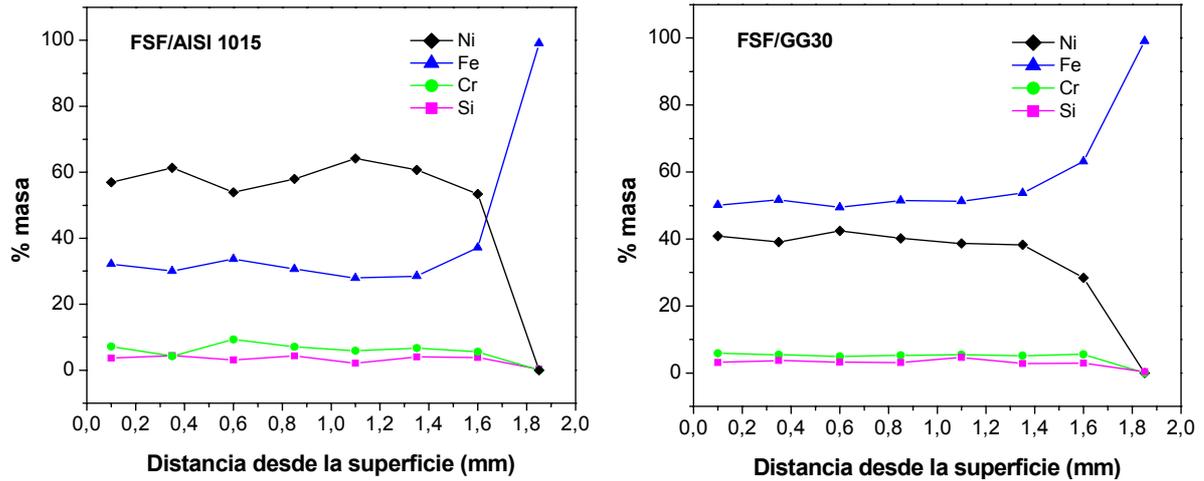


Figura 8. Perfil EDS de composición a través del espesor de los recubrimientos.

Como se ha comentado anteriormente, durante el proceso de optimización de los parámetros de fusión láser, fue necesario incrementar la densidad de energía aplicada sobre la probeta para evitar así la formación de grietas. Sin embargo, la obtención de una capa libre de defectos va en detrimento de su composición química, la cual se aleja bastante de la de partida. Ambos materiales base tienen propiedades térmicas similares y, atendiendo a los diversos experimentos desarrollados, se esperaba un comportamiento semejante. No obstante, la conductividad térmica de la fundición GG30 es ligeramente inferior a la del AISI 1015 (véase tabla V del apartado 3.1.2), lo que contribuye a su mayor calentamiento, aumentando la dilución del recubrimiento y disminuyendo apreciablemente su dureza. En base a estos resultados, consideramos que sólo se ha conseguido un equilibrio entre la ausencia de grietas y unos valores de dureza aceptables en las probetas depositadas sobre acero al carbono. Por lo que sólo se han caracterizado estas últimas.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido reveló una buena unión metalúrgica entre la capa y el sustrato, y mostró la estructura dendrítica del recubrimiento, figura 9.

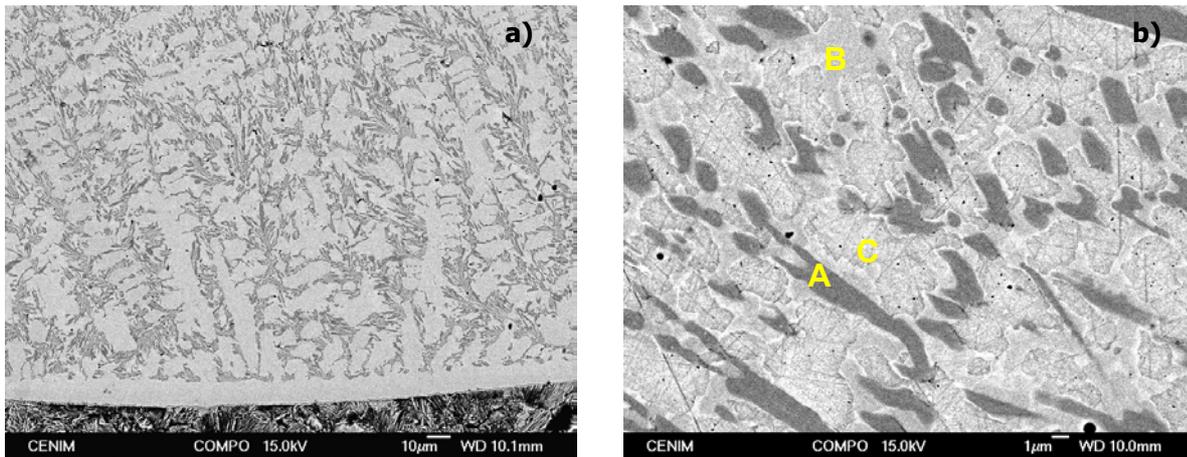


Figura 9. Imágenes de electrones retrodispersados de la sección transversal del recubrimiento: a) microestructura en una región cercana a la interfase, b) detalle de las fases existentes.

La solidificación de la capa comienza con una región de estructura no revelada de unos 10 μm de espesor. La formación de zonas de cristalización plana durante la solidificación de materiales procesados con láser ha sido estudiada en detalle por Kurz et al.¹⁰⁻¹³. Para una aleación específica, la microestructura de solidificación depende esencialmente de las condiciones locales de solidificación (velocidad de solidificación, R , y gradiente de temperatura en la interfase sólido-líquido, G , las cuales a su vez dependen de la transferencia de masa y de calor en el sistema. En el fondo del material fundido, generalmente conocido por el término inglés “molten pool”, el gradiente de temperatura (G) es el más elevado y la velocidad de solidificación (R) es cero. En este punto, la relación G/R es infinito. El valor de este cociente es el que controla la morfología de la interfase sólido/líquido y la velocidad de enfriamiento, T , ($T=G \cdot R$). Cuando el ratio G/R es lo suficientemente alto, puede formarse un frente plano de cristalización, como el que se observa en la figura 9a, el cual evoluciona hacia una morfología dendrítica conforme la relación G/R disminuye. Simultáneamente, la velocidad de enfriamiento (T) alcanzaría su máximo en la superficie. La dirección de crecimiento de las dendritas cambia en función del flujo de calor. Pueden distinguirse diversas fases en la microestructura formada (figura 9b). El análisis de EDS de estas fases indica que la fase más oscura (ver letra A de la figura 9b) está enriquecida en Cr y Fe. La fase que rodea a la anterior (letra B) y el espacio comprendido entre las mismas (letra C), están constituidas fundamentalmente por Fe y Ni.

El espectro de rayos X muestra las principales fases de las que consta la estructura: γ -NiFe, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, y $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ (figura 10). Basándose en los resultados de ambos análisis, la fase más oscura A podría ser identificada como el carburo mixto de Fe y Cr. Asimismo, y teniendo en cuenta la microestructura de solidificación observada en este tipo de aleaciones^{2-9, 14, 15}, la fase dendrítica más clara B sería $(\text{Ni,Fe})_3\text{B}$ y espacio interdendrítico C estaría constituido por γ -NiFe.

Debido a la superior densidad energética de la radiación láser, comparada con la fusión a la llama, la temperatura del fundido alcanza valores próximos a la ebullición en un tiempo de interacción muy breve. La disolución completa de las fases refractarias y estructurales del recubrimiento aumenta la supersaturación de la solución sólida¹. Por otra parte, la fusión parcial del sustrato asegura la formación de una unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato.

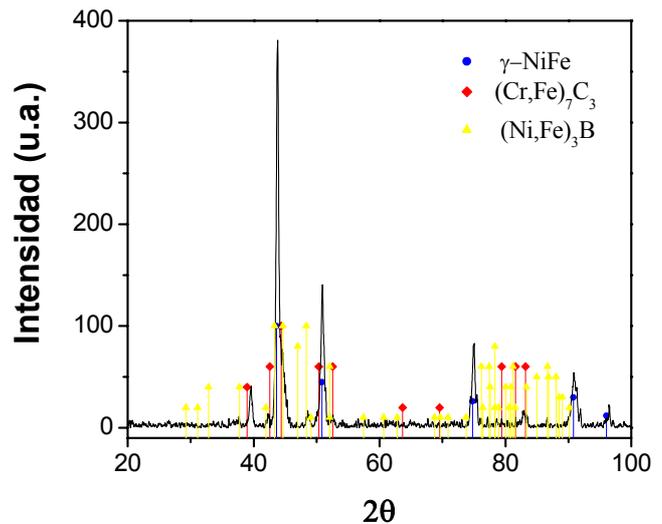


Figura 10. Espectro de rayos X del recubrimiento FSL/AISI1015.

4.1.1.4 Recubrimientos depositados mediante plaquedo láser, LC

Independientemente del material base sobre el que se depositaron las capas, se obtuvo un acabado homogéneo, no apreciándose grietas u otros defectos superficiales (figura 11).

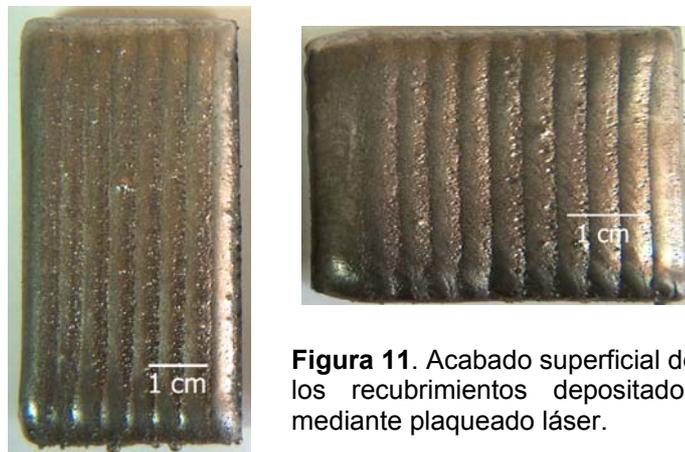


Figura 11. Acabado superficial de los recubrimientos depositados mediante plaquedo láser.

La observación macroscópica del corte transversal de las probetas muestra una unión continua entre el sustrato y la capa, y permite apreciar las zonas de solape entre cordones láser, figura 12. El espesor final de las capas está comprendido entre 1.7-2 mm.

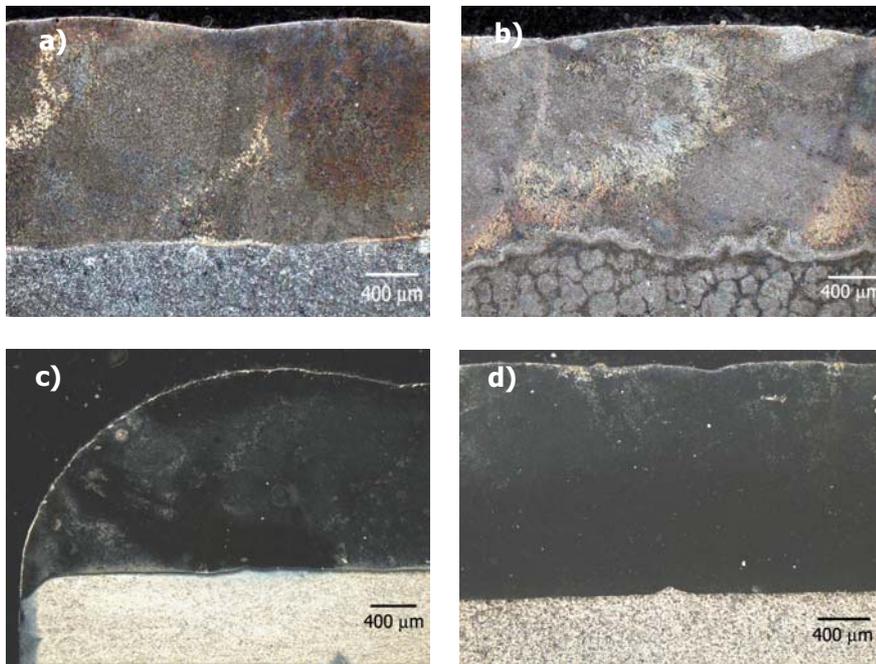


Figura 12. Sección transversal de los recubrimientos LC sobre distintos sustratos: a) AISI 1015, b) GG30, c) AISI 304 y d) AISI 1043.

La optimización de los parámetros de plaquedo láser de la aleación permitió obtener recubrimientos con una dilución mínima (tabla III).

Tabla III. Análisis cuantitativo de GDL de la composición de las capas hasta una profundidad de 50 µm.

% masa	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
LC/AISI 304	67.9	13.1	2.7	4.9	10.6	0.8
LC/AISI 1015	66.0	13.9	2.6	3.9	12.7	0.9
LC/AISI 1043	64.7	11.8	2.5	4.3	16.0	0.7
LC/GG30	60.0	12.4	2.8	4.2	11.8	0.8

La difusión de Fe desde el sustrato es un poco mayor en el recubrimiento LC/AISI 1043, no obstante, el resto de los elementos poseen concentraciones muy próximas a las de partida (ver tabla I del apartado 3.1.1). Estos valores se mantienen constantes a través del espesor de las capas, confirmando la homogeneidad de la composición química de las mismas.

Para las condiciones óptimas de procesado (ver tabla VII en el apartado 3.3.3), la estructura metalográfica del material es similar en todos los casos. La figura 13 muestra imágenes de SEM de la sección longitudinal a la dirección de barrido del haz láser de uno de los recubrimientos. Se observa una microestructura heterogénea, debida, probablemente, a cambios locales en las condiciones de solidificación de la misma ^{16,17}.

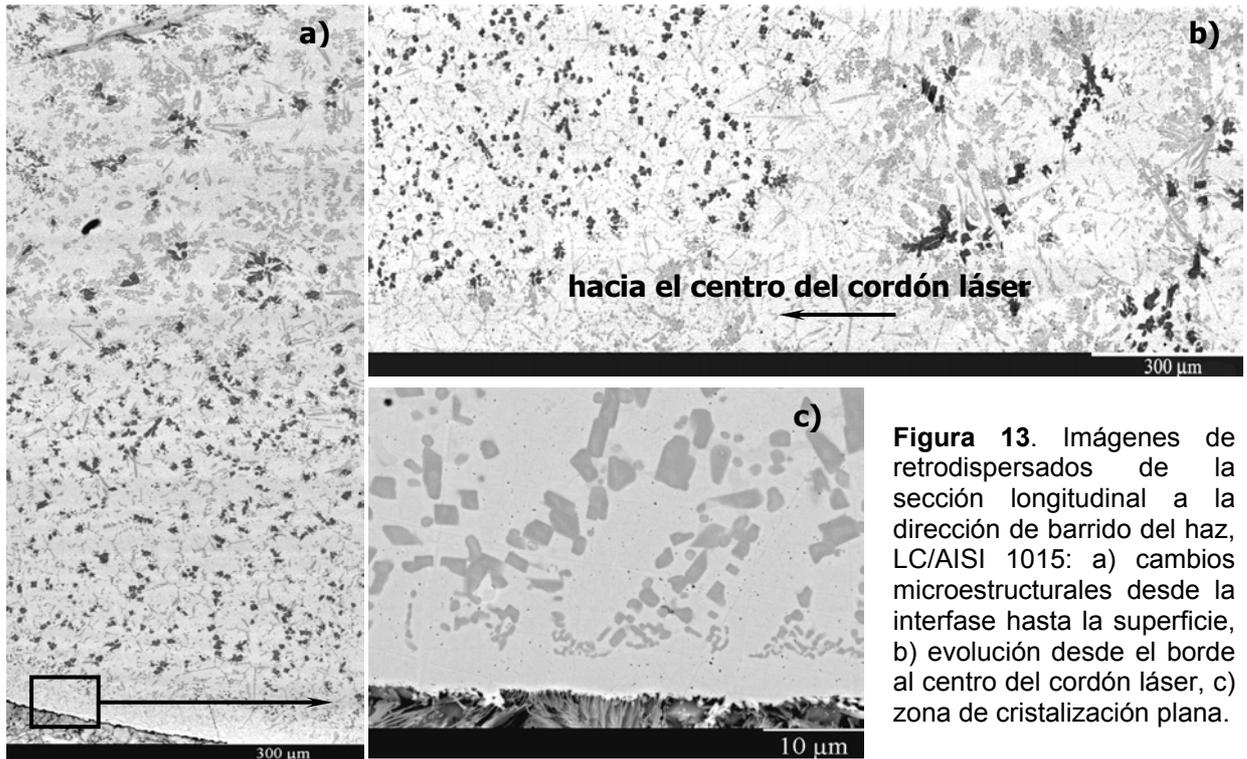


Figura 13. Imágenes de retrodispersados de la sección longitudinal a la dirección de barrido del haz, LC/AISI 1015: a) cambios microestructurales desde la interfase hasta la superficie, b) evolución desde el borde al centro del cordón láser, c) zona de cristalización plana.

Existen cambios microestructurales importantes a través del espesor del recubrimiento, así como a lo largo de la longitud del cordón láser. La solidificación comienza con un frente de cristalización plano, al que le sigue una zona con morfología eutéctica en la que aparece una fase con tonalidad gris (figura 13c). Desde este punto y hasta la superficie del plaquedo, se aprecia una microestructura muy compleja, compuesta de múltiples fases heterogéneamente distribuidas en la matriz metálica.

La observación a mayores aumentos, en un punto medio del espesor del cordón, revela una microestructura dendrítica constituida de diversas fases, que sugieren cambios en el modo de solidificación primaria durante su formación (figura 14a y 14b). También puede verse la presencia de un eutéctico interdendrítico en algunas regiones del recubrimiento, (figura 14c).

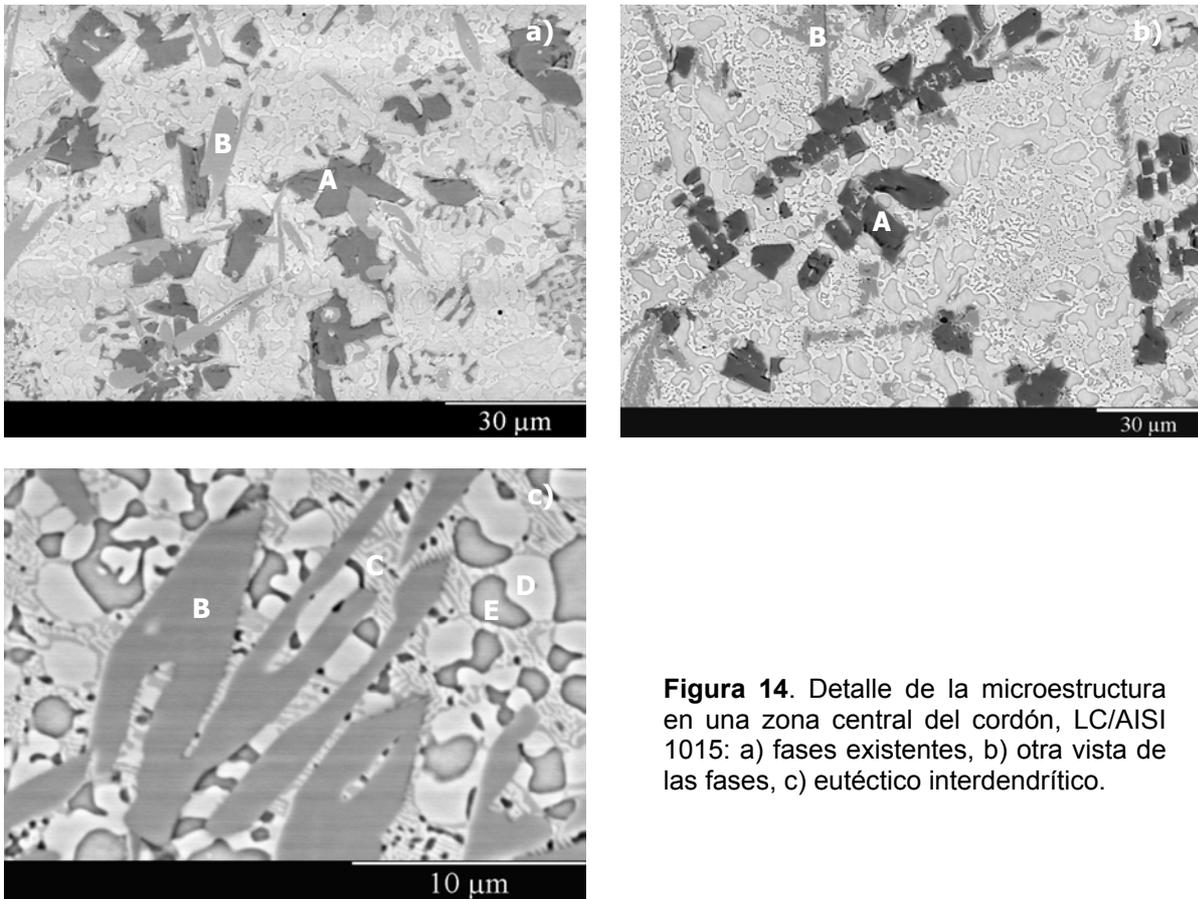


Figura 14. Detalle de la microestructura en una zona central del cordón, LC/AISI 1015: a) fases existentes, b) otra vista de las fases, c) eutéctico interdendrítico.

El análisis de EDS indica que la solución sólida de Ni está enriquecida en Si y Fe, y presenta un menor contenido de Cr ($\approx 9\%$ en masa), figura 15. La fase más oscura (ver letra A de las figuras 14a y 14b) posee una morfología poligonal, y contiene una elevada concentración de Cr. La fase gris exhibe diversas morfologías: poligonal y aguja; y contienen principalmente Fe y Cr (ver letra B de la figuras 14a, 14b y 14c).

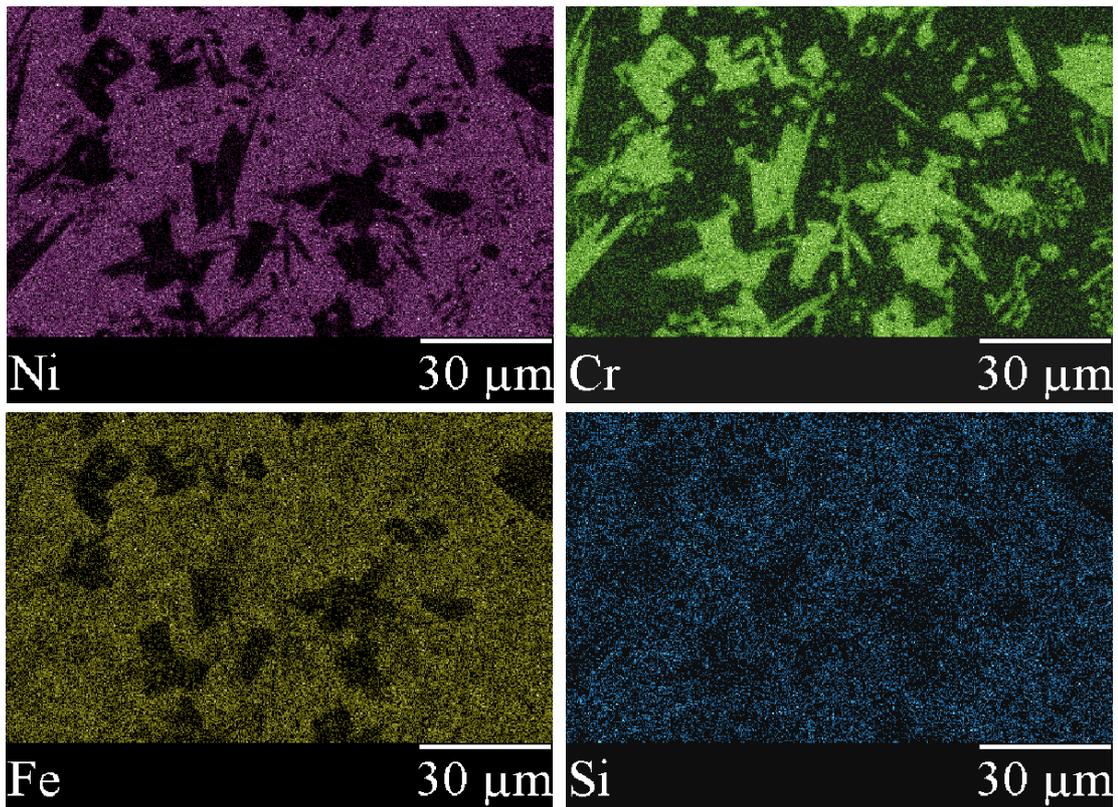


Figura 15. Mapa de EDS de los elementos Ni, Cr, Fe y Si, correspondiente a la imagen de la figura 14a. A mayor intensidad del color mayor es la concentración del elemento.

El espectro de difracción de rayos X revela las principales fases de las que consta la microestructura del recubrimiento: γ -Ni, $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, CrB y Ni_3B (figura 16). No se distinguen diferencias significativas en la intensidad de los picos de difracción de las capas al cambiar de material base. Si comparamos este espectro con el de los recubrimientos previamente descritos (figuras 5 y 10), percibimos que éste se encuentra ligeramente desviado hacia la izquierda. Esto puede ser indicativo de un aumento en los parámetros de la celda cristalina debido a la supersaturación de elementos aleantes que se produce en la matriz del plaqueado láser¹⁸.

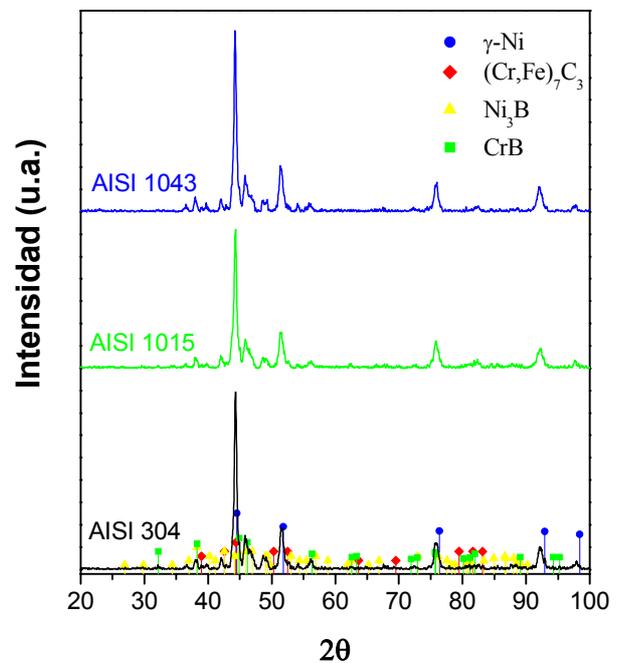


Figura 16. Espectro de rayos X del recubrimiento LC sobre diferentes sustratos.

Los resultados de EDS y RX sugieren que la fase poligonal negra (letra A) es un boruro de cromo del tipo CrB. La formación de esta fase podría tener lugar mediante solidificación primaria (ver figura 14b). Por otra parte, la fase gris (letra B) puede ser identificada como un carburo mixto de Fe y Cr, y su formación podría ocurrir mediante un cambio local del modo de solidificación primaria (figura 14b). Durante la solidificación del fundido es inevitable que se formen numerosos eutécticos, tales como la estructura laminar eutéctica que se aprecia en la figura 14c.

En base a este estudio, y teniendo en cuenta investigaciones previas sobre estos recubrimientos¹⁸⁻²³, la fase eutéctica interdendrítica podría ser: $\gamma\text{-Ni}+\text{Ni}_3\text{B}$ (ver letra C de la figura 14c). Finalmente, y de acuerdo con la microestructura observada, la fase dendrítica blanca puede determinarse como Ni_3B y la zona interdendrítica más oscura como la solución sólida de $\gamma\text{-Ni}$ (letras D y E de la figura 14c, respectivamente). Sin embargo, es indiscutible pensar que empleando otras técnicas analíticas, como la microscopía electrónica de transmisión, sería posible encontrar otros eutécticos interdendríticos, nuevos compuestos del tipo boruro y/o carburo e incluso fases amorfas a lo largo de la frontera de grano. De hecho, aunque la composición química de las aleaciones empleadas en las diferentes investigaciones es similar, existen diferencias notables en la microestructura final de las capas obtenidas. Esto posiblemente es debido a los diferentes parámetros de procesamiento empleados en cada caso.

4.1.1.5 Análisis de los aspectos microestructurales que afectan al comportamiento frente a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos

4.1.1.5.1 Porosidad, grietas, unión al sustrato

La presencia de defectos en las capas, así como su enlace con el material base, va a influir considerablemente en su resistencia frente a la corrosión y el desgaste. Como hemos visto anteriormente, las capas obtenidas poseen, en general, una densidad de defectos baja; no obstante, existen diferencias importantes entre ellas. En el caso de los recubrimientos FSF la fusión es parcial, sólo alcanza la mitad de su espesor. Aunque su porosidad superficial se reduce considerablemente, su enlace con el sustrato es mecánico y presenta algunas irregularidades. Por otra parte, las capas FSL y LC exhiben una porosidad despreciable y un enlace metalúrgico con el metal base, por lo que su integridad es superior.

El grado de porosidad del recubrimiento constituye un parámetro clave desde el punto de vista de comportamiento frente a la corrosión. Tal y como se explicó previamente, una porosidad elevada aumenta la probabilidad de que el electrolito alcance el sustrato. Si esto ocurre, puede generarse un par galvánico recubrimiento-sustrato que conduce a la rápida disolución del segundo y, finalmente, a la delaminación de la capa. Por lo tanto, es fundamental que el recubrimiento proporcione una barrera efectiva contra la penetración de soluciones agresivas.

La existencia de otros defectos como las inclusiones, típicas en los procesos de proyección térmica, facilita la formación de micro-células de corrosión en la superficie de las capas, disminuyendo su resistencia frente a la misma.

En cuanto a las propiedades mecánicas de las capas, una estructura más compacta, homogénea e íntegra va a mejorar la respuesta de las mismas. La existencia de poros y/o grietas afecta negativamente a la dureza de los recubrimientos.

4.1.1.5.2 Morfología, tamaño y distribución de fases en la matriz metálica

La formación de fases duras y su distribución en la microestructura es muy importante desde el punto de vista de la resistencia al desgaste y a la corrosión de esta aleación.

En el caso de las capas FSF y FSL, su microestructura está compuesta de carburos y boruros con morfología poligonal y tamaño regular, uniformemente distribuidos en la solución sólida de Ni. Por el contrario, la microestructura del plaquado láser exhibe el mismo tipo de fases

que la capa FSF, pero con una diferente morfología, tamaño y distribución en la matriz metálica. Desde el punto de vista del tamaño de grano, es evidente que las fases boruros y carburos presentes en el recubrimiento LC son de mayor tamaño que las del FSF. Sin embargo, el resto de las fases presentan una microestructura fina, resultado del rápido enfriamiento al que conduce el tratamiento láser. La velocidad de enfriamiento y la composición química local existente en cada punto del fundido, determinan la formación y el crecimiento de las distintas fases.

En relación al comportamiento frente a la corrosión, la existencia de un número considerable de interfases entre los compuestos carburos y/o boruros y la matriz metálica, genera numerosos puntos en los que puede comenzar el ataque corrosivo. El carácter catódico de estas fases con respecto a la matriz podría favorecer una disolución localizada en torno a las mismas. Por lo tanto, la morfología del ataque puede verse condicionada por la distribución de estos compuestos en la solución sólida de Ni. Al mismo tiempo, la formación de estos compuestos condiciona la concentración de Cr que queda disuelto en la matriz de la aleación ($\approx 9\%$, 6% y 4% en masa para el LC, el FSF y el FSL, respectivamente); cuanto mayor sea esta concentración, mayor será el carácter protector de la película que se forma sobre la superficie de las capas durante un proceso de corrosión.

Por otra parte, existe una correspondencia clara entre la dureza, la composición, el tipo y la cantidad de fases boruro y/o carburo presentes en la microestructura de las capas. Una red continua de partículas duras puede proporcionar una elevada capacidad para soportar la carga durante un proceso específico de desgaste. De forma general, puede decirse que una distribución heterogénea de fases ejercerá un efecto negativo en las propiedades mecánicas de un material.

4.1.2 Dureza

La figura 17 muestra los perfiles de dureza a lo largo de la sección transversal de los recubrimientos depositados por flame spray y posteriormente fundidos a la llama y mediante láser. Es interesante destacar que la dureza de las capas proyectadas térmicamente es superior a la obtenida tras el proceso de refusión, aún cuando su porosidad es mucho más elevada. Esto puede atribuirse al hecho de que la carga empleada para realizar las medidas de dureza es lo suficientemente baja (500 g) como para no verse afectada por la porosidad existente. También puede deberse a que la microestructura del interior de las partículas proyectadas es más fina a la obtenida en la zona refundida. En todos los casos, el polvo de la aleación de partida empleado para formar las capas presenta una dureza comprendida entre 600-700 HV.

El cambio en los valores de dureza que se observa en el recubrimiento FSF revela la profundidad de penetración del tratamiento de refusión a la llama. El espesor de la zona refundida es aproximadamente un medio del total de la capa, y su dureza se sitúa en torno a los 800 HV_{0,5}. El material base empleado no parece tener una influencia significativa en la dureza de las capas FS y FSF.

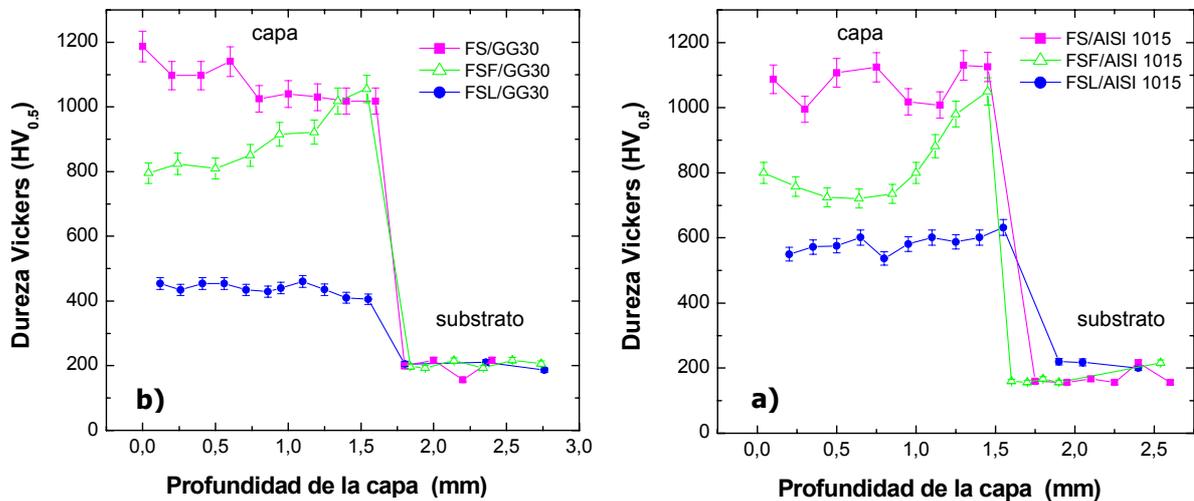


Figura 17. Variación de la microdureza a través del espesor de las capas depositadas sobre: a) fundición gris GG30 y b) acero AISI 1015.

La elevada difusión de Fe desde el sustrato producida durante el proceso de fusión láser, provocó un detrimento de la dureza de los recubrimientos FSL. En este caso, sí se aprecia una influencia del sustrato en los valores obtenidos: alrededor de 600 HV_{0,5} para el FSL/AISI 1015

y de 450 HV_{0,5} para el FSL/GG30. Como vimos anteriormente, la menor conductividad térmica de la fundición gris GG30 contribuyó a su mayor calentamiento y a una mayor dilución del material que constituye el recubrimiento, lo que provocó una disminución de la dureza del mismo.

En la figura 18 se representa el perfil de durezas de los recubrimientos LC, en una sección perpendicular a la dirección del plaqueado láser. Los valores de dureza se mantienen aproximadamente constantes a lo largo del espesor del cordón y disminuyen considerablemente al alcanzar el material base. No se observan grandes diferencias en la dureza de los distintos recubrimientos, cuyo valor está comprendido entre 800-900 HV_{0,5}.

La zona de la interfase, presenta unos valores de dureza situados entre la dureza del recubrimiento y la del sustrato, debido al cambio microestructural que se produce en esta región (figura 19).

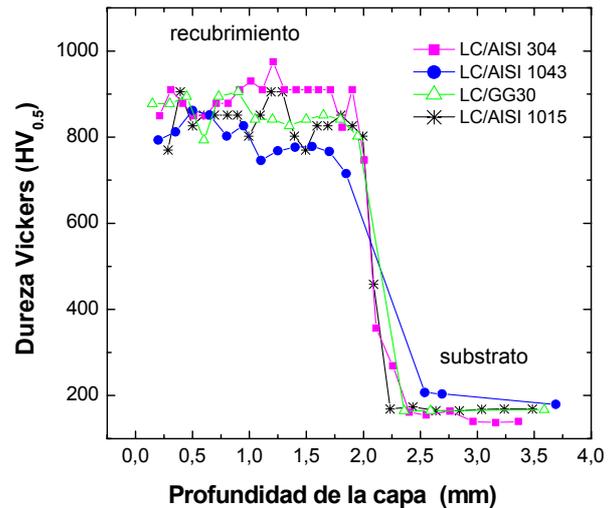


Figura 18. Perfil de microdurezas a lo largo de la sección transversal de los recubrimientos LC.

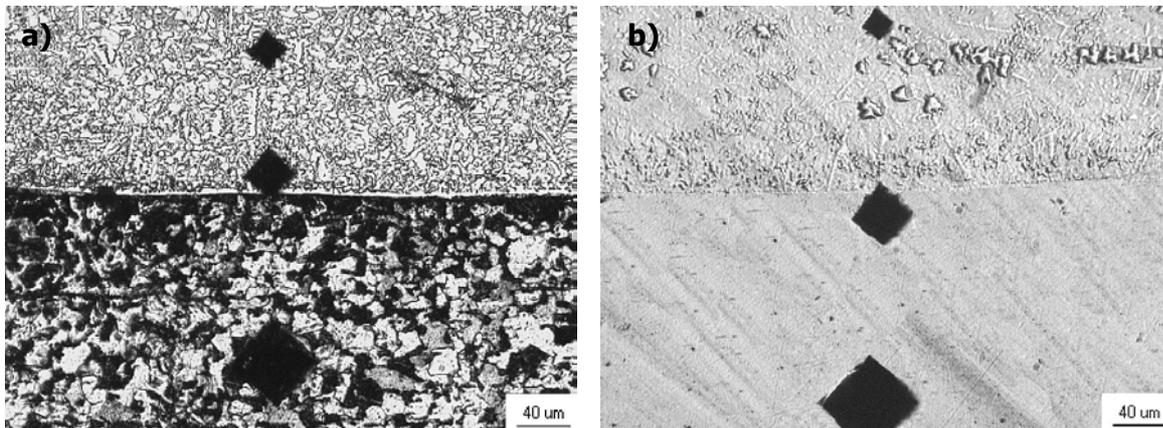


Figura 19. Imágenes de las huellas de microdurezas generadas en la zona de la interfase de los recubrimientos depositados sobre a) acero 1015 y b) acero 1043.

La capa LC/AISI 304 parece exhibir una dureza ligeramente superior a las demás, en cambio, los valores más bajos parece mostrarlos el recubrimiento LC/AISI 1043. Estos resultados concuerdan con los niveles de difusión de Fe que poseen ambas capas.

4.2

Comportamiento frente a la corrosión

Al comenzar la caracterización frente a la corrosión de los distintos recubrimientos obtenidos, conviene recordar que las aleaciones NiCrBSi fueron diseñadas originariamente, no para resistir a la corrosión, sino para conferir una resistencia elevada frente a la abrasión y la adhesión, que resulta de la formación de intermetálicos -carburos y boruros- en su microestructura. La precipitación de estas fases disminuye la concentración en la matriz de elementos esenciales para la resistencia a la corrosión. Por tanto, y dado que estos materiales operan en ambientes agresivos, es interesante estudiar que técnica de deposición ha proporcionado la microestructura más favorable desde el punto de vista del comportamiento frente a la corrosión.

4.2.1 Variación del potencial a circuito abierto

La medida del potencial de corrosión en circuito abierto con el tiempo permite evaluar las variaciones de potencial electroquímico de un sistema que se corroe libremente, respecto a un electrodo de referencia. El potencial medido corresponde a un potencial mixto, resultante de los procesos que se verifican simultáneamente en las áreas anódicas y catódicas del material en solución. No proporciona valores cinéticos, pero sí la tendencia termodinámica del material a corroerse. La relación potencial-tiempo ha sido ampliamente empleada en el estudio de los procesos de formación y ruptura de películas pasivas ²⁴⁻²⁶. La dirección del cambio en el potencial de corrosión revela las características de la película que se está generando sobre la superficie del material. Una desviación hacia valores más positivos indica la formación de una capa pasiva protectora. Por el contrario, una disminución del potencial está asociada a la formación de películas que, aunque pueden reducir la velocidad de corrosión, no confieren un estado pasivo al material.

En la figura 20 se compara la evolución del potencial de corrosión a circuito abierto (E_{oc}) de los distintos recubrimientos en NaCl 0.06 M. El recubrimiento FS exhibe un descenso muy rápido del potencial de corrosión, debido a la elevada porosidad que presenta. A los 30 minutos de inmersión, el electrolito ya ha alcanzado un valor de potencial similar al que presenta el metal base (AISI 1015). El tratamiento de fusión a la llama impide que la solución penetre hasta el sustrato; no obstante, el E_{oc} de la capa FSF también muestra una evolución hacia valores más negativos. En el caso de la fusión láser, en las primeras horas de exposición se observa un incremento del E_{oc} , y al llegar a un determinado punto éste comienza a disminuir hasta alcanzar un valor en torno a -400 mV, en el que permanece aproximadamente estable.

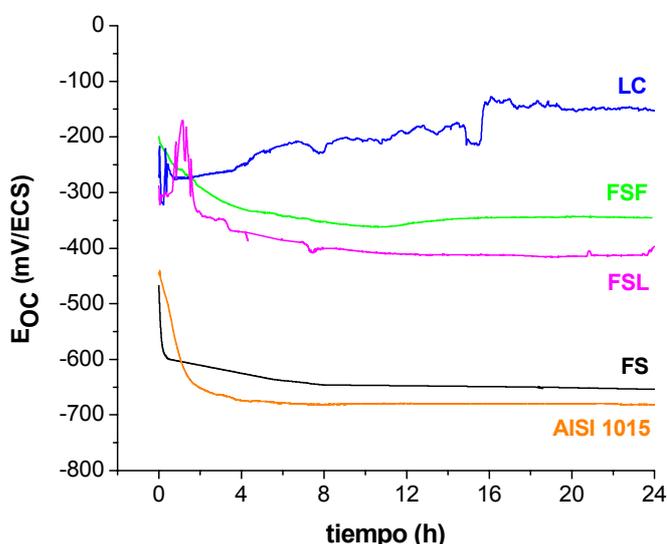


Figura 20. Evolución del potencial de corrosión en circuito abierto de los recubrimientos hasta las 24 horas de inmersión en NaCl 0.06 M.

El plaqueado láser exhibe un comportamiento diferente a los anteriores, el E_{oc} experimenta un crecimiento continuo con algunas fluctuaciones que se prolonga hasta tiempos de inmersión superiores a las 24 h.

Para explicar la respuesta de cada uno de los recubrimientos es fundamental realizar un análisis exhaustivo de todos los factores que pueden estar afectando al sistema:

La pasividad de un material va a estar influenciada tanto por su composición como por la de la solución en la que se encuentra expuesto. Los mecanismos de pasivación del níquel y las propiedades de la película que se forma sobre su superficie han sido ampliamente investigados²⁷⁻³³. El níquel posee la capacidad de pasivarse en un gran número de soluciones acuosas para

un amplio rango de valores de pH. En medios neutros, como el que se ha empleado en este estudio, se ha observado que la pasividad del níquel se debe a la formación de una película compuesta por NiO³¹, o por Ni(OH)₂³², o por una combinación de ambos³³. La presencia de iones agresivos en el medio podría impedir su proceso de pasivación parcial o totalmente. En el caso concreto de la existencia de iones Cl⁻, se ha observado que éstos poseen una marcada influencia sobre la velocidad de disolución anódica en medios ácidos^{34,35}. En cambio, en soluciones alcalinas, excepto a elevadas concentraciones de Cl⁻ y/o a elevadas temperaturas, los cloruros no van a afectar ni a la composición ni a la estabilidad de la película pasiva, aunque sí podrían afectar a su espesor³⁶. Para la concentración de iones Cl⁻ del electrolito de ensayo (0.06M), el diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Ni-Cl-H₂O a 25 °C muestra el amplio rango de estabilidad termodinámica que poseen los hidróxidos de níquel (figura 21). La solución de NaCl 0.06 M tiene un pH=6.6, y para este valor de pH el níquel se encontraría recubierto por una película pasiva que es estable en todo el rango de potencial (línea roja del diagrama).

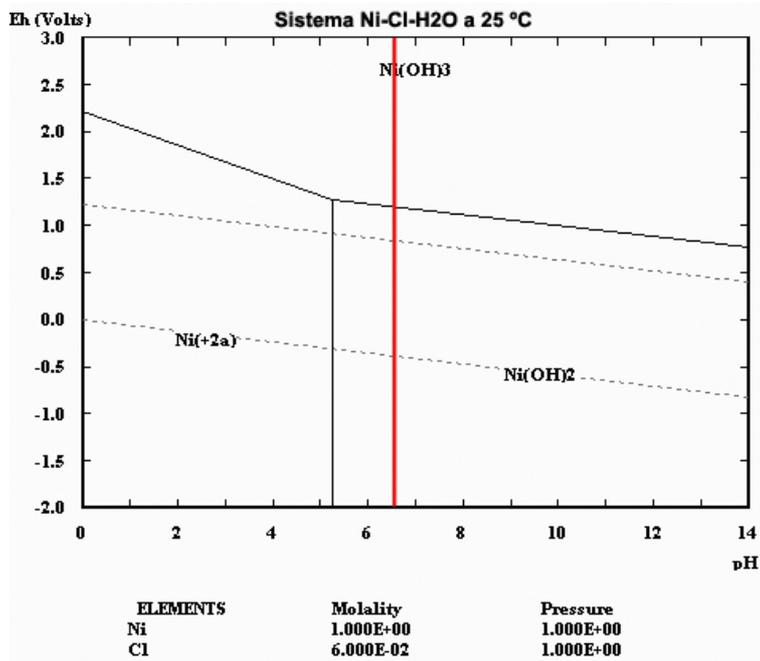


Figura 21. Diagrama E-pH para el sistema Ni-Cl-H₂O a 25 °C.

Una vez conocido el comportamiento del Ni puro en la solución de trabajo, es importante analizar cuál es la influencia que pueden ejercer los distintos aleantes que posee la aleación NiCrBSi que estamos estudiando. De forma general, los principales elementos que se añaden a las aleaciones base Ni pueden dividirse en dos categorías: aquellos que mejoran la pasividad

del Ni (Cr, Si, Sn, Ti, Al), es decir, aumentan el rango de potencial pasivo; y aquellos que lo hacen más noble (Cu y Mo) desplazando la región activa de la rama anódica hacia potenciales más positivos. El Fe y el Mn no pertenecen a ninguna de estas categorías³⁷. La adición de C y B, y la consecuente precipitación de carburos y boruros que generan, suele ser perjudicial para la resistencia a la corrosión. De entre los materiales que no son base Fe, las aleaciones base Ni que contienen boruros son consideradas las de menor resistencia a la corrosión. Esto es atribuido a la falta de cromo en la matriz que sigue a la formación de las fases duras.

A partir de la caracterización microestructural de los recubrimientos se dedujo que los principales elementos presentes en la solución sólida de Ni son el Cr, el Fe y el Si. Con respecto al Cr, su concentración en la matriz está en torno al 9%, 6% y 4% en masa para el LC, FSF y FSL, respectivamente (no se incluye el análisis correspondiente al FS en esta comparación ya que, debido a su elevada porosidad, la protección que confiere es muy baja, comportándose el mismo de forma similar al del material base sobre el que se deposita). Esta diferencia podría ser una de las razones que explican la distinta evolución del potencial a circuito abierto que presenta cada una de las capas. Se ha observado que a partir de un contenido en Cr del 10% en masa, el potencial de picadura de estas aleaciones aumenta considerablemente³⁸. El Fe constituye una proporción cercana al 7%, 5% y 30% en masa de la matriz del LC, FSF y FSL, respectivamente. Para contenidos en Fe del 40% en masa, el potencial de corrosión y el tramo de pasividad de las aleaciones base níquel disminuye notablemente³⁹. Esto justificaría el menor valor de E_{oc} , que exhibe el recubrimiento FSL. La película que se está formado sobre su superficie va a ser muy rica en Fe y va a poseer una resistencia mucho menor a la nucleación de picaduras. Por último, señalar que la concentración de Si disuelta en la matriz es similar para las tres capas y está comprendida entre el 3.5-4.5 % en masa. Para contenidos en Si entre el 0-16.5% en masa, el potencial de pasivación se desplaza hacia valores más negativos conforme aumenta el porcentaje de Si, por lo que el rango de potencial pasivo se hace mayor³⁷.

Una vez analizado el efecto que los distintos aleantes pueden ejercer sobre el comportamiento anódico del material, es importante estudiar cómo afectan los aspectos microestructurales a este comportamiento. En estudios previos sobre aleaciones base Ni que contienen boruros, se ha deducido que estas fases parecen constituir sitios preferenciales para el inicio de la picadura⁴⁰. En el caso del recubrimiento FSF, su matriz posee una gran proporción de fases duras que se encuentran uniformemente distribuidas en la misma (ver figura 4b del apartado 4.1). Por

consiguiente, el número de interfases carburo/boruro-matriz es también muy alto. Estos puntos poseen una susceptibilidad de ataque elevada. Asimismo, el carácter catódico de estas fases con respecto a la matriz podría generar un par galvánico entre ambas. Estas partículas actúan como sitios catódicos en los que se produce la reacción de reducción de oxígeno, lo que conduce a una corrosión localizada intensa alrededor de las mismas. A esto, hay que sumarle la existencia de macrodefectos superficiales, porosidad remanente, que también propician la formación de picaduras. Todos estos factores podrían estar provocando que la película que se está generando sobre la superficie del recubrimiento sea altamente defectuosa y, por tanto, que confiera una protección parcial frente a la corrosión. Es decir, no se estaría formando una película pasiva continua altamente protectora. De ahí la disminución del E_{oc} con el tiempo observada.

La relación intermetálicos/matriz en el recubrimiento LC es inferior a la del FSF (comparar figuras 4b y 14 del apartado 4.1); además, su densidad de defectos también es más baja. Lo que contribuye a que la película que se está formando sobre su superficie sea más homogénea que en el caso anterior. Por otra parte, como el contenido en Cr de la matriz LC es mayor, la película formada va a estar más enriquecida en este elemento. Por lo que va a aumentar la resistencia de la misma a la nucleación de picaduras. Estas podrían ser las razones que explicarían el incremento del E_{oc} con el tiempo que experimenta el recubrimiento.

En la figura 22 se muestra el aspecto de la superficie de los recubrimientos después de 2 semanas de inmersión en la solución de NaCl 0.06 M. Se aprecia claramente la mayor degradación que sufre el recubrimiento FSL frente a los otros dos, y la gran cantidad de óxidos, principalmente de Fe, que se forman sobre el mismo. La película generada sobre el plaqueado láser no presentó ninguna picadura.



Figura 22. Superficie de los recubrimientos después de 2 semanas de inmersión en NaCl 0.06 M.

4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización también revelan el rápido progreso del electrolito a través de los poros del recubrimiento proyectado térmicamente (figura 23). El trazado de la curva es idéntico independientemente del sustrato empleado y, a su vez, se sitúa en valores de densidad de corriente similares a los del material base. La principal diferencia observada es que el sustrato presenta una rama anódica con menor pendiente, que indica un comportamiento más activo, y una rama catódica con una pendiente muy elevada, como corresponde a los fenómenos de polarización por concentración o difusión. En general, en soluciones aireadas cercanas a la neutralidad, la reducción de oxígeno será la reacción catódica más significativa. Cuando la velocidad de corrosión del sistema está controlada por la velocidad a la que el oxígeno es capaz de reducirse, la densidad de corriente límite de difusión de esta especie (i_L) representa a la densidad de corrosión del sistema ⁴¹.

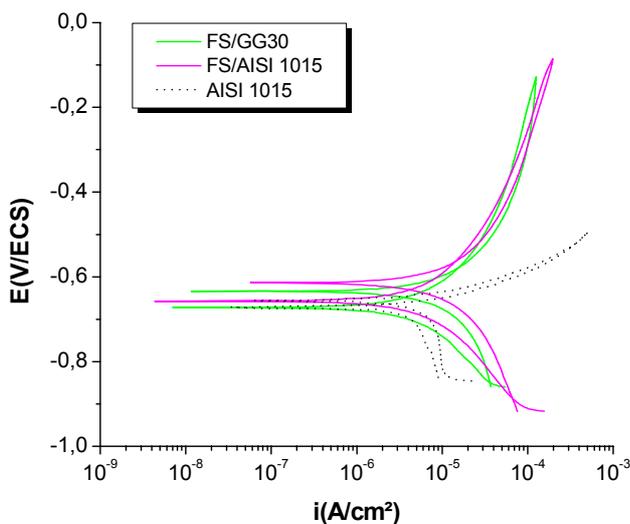


Figura 23. Curvas de polarización de las capas FS y del acero AISI 1015 después de 30 min de inmersión en NaCl 0.06 M.

En el recubrimiento FS la reacción de reducción del oxidante no es tan controlante como en el caso del acero base, y la estimación de la densidad de corriente de corrosión puede calcularse mediante el método de intersección de las pendientes de Tafel. Pese a estas diferencias en cuanto al proceso que controla la velocidad de corrosión, el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) están en torno a -650 mV y $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm², respectivamente, en todos los casos. Estos resultados confirman el escaso carácter protector que ofrece el recubrimiento FS, debido a su elevada porosidad.

El tratamiento de fusión a la llama disminuye la cinética de corrosión del material en casi dos órdenes de magnitud (i_{corr} : $2.1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), y modifica el potencial de corrosión hacia valores mucho más nobles (E_{corr} : -220 mV), figura 24.

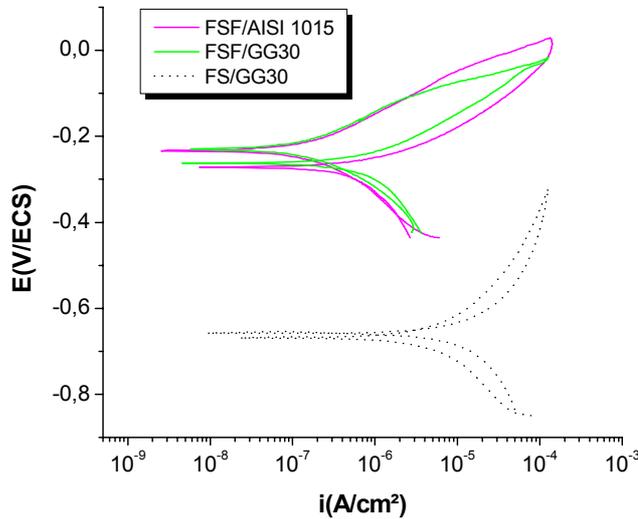


Figura 24. Curvas de polarización de las capas FS y FSF después de 30 min de inmersión en NaCl 0.06 M.

Sin embargo, el recubrimiento FSF presenta el mismo comportamiento activo que en el caso anterior, en el que la densidad de corriente aumenta linealmente con el potencial aplicado. La aleación no presenta el tramo de pasividad que es propio del Ni puro en medios neutros aireados que contiene cloruros. Por tanto, no se identifica un potencial de nucleación de picaduras distinto del potencial de corrosión. Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, esto puede deberse a que la microestructura obtenida con esta técnica de deposición conduce a la formación de una película de óxidos defectuosa que posee una baja resistencia a la corrosión por picadura.

La similitud de las curvas obtenidas sobre ambos substratos confirma que, si el proceso de deposición está optimizado, el material base no afecta a las propiedades del recubrimiento.

Las curvas del recubrimiento FSL tampoco muestran un comportamiento pasivo (figura 25). La rama anódica presenta un pequeño escalón de potencial (de unos 50 mV), en el que la densidad de corriente crece lentamente. Superado este tramo, la corrosión procede de manera más rápida que en la capa FSF. La densidad de corriente de corrosión registrada es del orden de 10^{-6} A/cm^2 y su potencial de corrosión está en torno a -300 mV . Este desplazamiento hacia valores más negativos con respecto al FSF es consistente con los potenciales en circuito abierto mostrados en la figura 20. La formación de una película de óxidos enriquecida en Fe con una menor

resistencia a la nucleación de picaduras podría ser la responsable de esta respuesta. Los óxidos e hidróxidos de Fe son menos estables termodinámicamente que los de Ni, en soluciones neutras aireadas que contiene cloruros⁴², por lo que su contribución en la película disminuye la resistencia de la misma. Esto se traduce en una cinética de corrosión más rápida.

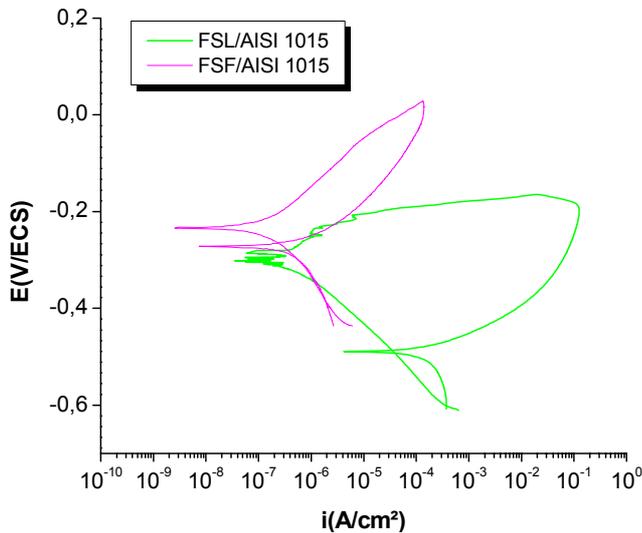


Figura 25. Curvas de polarización de las capas FSL y FSF después de 30 min de inmersión en NaCl 0.06 M.

La respuesta potenciodinámica del plaqueado láser revela la mayor protección que confiere este recubrimiento en comparación con los anteriores (figura 26).

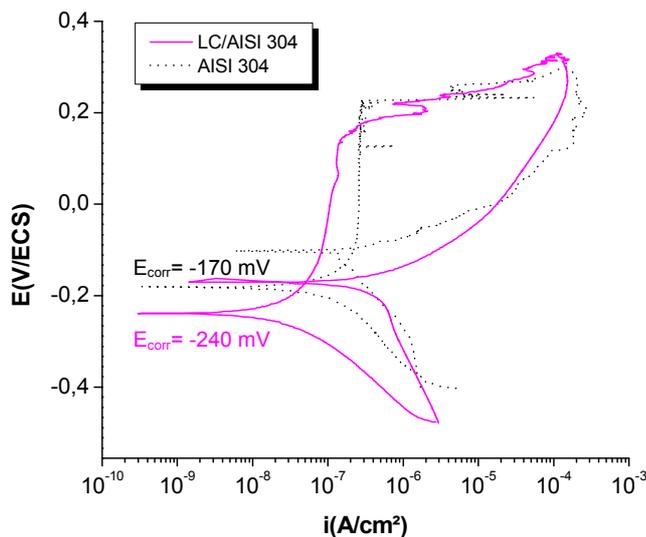


Figura 26. Curvas de polarización del recubrimiento LC y el acero AISI 304 después de 30 min de inmersión en NaCl 0.06 M.

La forma de la rama anódica sugiere que la capa se comporta como un material pasivo, dado el tramo vertical que posee, alrededor de 400 mV. La aparición de una película pasiva sobre la superficie, obstaculiza el proceso de oxidación del metal, por lo que la densidad de corriente de

corrosión se mantiene constante en esta región de potencial. En este caso, sí se podría hablar de la existencia de un potencial de nucleación de picaduras (E_{np}) o de transpasivación, como aquel en el que se produce un incremento brusco de la densidad de corriente. El LC posee un $E_{np} \approx 160$ mV. Su valor puede considerarse como un parámetro indicativo de la resistencia a la picadura del material. Una vez rota la pasividad, la disolución activa del metal ocurre de forma muy rápida debido a que la relación de áreas catódicas/anódicas es muy grande.

Para potenciales situados entre el de pasivación y el de transpasivación, la velocidad de corrosión del LC es la correspondiente a $i_{pas} = 1 \cdot 10^{-7}$ A/cm². El comportamiento de esta capa es análogo al del material base más resistente frente a la corrosión empleado, el acero inoxidable AISI 304. Éste exhibe una densidad de $i_{pas} = 2.8 \cdot 10^{-7}$ A/cm² y un $E_{np} \approx 215$ mV.

En vista de estos resultados, puede afirmarse que el recubrimiento obtenido mediante plaquero láser presenta una cinética de corrosión más lenta que el resto de las capas.

4.2.3 Resistencia de polarización

Como estudio complementario para la determinación de la velocidad de corrosión de los recubrimientos se llevaron a cabo ensayos de resistencia de polarización (R_p). El parámetro de R_p puede ser considerado como un indicador de la resistencia a la corrosión de un material, cuanto mayor es su valor mayor es la resistencia del mismo. Conocido el valor de R_p y los valores de las pendientes de las curvas de polarización anódica (b_a) y catódica (b_c) en la zona de activación, el valor de la i_{corr} vendría dado por la ecuación de Stern y Geary⁴³:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1) \quad \text{siendo} \quad B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (2)$$

En ella, las pendientes b_a y b_c pueden considerarse constantes. En la tabla IV se recogen los valores de estas pendientes para cada uno de los recubrimientos. En el caso del plaquero láser, b_a tiende a infinito, por lo que el numerador y el denominador de la ecuación (2) tienden a infinito; y para el cálculo del valor de B puede aplicarse la regla de L'Hôpital. Se determina el límite de la función B cuando $b_a \rightarrow \infty$, para ello, se deriva el numerador y el denominador de la función y se calcula el límite del cociente entre dichas derivadas.

Después del cálculo anterior, la ecuación para B es:

$$B = \frac{b_c}{2.3} \quad (3)$$

Tabla IV. Valores de las pendientes b_a y b_c para cada uno de los recubrimientos.

FS		FSF		FSL		LC	
b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c
380	242	91	179	145	108	-	148

Los valores de R_p medidos y los valores de i_{corr} calculados a partir de las ecuaciones anteriores para distintos tiempos de inmersión en el electrolito, se recogen en la tabla V. Los resultados obtenidos concuerdan considerablemente bien con los extraídos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas, y confirman la superioridad del plakeado láser frente al resto de las capas.

Tabla V. Datos de resistencia de polarización de los recubrimientos.

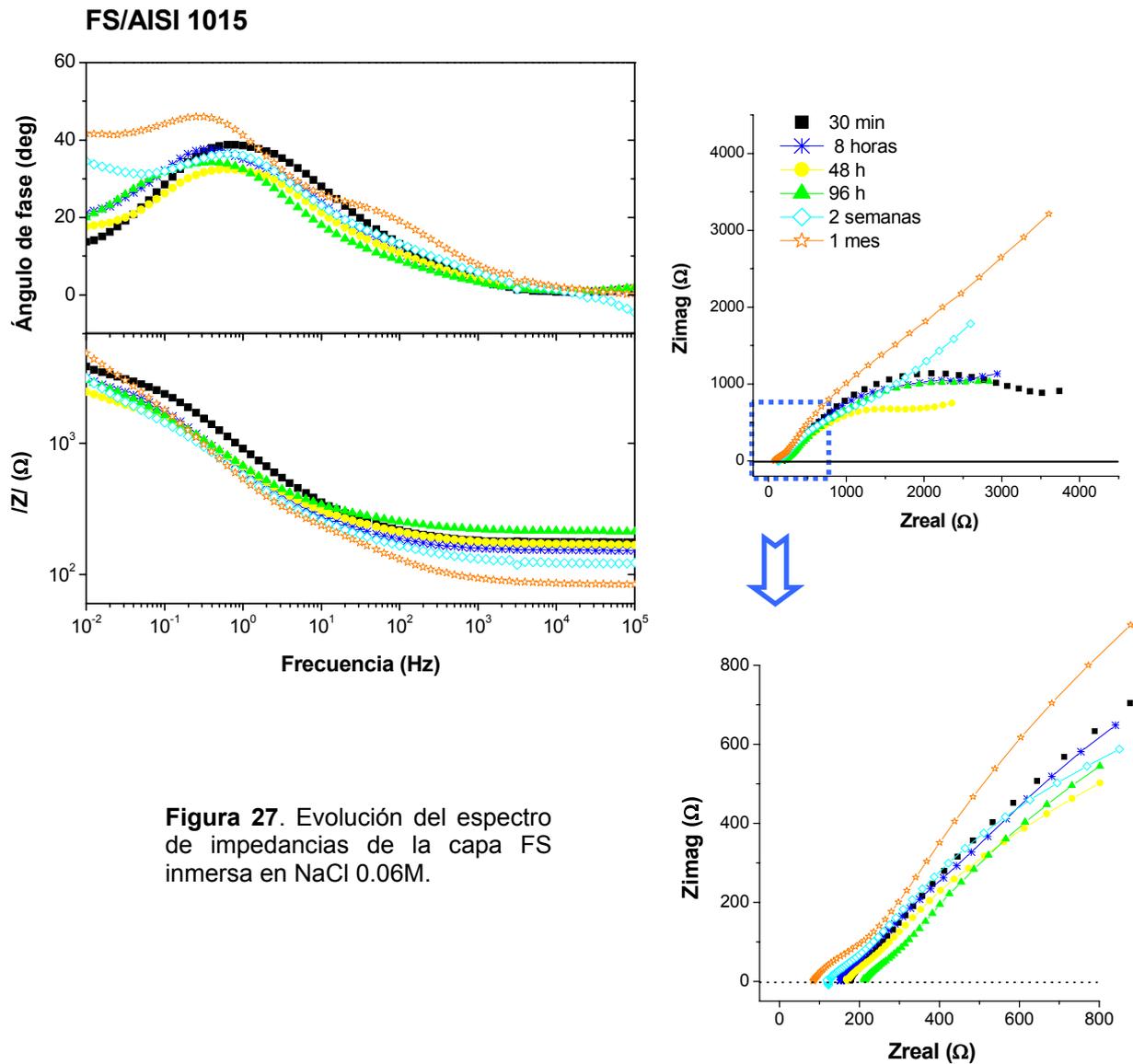
Material	FS		FSF		FSL		LC	
	R_p (ohm*cm ²)	i_{corr} (A/cm ²)						
30 min	3.70E+03	1.85E-05	1.78E+05	1.37E-07	3.72E+04	7.26E-07	1.19E+06	5.40E-08
2 h	3.40E+03	2.01E-05	1.88E+05	1.30E-07	2.68E+04	1.00E-06	1.37E+06	4.69E-08
8 h	2.61E+03	2.62E-05	3.09E+05	7.90E-08	1.66E+04	1.63E-06	1.87E+06	3.44E-08
24 h	2.70E+03	2.53E-05	3.61E+05	6.77E-08	1.63E+04	1.65E-06	1.85E+06	3.47E-08
48 h	2.55E+03	2.69E-05	3.21E+05	7.60E-08	9.20E+03	2.93E-06	1.63E+06	3.93E-08
96 h	2.01E+03	3.41E-05	1.44E+05	1.69E-07	6.65E+03	4.06E-06	1.35E+06	4.77E-08
2 semanas	1.81E+03	3.79E-05	1.25E+05	1.96E-07	4.81E+03	5.60E-06	8.54E+05	7.53E-08
1 mes	1.53E+03	4.48E-05	1.34E+05	1.83E-07	3.49E+03	7.73E-06	4.90E+05	1.31E-07

4.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Conocidos los aspectos cinéticos, es importante establecer que similitudes y/o diferencias existen en el mecanismo de corrosión de las capas objeto de estudio. El análisis de la evolución de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con el tiempo permite discernir los diferentes procesos que transcurren en la superficie del electrodo, y el inicio de los cambios en la morfología del ataque. Como se deduce de los ensayos realizados hasta ahora, la microestructura a la que dan lugar los distintos procesos de deposición empleados juega un papel fundamental en la homogeneidad de la película de óxidos que se está formando sobre su superficie y, por tanto, en el carácter protector de la misma. Ésta y otras propiedades se van a ver reflejadas en la respuesta de impedancia.

4.2.4.1 Recubrimientos FS

La evolución de los diagramas de impedancia para el recubrimiento sin sellar, FS, es la que se observa en la figura 27. La elevada porosidad que posee la capa hace que la solución alcance el sustrato desde los primeros momentos de exposición al medio, hecho que quedó de manifiesto en el registro del potencial a circuito abierto (ver figura 20). Esto se traduciría en la observación de dos arcos capacitivos en el diagrama de Nyquist, que en el Bode se corresponderían con dos máximos en el ángulo de fase y dos tramos de distinta pendiente en el módulo de la impedancia, es decir, dos constantes de tiempo distintas ⁴⁴. La que opera a frecuencias más altas describiría las características de la interfase electrolito/recubrimiento, y la que aparece a bajas frecuencias las de la interfase electrolito/sustrato. Sin embargo, estas dos constantes no se diferencian de forma clara hasta el mes de inmersión. Esto podría deberse a que la respuesta de ambos componentes del sistema es muy similar y, por lo tanto, ambas constantes de tiempo están solapadas. De hecho, al ampliar la zona de alta frecuencias del diagrama de Nyquist es posible apreciar un pequeño arco que confirmaría la existencia de las dos constantes, y que estaría asociado al recubrimiento. A partir de este diagrama, también se puede deducir que desde el comienzo de la inmersión se produce un proceso de difusión a bajas frecuencias. Después de un mes, la cola de difusión llega a tener una inclinación de 45° con respecto al eje Z_{real} .



Como se explicó en el apartado 1.4.2.4, la interpretación de los diagramas de impedancia de un sistema se basa en el análisis de una combinación de resistencias y capacidades -circuito equivalente-, que representan las características eléctricas y físicas del material en la solución de trabajo. Esto permite simular los procesos que están ocurriendo sobre su superficie. En este caso, el circuito equivalente que mejor simula la respuesta del sistema es el que se muestra en la figura 28.

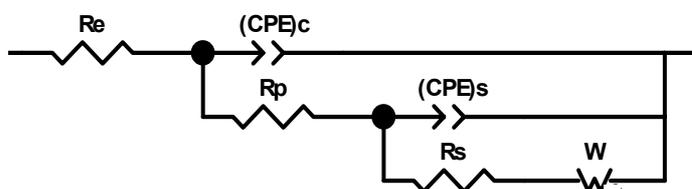


Figura 28. Circuito equivalente que simula la respuesta del material.

La primera parte del circuito consta de un elemento de fase constante $(CPE)_c$ que representa a la capacidad del recubrimiento, conectado en paralelo con una resistencia (R_p) , resistencia al flujo de corriente a través de sus poros. En la siguiente malla, la capacidad de la doble capa del sustrato, representada por $(CPE)_s$, aparece en paralelo con R_s+W , resistencia a la transferencia de carga e impedancia de difusión de Warburg, respectivamente. La difusión de las especies reactivas constituye la etapa más lenta del proceso de corrosión electroquímica. En los momentos iniciales, y pese a la porosidad abierta de la capa, la difusión va a estar relacionada con la velocidad de difusión de las especies cargadas a través del poro. Como la corrosión del sustrato es muy rápida, estos poros se taponan con los productos de corrosión formados y el camino para la difusión de las especies se hace cada vez más largo. La impedancia de Warburg se emplea normalmente para modelar un comportamiento difusivo en capas de espesor semi-infinito ⁴⁵.

En la figura 29 se aprecia el buen grado de ajuste entre datos simulados y experimentales, y en la tabla VI se recogen los parámetros obtenidos mediante dicha simulación.

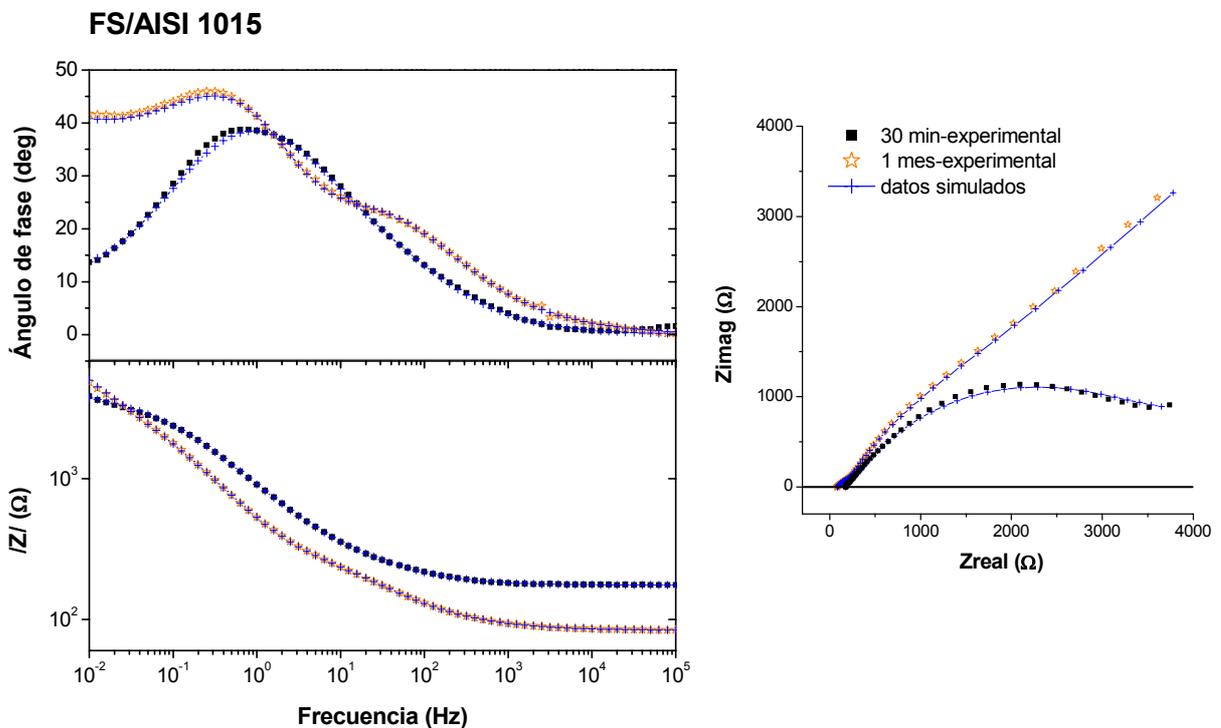


Figura 29. Diagramas de impedancia experimentales y simulados tras 30 minutos y 1 mes de inmersión.

Tabla VI. Valores de los parámetros simulados para el recubrimiento FS en NaCl 0.06 M.

Tiempo	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	$(CPE)_c$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	n	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$(CPE)_s$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	n	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	σ ($\Omega \text{ s}^{1/2}$)	χ^2	E_{oc} (mV)
30 min	175	$1.41 \cdot 10^{-4}$	0.71	214	$2.34 \cdot 10^{-4}$	0.62	$3.56 \cdot 10^3$	90.65	$1.55 \cdot 10^{-4}$	-590
2 h	185	$2.71 \cdot 10^{-4}$	0.65	398	$2.35 \cdot 10^{-4}$	0.65	$3.31 \cdot 10^3$	216.90	$1.26 \cdot 10^{-4}$	-604
8 h	152	$3.95 \cdot 10^{-4}$	0.61	513	$2.19 \cdot 10^{-4}$	0.73	$2.65 \cdot 10^3$	161.81	$5.64 \cdot 10^{-4}$	-636
48 h	168	$2.99 \cdot 10^{-4}$	0.60	199	$2.79 \cdot 10^{-4}$	0.65	$2.03 \cdot 10^3$	121.29	$6.37 \cdot 10^{-5}$	-643
1 sem	123	$3.33 \cdot 10^{-4}$	0.46	116	$3.62 \cdot 10^{-4}$	0.64	$4.09 \cdot 10^3$	131.82	$1.48 \cdot 10^{-4}$	-642
2 sem	121	$1.98 \cdot 10^{-4}$	0.65	155	$3.58 \cdot 10^{-4}$	0.72	$1.43 \cdot 10^3$	445.84	$1.26 \cdot 10^{-4}$	-618
1 mes	83	$2.97 \cdot 10^{-4}$	0.61	323	$3.26 \cdot 10^{-4}$	0.71	$2.91 \cdot 10^3$	960.09	$1.11 \cdot 10^{-4}$	-513

Los valores de capacidad para el sustrato y el recubrimiento son muy similares, lo que concuerda con la respuesta solapada observada. Éstos a su vez son superiores a los valores correspondientes a la doble capa de un electrodo plano (usualmente comprendidos entre 20-80 $\mu\text{F cm}^{-2}$), por las razones que se explican a continuación. La capacidad de un material viene determinada por la composición y estructura del mismo, y puede definirse como:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \quad (4)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío, S el área de ensayo expuesta y d el espesor del material. En el caso de electrodos porosos, la superficie de las paredes de los poros hace que el área total expuesta sea muy elevada, lo que puede dar lugar a capacidades mayores. No se producen cambios importantes en el valor de $(CPE)_c$ a lo largo del tiempo de exposición, lo que sustentaría la hipótesis de un poro fácilmente penetrable por el electrolito, siendo S prácticamente la misma desde los primeros instantes de la inmersión. Asimismo, los pequeños valores de R_p confirman la escasa resistencia que el poro ofrece al paso de la solución. En la caracterización electroquímica de capas porosas de aleaciones similares a la de este estudio, se han obtenido valores de $(CPE)_c$ y R_p del mismo orden ^{46, 47}.

La respuesta del sustrato a través de los poros está fuertemente afectada por la impedancia de difusión de Warburg o pseudo-impedancia (Z_w), definida mediante la siguiente expresión:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (5)$$

donde σ es el coeficiente de difusión de Warburg ($\Omega \text{ s}^{1/2}$) y $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1}) la frecuencia angular. Los valores de σ recogidos en la tabla VI se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2}} \quad (6)$$

donde Y_0 es el parámetro que proporciona la simulación del elemento W para $n = 0.5$.

Cuanto mayor es σ más dificultada está la reacción de transferencia de carga en el sustrato. El cociente R_t/σ indica el grado de control que tiene la etapa de difusión sobre el proceso global de corrosión. Así si $R_t/\sigma > 10$, existe un control por difusión, si $R_t/\sigma < 0.1$, controla la transferencia de carga, y si $R_t/\sigma \approx 1$, el mecanismo presenta un control mixto entre ambos. Después de un mes de exposición, el cociente $R_t/\sigma = 3.03$ indica que nos encontramos ante un proceso de control mixto.

Por último, señalar que se produce una disminución de la resistencia del electrolito con el tiempo de oxidación, que sugiere un aumento de la conductividad iónica del medio, y que podría deberse a la gran cantidad de iones metálicos que se están disolviendo en el mismo.

4.2.4.2 Recubrimientos FSF

En la figura 30 se presentan los datos de impedancia electroquímica de la capa refundida a la llama hasta un mes de inmersión.

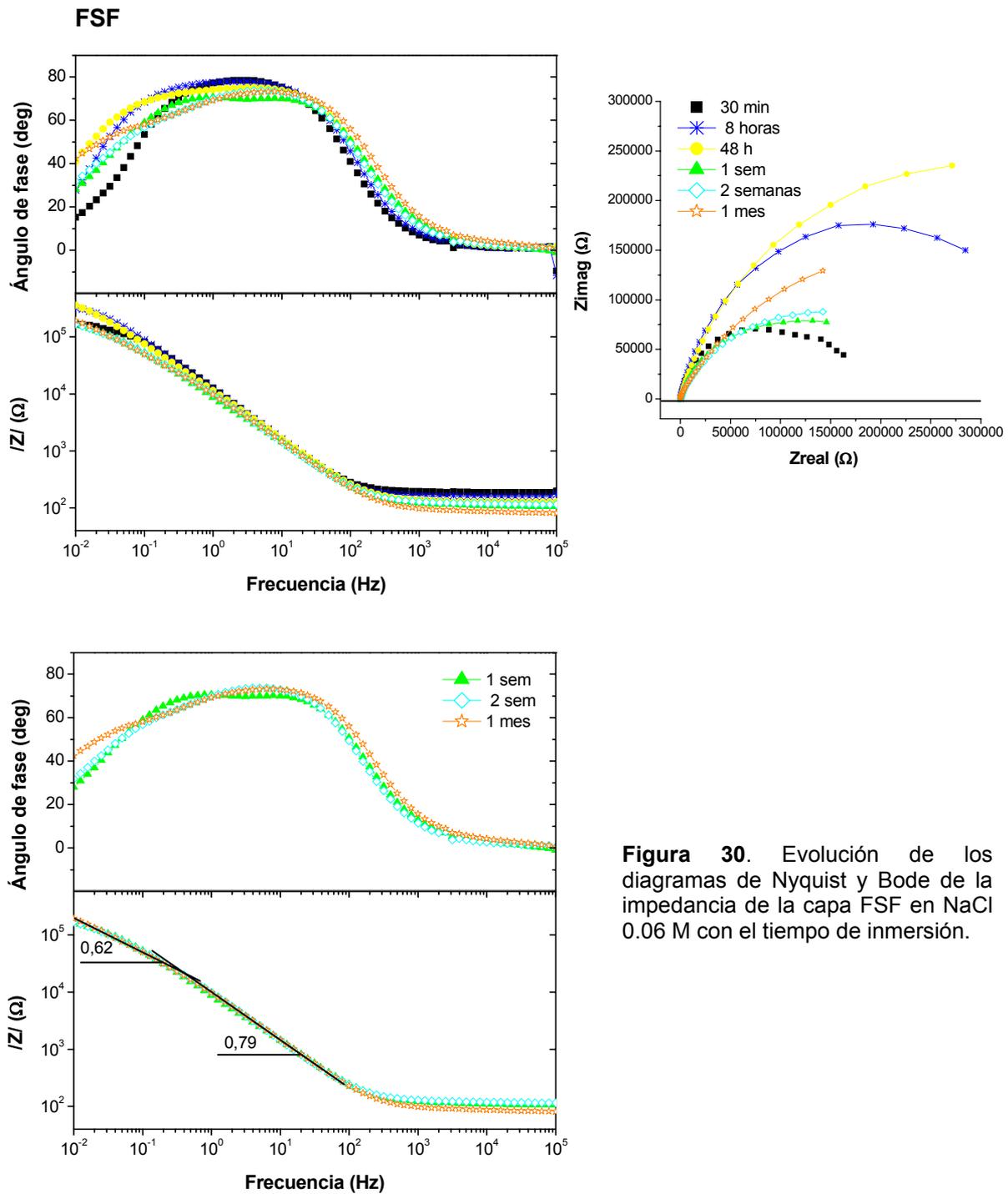


Figura 30. Evolución de los diagramas de Nyquist y Bode de la impedancia de la capa FSF en NaCl 0.06 M con el tiempo de inmersión.

Durante las primeras 48 horas de exposición, se manifiesta la existencia de un único arco capacitivo que no llega a cortar el eje real de la impedancia, y cuyo diámetro aumenta con el tiempo de inmersión. Esta evolución es característica del proceso de crecimiento de una película de óxidos y/o hidróxidos sobre la superficie de un material⁴⁸⁻⁵¹. El máximo del ángulo de fase se sitúa en torno a los 80° y la pendiente del módulo de la impedancia es del orden de -0.9. La desviación de la respuesta de un comportamiento capacitivo ideal, ángulos de 90° y pendientes de -1, puede deberse a razones tales como la rugosidad superficial del electrodo y la existencia de heterogeneidades y/o defectos en la película, entre otras⁵². A estas discontinuidades, es también atribuido el comportamiento no pasivo del material bajo condiciones de polarización (ver figura 24), las cuales, a su vez, están íntimamente relacionadas con la compleja microestructura del recubrimiento (aspecto estudiado en el apartado 4.1.1.2). No obstante, y aunque no puede hablarse de una capa pasiva, los elevados valores de resistencia a la transferencia de carga que presenta la película de óxidos formada (R_{ox}), indican que ésta confiere una determinada protección al material. La transferencia electrónica a través de la intercara óxido/solución puede simularse considerando una sola constante de tiempo con el circuito equivalente de la figura 31. Los valores de los parámetros simulados se recogen en la tabla VII.

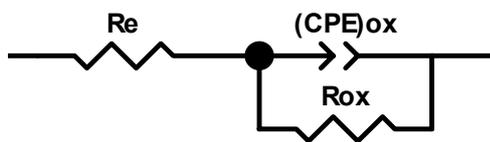


Figura 31. Circuito equivalente que mejor simula la respuesta del material hasta las 72 horas de inmersión.

Tabla VII. Valores de los parámetros simulados para el recubrimiento FSF en NaCl 0.06 M.

Tiempo	Re ($\Omega \text{ cm}^2$)	(CPE) _{ox} (F cm^{-2})	n	R _{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	(CPE) _{dl} (F cm^{-2})	n	R _t ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2	E _{oc} (mV)
2 h	188	1.50 10 ⁻⁵	0.90	1.72 10 ⁵	-	-	-	9.41 10 ⁻⁴	-239
8 h	158	1.59 10 ⁻⁵	0.89	4.12 10 ⁵	-	-	-	8.02 10 ⁻⁴	-300
24h	182	1.75 10 ⁻⁵	0.87	4.80 10 ⁵	-	-	-	8.71 10 ⁻⁴	-274
48 h	125	1.87 10 ⁻⁵	0.85	5.69 10 ⁵	-	-	-	8.54 10 ⁻⁴	-305
72 h	122	1.94 10 ⁻⁵	0.84	4.97 10 ⁵	-	-	-	9.61 10 ⁻⁴	-343
1 sem	109	2.33 10 ⁻⁵	0.83	1.08 10 ⁵	1.41 10 ⁻⁵	0.65	1.15 10 ⁵	8.02 10 ⁻⁴	-350
2 sem	105	1.85 10 ⁻⁵	0.87	4.50 10 ⁴	1.56 10 ⁻⁵	0.62	2.34 10 ⁵	1.85 10 ⁻⁴	-374
1 mes	89	1.89 10 ⁻⁵	0.86	4.02 10 ⁴	1.60 10 ⁻⁵	0.60	4.89 10 ⁵	1.73 10 ⁻⁴	-373

Conforme la capa de óxido se deteriora, el espectro de impedancias en la región de las bajas frecuencias cambia; se aprecia una división en el máximo del ángulo de fase y la aparición de una segunda pendiente en el diagrama del módulo de la impedancia. A partir de los 7 días de exposición, el ajuste de los datos experimentales mejora significativamente al introducir una segunda constante de tiempo en el circuito eléctrico, figura 32. Si no se incluyese esta segunda malla, el error obtenido (χ^2) sería un orden de magnitud superior.

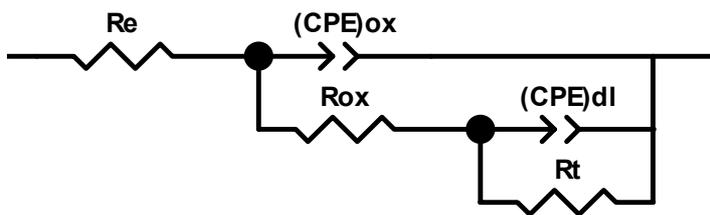


Figura 32. Circuito equivalente que describe el comportamiento del sistema a largos tiempos de inmersión.

La constante de tiempo correspondiente a las altas frecuencias está relacionada con la película de óxido y la transferencia de carga a través de la misma (CPE_{ox}, R_{ox}), y la de frecuencias más bajas con la transferencia de carga a través de las zonas defectuosas de dicha película (CPE_{dl}, R_t).

Teniendo en cuenta el hecho de que la película que se está formando sobre la superficie de la aleación no es homogénea y que presenta una densidad de defectos elevada, es lógico pensar que la respuesta del sistema, para cualquier tiempo de inmersión, podría ser simulada mediante 2 constantes de tiempo. De hecho, se intentó comprobar si era posible separar ambas contribuciones a bajos tiempos de inmersión, pero los errores obtenidos en la simulación fueron muy elevados. Esto puede deberse bien a que en los primeros días de exposición la respuesta de ambos procesos está muy solapada, y/o a que la película generada está cubriendo la mayor parte de la superficie del material por la que la contribución de las zonas descubiertas no es significativa. Por tanto, sólo es posible emplear una constante del tiempo para interpretar el comportamiento del sistema hasta los 7 días de inmersión.

Como ejemplo del buen grado de ajuste obtenido con ambos circuitos, en la figura 33 se muestran los resultados experimentales y teóricos a las 48 h y a las 2 semanas de inmersión.

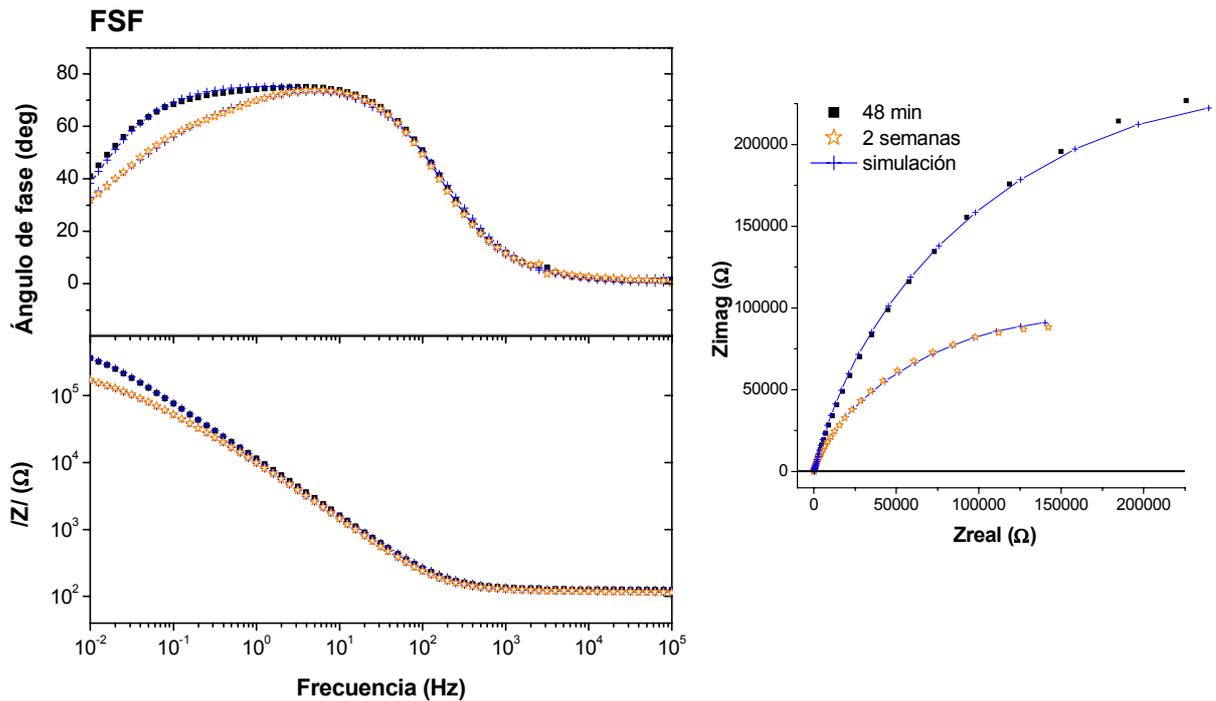


Figura 33. Diagramas de EIS experimentales y simulados del comportamiento del recubrimiento FSF después de 48 h y de 2 semanas de inmersión en NaCl 0.06 M.

Si analizamos los valores de los parámetros obtenidos mediante la simulación (ver tabla VII), observamos que la resistencia a la transferencia de carga a través de la película de óxido (R_{ox}) es del orden de 10^5 hasta los 8 días de exposición. Este elevado valor indica que existe una gran dificultad para que el proceso de transferencia electrónica se realice. A medida que aumentan el número de sitios defectuosos en la película, la resistencia de la misma disminuye. El valor de su capacidad también crece ligeramente con el tiempo de inmersión (de ~ 15 a $20 \mu F cm^{-2}$), lo que podría ser indicativo de un cambio en las propiedades dieléctricas del óxido o bien una disminución de su espesor debido a la disolución del mismo. La capacidad de la doble capa de la matriz base Ni (CPE_{dl}) es de $14.1 \mu F cm^{-2}$. El aumento del área “desnuda” expuesta, zonas en las cuales se ha disuelto la película de óxido, podría ser responsable del ligero incremento que experimenta el valor de la CPE_{dl} con la exposición al medio. Para tiempos de inmersión elevados, la acumulación de numerosos productos de corrosión podría dificultar el acceso del oxidante provocando fenómenos de difusión. En este caso, la respuesta a un mes presenta rasgos típicos de un proceso de difusión (ángulo de fase en la zona de bajas frecuencias en torno a 45° y segundo semicírculo del diagrama de Nyquist muy abierto). No

obstante, la introducción de una tercera constante de tiempo en el circuito equivalente no logra mejorar el ajuste, por lo que no se considera esta posible contribución.

4.2.4.3 Recubrimientos FSL

La evolución con el tiempo de las medidas de EIS del recubrimiento FSL se muestra en la figura 34. A partir de las 24 horas en solución, es posible observar dos máximos en el diagrama de Bode para el ángulo de fase, lo que revela la existencia de dos constantes de tiempo. Al igual que en el caso anterior, la constante de tiempo que opera a frecuencias más elevadas se asocia a la película de óxido, mientras que la que aparece a bajas frecuencias corresponde a la respuesta de la aleación en aquellas zonas en las que el óxido se ha disuelto.

La forma del diagrama de Nyquist en la región de bajas frecuencias a los 30 minutos de inmersión es característica de un comportamiento inductivo. En algunos sistemas, este comportamiento está asociado a las fluctuaciones de corriente que se producen durante la nucleación de picaduras en la película pasiva⁵³.

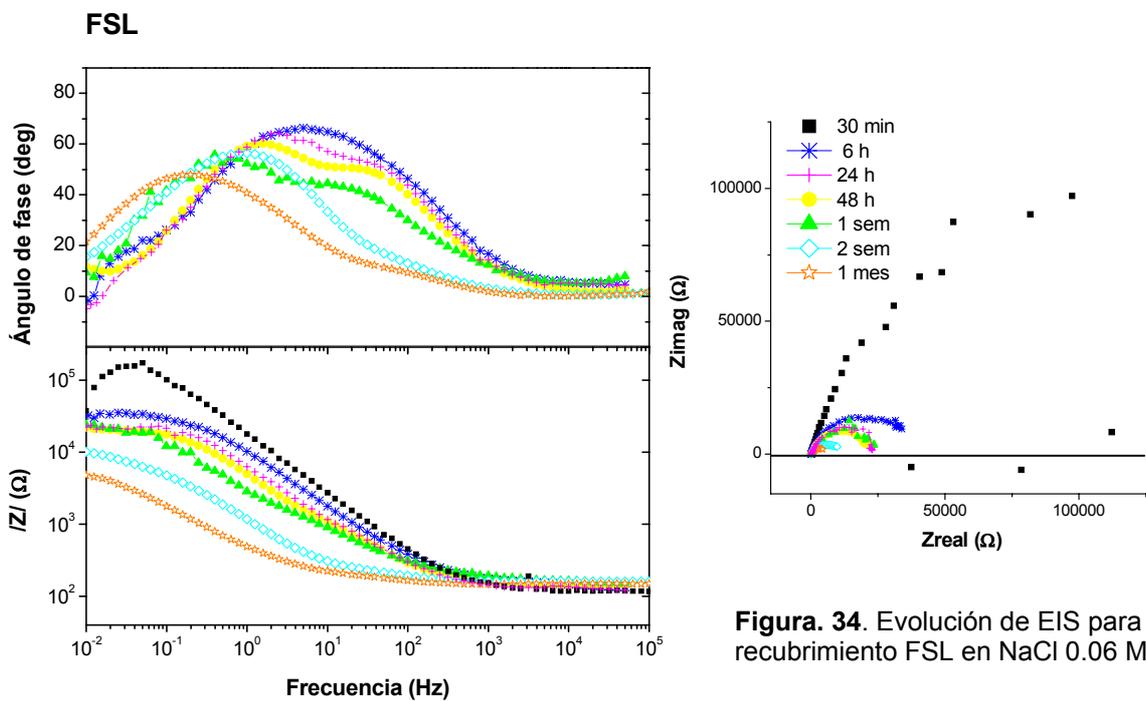


Figura. 34. Evolución de EIS para el recubrimiento FSL en NaCl 0.06 M.

Desde el instante inicial y hasta las 6 horas de inmersión, la respuesta del sistema se ha simulado con una sola constante de tiempo, a través del circuito presentado en la figura 31.

Para tiempos de exposición superiores a 6 horas, se empleó el circuito de dos mallas de la figura 32. La figura 35 muestra el ajuste entre los datos experimentales y simulados a las 6 horas y al mes de inmersión.

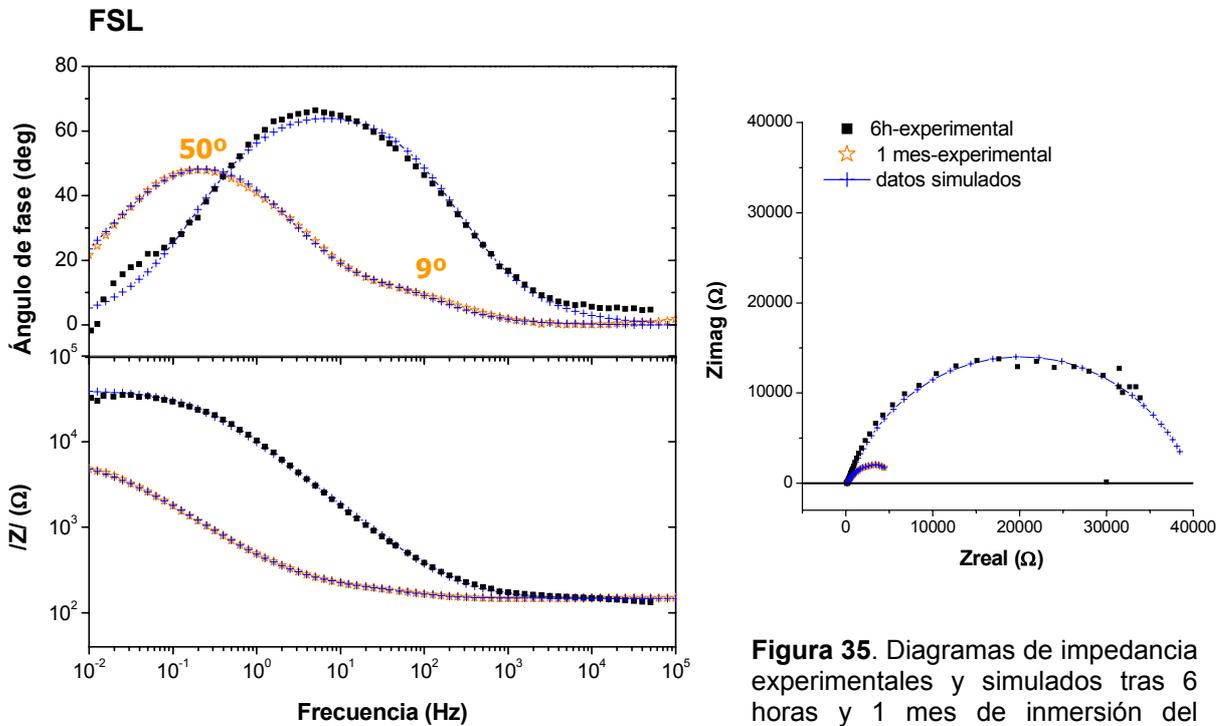


Figura 35. Diagramas de impedancia experimentales y simulados tras 6 horas y 1 mes de inmersión del recubrimiento FSL en NaCl 0.06 M.

Los valores de los componentes del circuito obtenidos mediante dicha simulación se recogen en la tabla VIII.

Tabla VIII. Valores de los parámetros simulados para el recubrimiento FSL en NaCl 0.06 M.

Tiempo	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	$(CPE)_{ox}$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	n	R_{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$(CPE)_{dl}$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	n	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2	E_{oc} (mV)
30 min	120	$1.18 \cdot 10^{-5}$	0.83	$2.74 \cdot 10^5$				$8.69 \cdot 10^{-4}$	-249
6 h	146	$2.18 \cdot 10^{-5}$	0.78	$4.00 \cdot 10^4$				$8.61 \cdot 10^{-4}$	-355
24h	128	$2.67 \cdot 10^{-5}$	0.79	$3.48 \cdot 10^3$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	0.91	$2.39 \cdot 10^4$	$9.40 \cdot 10^{-4}$	-404
48h	141	$3.29 \cdot 10^{-5}$	0.77	$3.63 \cdot 10^3$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	0.88	$1.87 \cdot 10^4$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	-399
72h	132	$3.93 \cdot 10^{-5}$	0.74	$2.99 \cdot 10^3$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	0.87	$1.73 \cdot 10^4$	$9.11 \cdot 10^{-4}$	-425
96 h	125	$4.29 \cdot 10^{-5}$	0.73	$3.37 \cdot 10^3$	$2.17 \cdot 10^{-5}$	0.85	$1.81 \cdot 10^4$	$8.09 \cdot 10^{-4}$	-409
1 sem	140	$6.33 \cdot 10^{-5}$	0.68	$3.21 \cdot 10^3$	$2.74 \cdot 10^{-5}$	0.81	$2.50 \cdot 10^4$	$4.55 \cdot 10^{-4}$	-428
2 sem	162	$6.90 \cdot 10^{-5}$	0.64	$1.01 \cdot 10^2$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	0.73	$1.06 \cdot 10^4$	$2.02 \cdot 10^{-4}$	-523
1mes	165	$1.36 \cdot 10^{-4}$	0.61	$8.35 \cdot 10^1$	$5.93 \cdot 10^{-4}$	0.70	$6.41 \cdot 10^3$	$5.06 \cdot 10^{-4}$	-498

El máximo del ángulo de fase asociado a la película de óxido experimenta cambios importantes con el tiempo de exposición, su anchura disminuye y su altura es cada vez menor, lo que indica que la película es cada vez menos capacitiva. Después de un mes de inmersión, este pico está en torno a 9° y la resistencia a la transferencia de carga a través de la película de óxido (R_{ox}) es muy pequeña, $R_{ox} = 83.5 \Omega \text{ cm}^2$. Si comparamos la evolución que sigue este parámetro en el recubrimiento FSL con el observado para el FSF, comprobamos que los valores de R_{ox} del segundo son considerablemente superiores a los del primero (ver tablas VII y VIII). La elevada cantidad de Fe que posee la matriz FSL va a aumentar la proporción de óxidos y/o hidróxidos de este elemento en la película de productos de corrosión que se establece sobre su superficie. Estos óxidos son menos estables termodinámicamente, bajo las condiciones de operación existentes, por lo que van a ser disueltos con mayor facilidad, de ahí el menor valor de R_{ox} que poseen. El elemento de fase constante asociado a esta película, CPE_{ox} , aumenta hasta $1.36 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, lo que puede explicarse atendiendo a una disminución de su espesor debido a la disolución de la misma por la acción de los cloruros y/o a un cambio en sus características dieléctricas.

Por otra parte, la capacidad de la doble capa de la aleación desnuda (CPE_{dl}) crece desde $1.05 \cdot 10^{-5}$ hasta $5.93 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, este valor tan elevado es típico de electrodos porosos afectados por difusión y cuya área expuesta es muy grande⁵⁴. El aumento de CPE_{dl} y la disminución de R_t son señales de que el ataque está teniendo lugar. En este caso, el área activa puede crecer por la exposición de nuevas áreas, que se encontraban previamente cubiertas de óxido, y por la propia morfología del ataque (corrosión por picadura, corrosión localizada en torno a las fases de naturaleza catódica con respecto a la matriz, etc).

Los resultados de EIS de este recubrimiento revelan que tanto la disolución de la capa de óxido como el ataque en las zonas defectuosas de dicha capa, se produce de forma más rápida en el recubrimiento FSL que en el FSF.

4.2.4.4 Recubrimientos LC

Desde los momentos iniciales y hasta las dos semanas en solución la respuesta del recubrimiento es muy estable, y se caracteriza por una línea recta de pendiente -0.9 en el diagrama de Bode para el módulo de la impedancia, un ángulo de fase en torno a 80° en casi todo el intervalo de frecuencias y un semicírculo inacabado de gran diámetro en el diagrama de

Nyquist (figura 36). La forma de estos gráficos revela un comportamiento muy capacitivo, el cual es observado con frecuencia en materiales que se encuentran en estado pasivo, cubiertos por una película barrera que puede reducir su velocidad de corrosión hasta en varios órdenes de magnitud⁵⁵⁻⁵⁸. Esta respuesta puede simularse mediante el empleo del circuito equivalente mostrado en la figura 31, que consta de una sola constante de tiempo asociada al proceso de transferencia de carga a través de la capa pasiva.

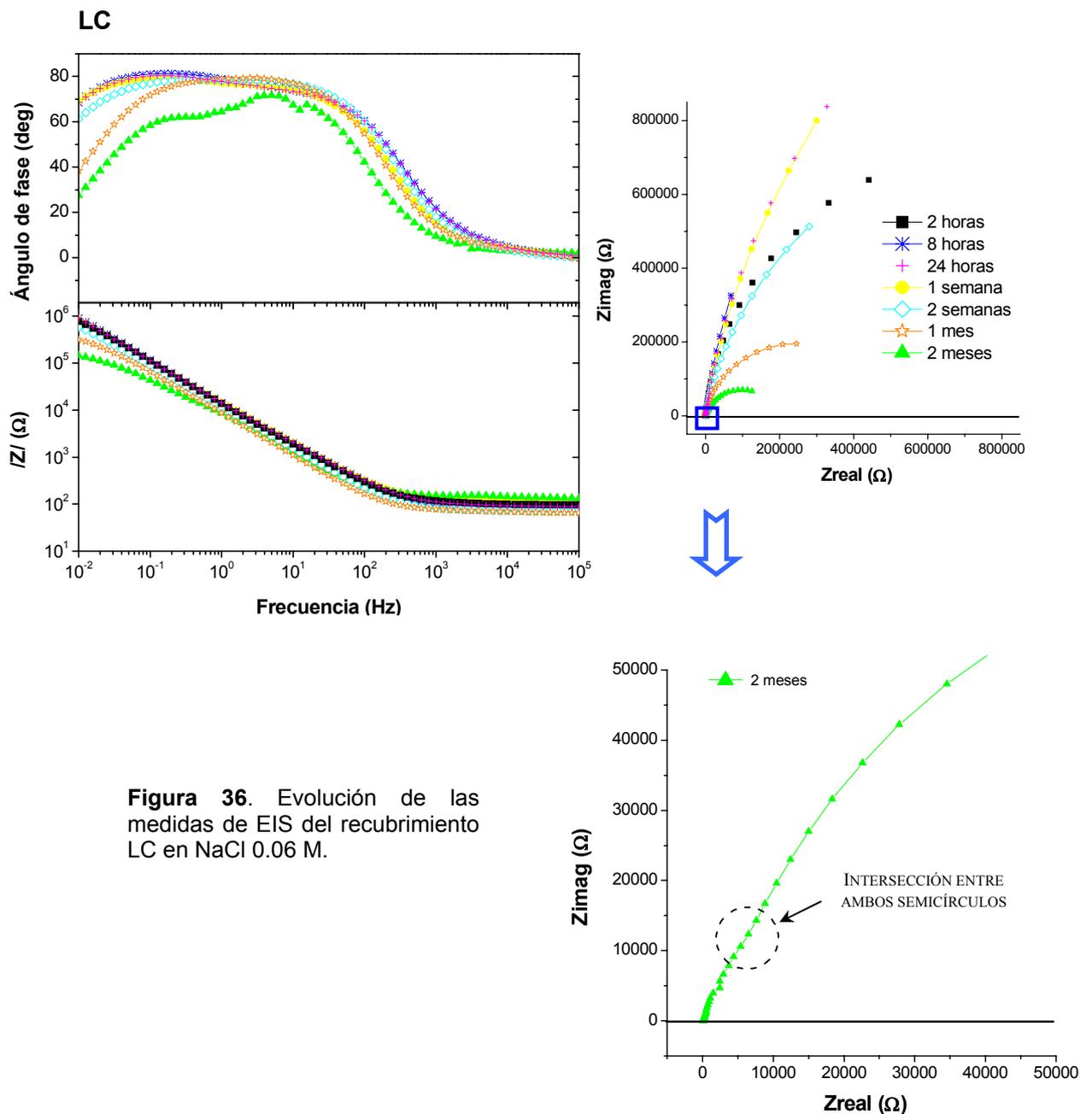


Figura 36. Evolución de las medidas de EIS del recubrimiento LC en NaCl 0.06 M.

Tras un mes de inmersión, la forma del ángulo de fase experimenta algunos cambios en la zona de bajas frecuencias, el máximo se hace más estrecho. No obstante, la respuesta del óxido y la de las zonas donde éste ha sido disuelto sigue estando muy solapada, por lo que el sistema puede aún interpretarse considerando una única constante de tiempo. Los parámetros del circuito obtenidos mediante la simulación se recogen en la tabla IX.

Tabla IX. Valores de los parámetros simulados para el recubrimiento LC en NaCl 0.06 M.

Tiempo	Re ($\Omega \text{ cm}^2$)	(CPE) _{ox} (F cm^{-2})	n	R _{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	(CPE) _{dl} (F cm^{-2})	n	R _t ($\Omega \text{ cm}^2$)	χ^2	E _{oc} (mV)
2 h	105	1.35 10^{-5}	0.88	2.24. 10^6	-	-	-	4.75 10^{-4}	-245
4h	111	1.33 10^{-5}	0.88	2.84. 10^6	-	-	-	6.51 10^{-4}	-246
6h	99	1.31 10^{-5}	0.88	4.90 10^6	-	-	-	5.87 10^{-4}	-174
8 h	91	1.30 10^{-5}	0.88	8.14. 10^6	-	-	-	6.76 10^{-4}	-231
24h	96	1.31 10^{-5}	0.87	8.57. 10^6	-	-	-	5.40 10^{-4}	-257
48 h	104	1.32 10^{-5}	0.87	1.23 10^7	-	-	-	3.14 10^{-4}	-258
96 h	107	1.33 10^{-5}	0.87	1.35 10^7	-	-	-	1.57 10^{-4}	-254
8 d	125	1.34 10^{-5}	0.87	6.78 10^6	-	-	-	1.72 10^{-4}	-280
2 sem	94	1.72 10^{-5}	0.88	1.82 10^6	-	-	-	1.77 10^{-4}	-202
1 mes	92	2.16 10^{-5}	0.88	4.46 10^5	-	-	-	6.78 10^{-4}	-253
2 mes	123	2.08 10^{-5}	0.87	3.09 10^4	1.85 10^{-5}	0.81	1.53 10^5	1.46 10^{-4}	-303

A partir de estos datos, puede deducirse que el grado de cobertura que ofrece la película y/o el espesor de la misma crece con el tiempo de exposición, ya que mientras que el valor de la capacidad (CPE_{ox}) se mantiene prácticamente constante, la R_{ox} va aumentando hasta alcanzar un valor máximo de $1.35 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ a las 96 horas de inmersión. Este elevado valor indica que se ha formado una película altamente protectora. Después de un mes de inmersión, el valor de R_{ox} es todavía del orden de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, aunque ya ha disminuido en casi dos órdenes de magnitud. Los procesos de oxidación y reducción que ocurren dentro de esta película van a determinar su conductividad y también influirán en su estabilidad. Aquellos puntos defectuosos de la película constituirán sitios preferentes para la acción de los iones Cl⁻.

Hasta los dos meses de exposición en el medio, no se distinguen claramente la existencia de dos constantes de tiempo (ver diagrama de Nyquist ampliado), cuya simulación se realiza mediante el circuito de dos mallas mostrado en la figura 32. Las curvas simuladas mediante

ambos circuitos, de 1 y 2 mallas, se ajustan considerablemente bien con los puntos experimentales (figura 37).

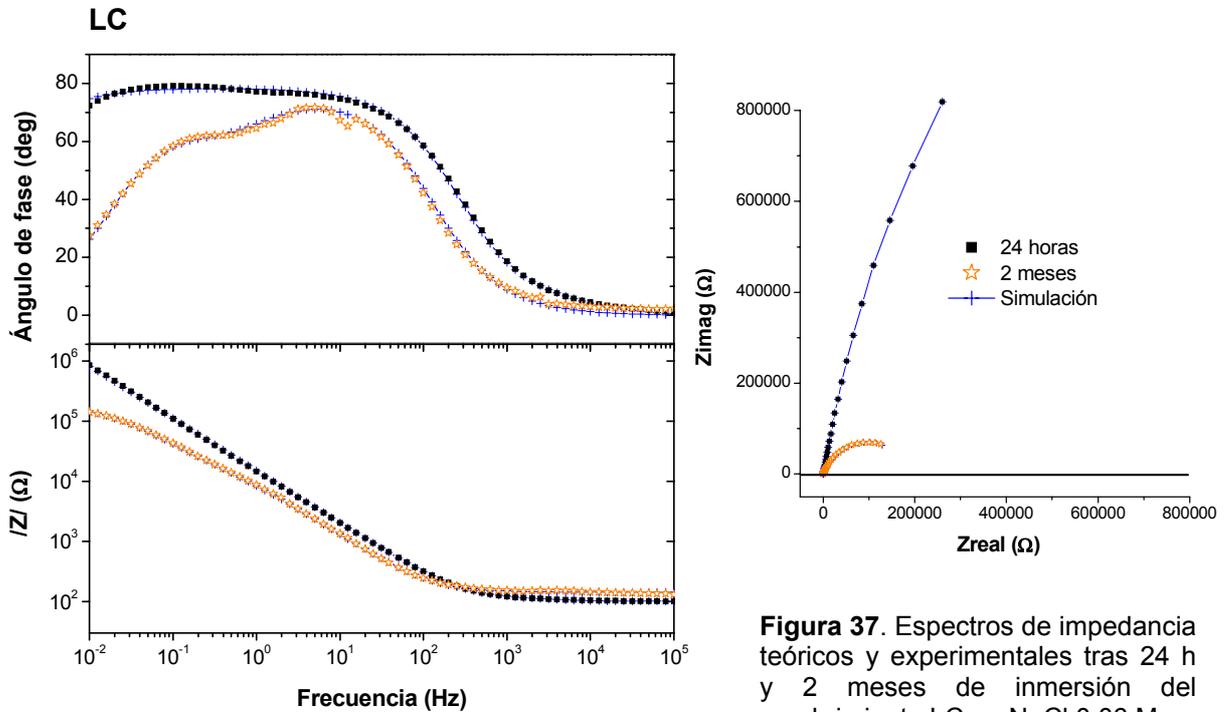


Figura 37. Espectros de impedancia teóricos y experimentales tras 24 h y 2 meses de inmersión del recubrimiento LC en NaCl 0.06 M.

Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica muestran el elevado carácter protector de la película pasiva formada sobre la superficie del recubrimiento LC, notablemente superior al de la que se forma sobre las capas FSF y FSL.

4.2.5 Correlación entre los resultados obtenidos a través de las distintas técnicas electroquímicas empleadas para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos

Mediante las distintas técnicas electroquímicas empleadas, se ha realizado un análisis detallado de los aspectos termodinámicos, cinéticos y de los mecanismos que transcurren en la superficie del electrodo durante el proceso de corrosión de los recubrimientos. Los resultados obtenidos han sido coherentes y complementarios entre sí.

La evolución del potencial a circuito abierto de las capas indicaba que sólo en el caso del LC se genera una película pasiva sobre su superficie. Resultados que concuerdan considerablemente bien con los extraídos del estudio cinético (curvas potenciodinámicas y resistencia de polarización) para la determinación de la velocidad de corrosión de las capas; de donde se deducía que el LC presenta la cinética de corrosión más lenta.

Es importante señalar que el comportamiento frente a la corrosión de las capas está íntimamente relacionado con su microestructura: presencia de defectos; morfología, tamaño y distribución de fases en la matriz metálica; composición; etc. La elevada porosidad del recubrimiento FS permite que el electrolito alcance de forma rápida el sustrato, por lo que su carácter protector es escaso. Los tratamientos de fusión a la llama y fusión láser impiden que la solución penetre hasta el sustrato; sin embargo, ambos recubrimientos FSF y FSL presentan un comportamiento activo, en el que la densidad de corriente de corrosión aumenta linealmente con el potencial aplicado. Sólo en el caso del LC, la forma de la rama anódica revela su carácter pasivo. Para poder entender la diferente respuesta de los recubrimientos es fundamental analizar el mecanismo de corrosión de los mismos, y como éste puede verse afectado por los distintos aspectos microestructurales.

En los tres casos, FSF, FSL y LC, la espectroscopia de impedancia electroquímica revela que la corrosión procede a través del crecimiento de una película de óxidos y/o hidróxidos sobre su superficie. No obstante, el carácter protector de la misma es diferente en cada caso. Esta disparidad obedece a las siguientes características microestructurales:

- La matriz del FSF posee un gran número de interfases carburo/boruro-matriz, macrodefectos superficiales y porosidad remanente. Estas heterogeneidades y defectos provocan la formación de una película discontinua, la cual, aunque confiere elevada protección al material, no constituye una verdadera película pasiva.

- En el caso del FSL, la elevada cantidad de Fe que posee su matriz, va a aumentar la proporción de óxidos y/o hidróxidos de este elemento en la película que crece sobre su superficie. Estos óxidos son menos estables termodinámicamente, bajo las condiciones de operación existentes, por lo que son disueltos con mayor facilidad.
- Con respecto al LC, el mayor contenido en Cr de su matriz y el menor número de interfases intermetálico-matriz que presenta, permitieron la formación de una verdadera película pasiva, más homogénea, compacta y estable que la que se forma sobre los recubrimientos FSF y FSL.

4.2.6 Análisis de la superficie mediante XPS

Para conocer la composición de la película que se forma sobre la superficie de los recubrimientos durante el proceso de corrosión, se llevó a cabo un estudio mediante espectroscopía fotoelectrónica (XPS) después de 2 semanas de inmersión de las muestras en NaCl 0.06 M. En todas las medidas, la energía de enlace ha sido calibrada con respecto al pico del C1s, que en este caso procede del carbono contaminante atmosférico y está localizado a una energía de enlace (B.E.) de 285.0 eV. Inicialmente, se recoge el espectro general de XPS de cada muestra en estado original (sin bombardeo iónico), para poder identificar los elementos presentes en la superficie. Posteriormente, mediante la aplicación de diferentes tiempos de bombardeo con Ar⁺, 1, 4, 10 y 20 minutos, se pretenden evaluar los cambios en la composición de la película de productos de corrosión a través de su espesor. Tras un determinado tiempo de sputtering, esta película puede ser eliminada de forma total o parcial, lo que conduce al incremento de la intensidad de los picos de los componentes metálicos de los recubrimientos. Puesto que todas las medidas se realizaron en las mismas condiciones, la altura de los picos es representativa de la concentración de cada elemento en la superficie, a mayor altura mayor concentración.

En la figura 38 se recogen los espectros generales de las capas en estado original (figura 38a) y tras 20 minutos de sputtering (figura 38b). Aparentemente, los picos existentes en las tres muestras son muy similares. Las diferencias más importantes las presenta el espectro del recubrimiento FSL, en el cual se identifican algunos picos correspondientes al Fe que no aparecen en las otras capas. Lo cual es lógico, ya que la matriz metálica de este recubrimiento posee un mayor contenido en Fe. Además, la intensidad de los picos del Ni en este espectro es más baja. Después del bombardeo iónico, parte del carbono debido a la contaminación

superficial desaparece. Asimismo, se reduce la intensidad de los picos del O, si bien en el caso del Ni y el Fe los picos son más intensos, y se distinguen, aunque con dificultad, los picos asociados al Cr en los recubrimientos LC y FSF.

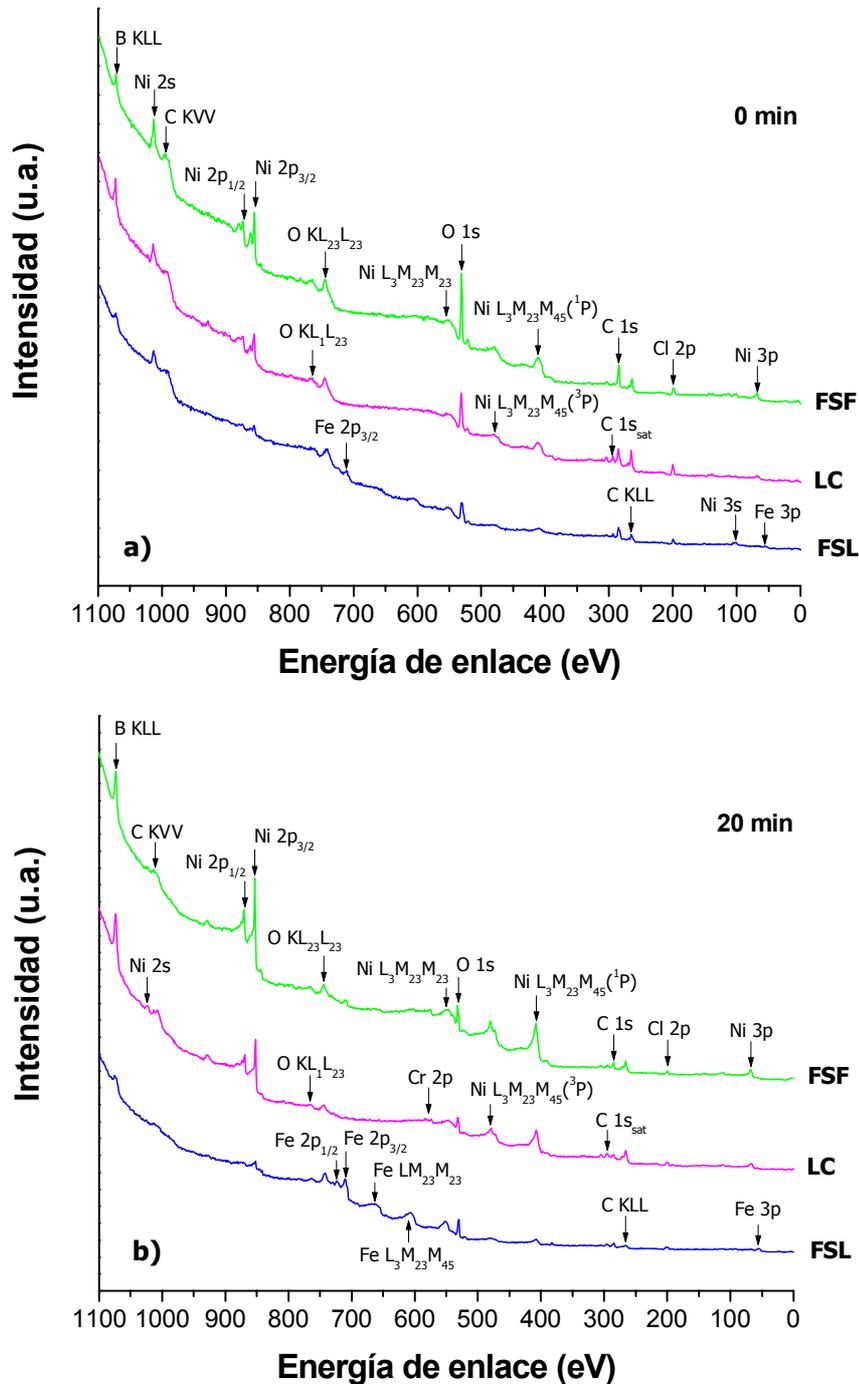


Figura 38. Espectros generales de XPS de los recubrimientos FSF, FSL y LC: a) en estado original y b) después de un tiempo de sputtering de 20 min.

Para analizar con mayor profundidad el estado de oxidación de cada uno de los elementos que participan en la película formada, así como su contribución a la misma, se realizaron los espectros de alta resolución de cada elemento. La figura 39 muestra la ventana de alta resolución del Ni 2p para los tres recubrimientos y su evolución con el tiempo de sputtering (0, 4 y 20 minutos - t_0 , t_4 y t_{20} -).

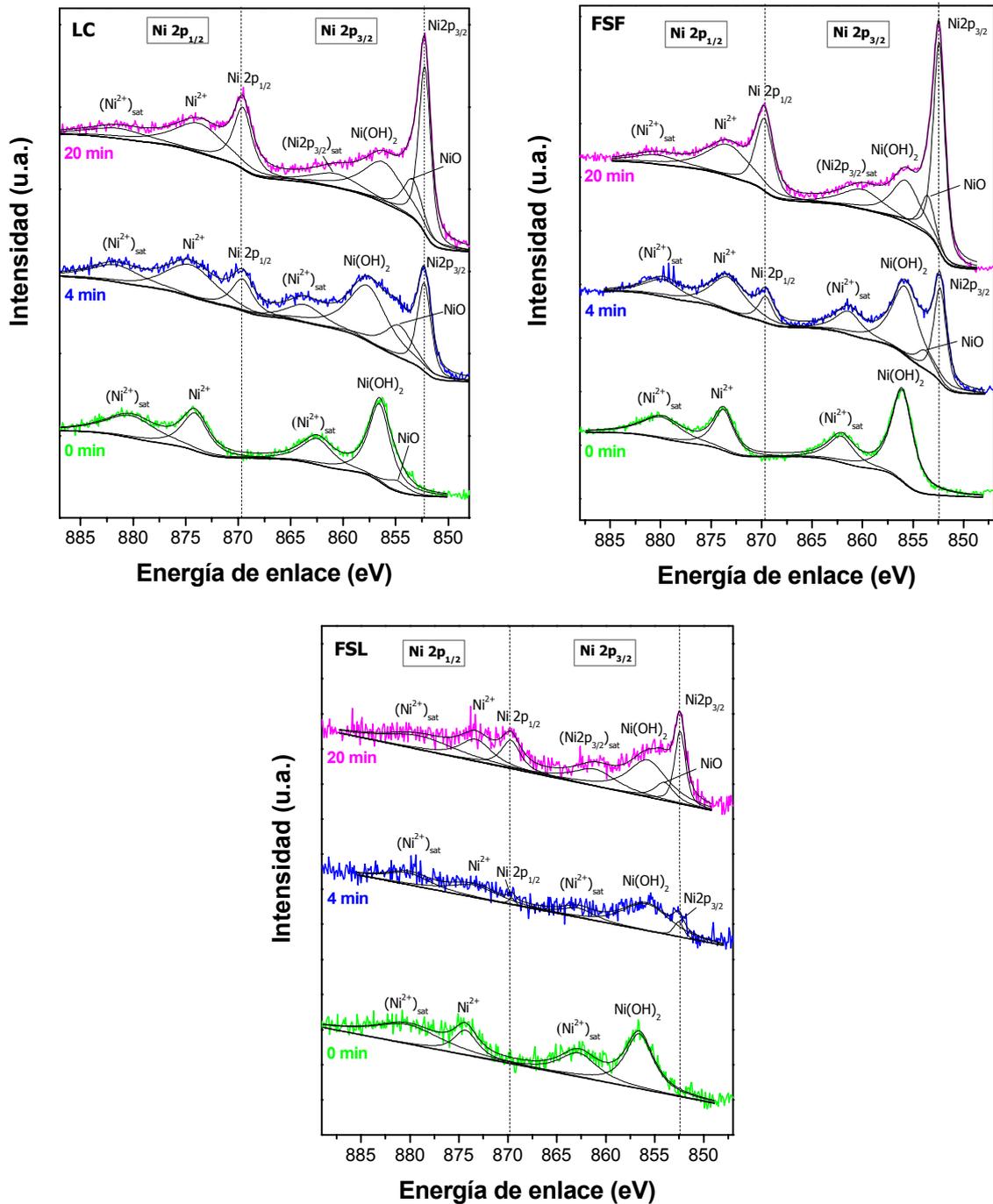


Figura 39. Deconvolución de los espectros del Ni 2p de los tres recubrimientos, tras 0, 4 y 20 min de bombardeo iónico.

A primera vista, los espectros de las capas LC y FSF presentan más semejanza entre sí que con el del FSL. La deconvolución de los picos del Ni 2p_{3/2} y del Ni 2p_{1/2} revela la existencia de varios componentes y de sus satélites asociados. Con respecto a los picos correspondientes al estado Ni 2p_{3/2}, las energías de enlace situadas en torno a 852.3, 854.2 y 856.4 eV se atribuyen al Ni metálico, al Ni²⁺ en el óxido -NiO- y al Ni²⁺ en el hidróxido -Ni(OH)₂-, respectivamente ^{33, 59, 60}. Los picos localizados a mayores energías de enlace, alrededor de 862.7 eV (para t₀ y t₄) y de 860 eV (para t₂₀), son debidos a la presencia de las estructuras satélite del Ni(OH)₂ y del Ni_{met}, respectivamente ⁶¹.

El análisis de los picos asociados al Ni 2p_{1/2}, indica la existencia de Ni_{met} (≈869.5 eV), Ni²⁺ (≈874 eV) y (Ni²⁺)_{sat} (≈880 eV), lo que está de acuerdo con lo observado por otros investigadores ⁶². Para las tres capas, la intensidad relativa de los picos del Ni 2p indica que la proporción de Ni(OH)₂ es predominante frente al NiO para todos los tiempos de sputtering.

Por otra parte, la región del espectro del Cr 2p se presenta en la figura 40. Sólo se detectaron picos correspondientes a este elemento en los recubrimientos FSF y LC. Lo que indica que el Cr no participa en la película de óxidos e hidróxidos generada sobre la superficie del FSL, posiblemente debido al menor contenido en Cr de su matriz metálica.

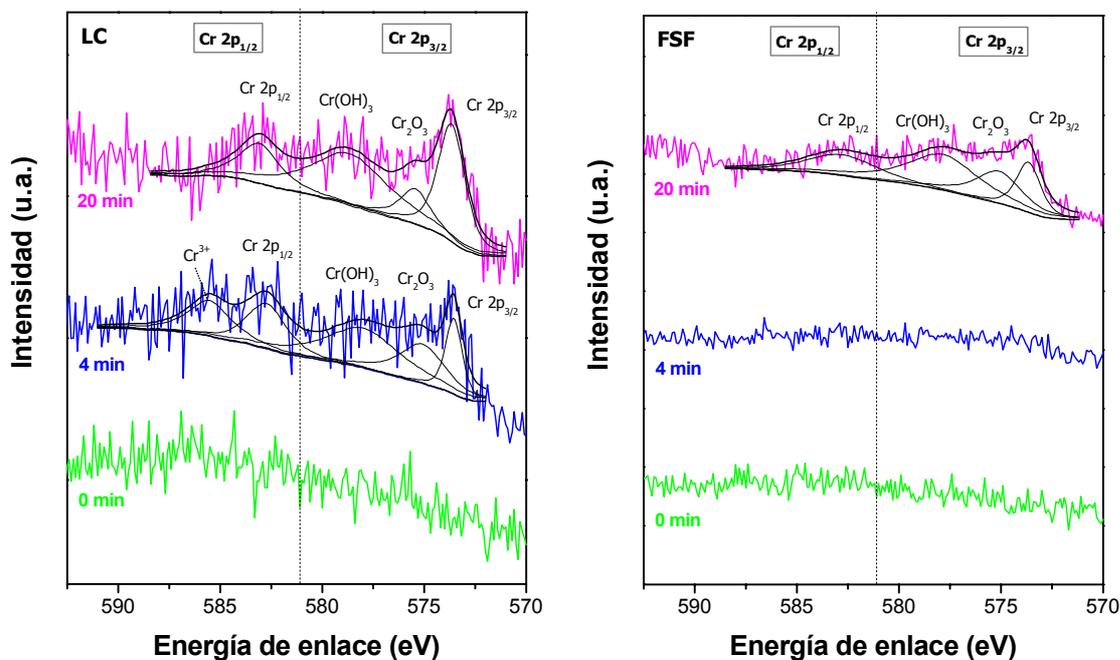


Figura 40. Deconvolución de los espectros del Cr 2p de los recubrimientos LC y FSF para distintos tiempos de bombardeo iónico.

En el caso del LC y FSF, los compuestos de Cr no aparecen hasta después de 4 min y 10 min de bombardeo iónico, respectivamente. Los picos del estado Cr $2p_{3/2}$ pueden descomponerse en tres especies localizadas a energías de enlace en torno a 573.5 eV, para el Cr_{met} ⁶³, 575.7 eV, para el Cr^{3+} en el óxido Cr_2O_3 ^{60,64} y 578 eV, para el Cr^{3+} en el hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ^{60,65}. La deconvolución de los picos asociados al Cr $2p_{1/2}$ también indica la existencia de Cr_{met} (~582.7 eV) y Cr^{3+} (~585.5 eV) ⁶⁶, en este último pico estarían solapadas ambas especies: óxido e hidróxido. A partir del área relativa de los picos se deduce que la formación del hidróxido es superior a la del óxido.

Con respecto a las especies del Fe, éstas sólo están presentes en la película que se establece sobre la superficie del recubrimiento FSL, lo que es debido al elevado contenido en Fe que posee la matriz del mismo ($\approx 30\%$ en masa). El espectro del Fe 2p se ajusta a dos dobletes con una estructura de satélites asociados (figura 41).

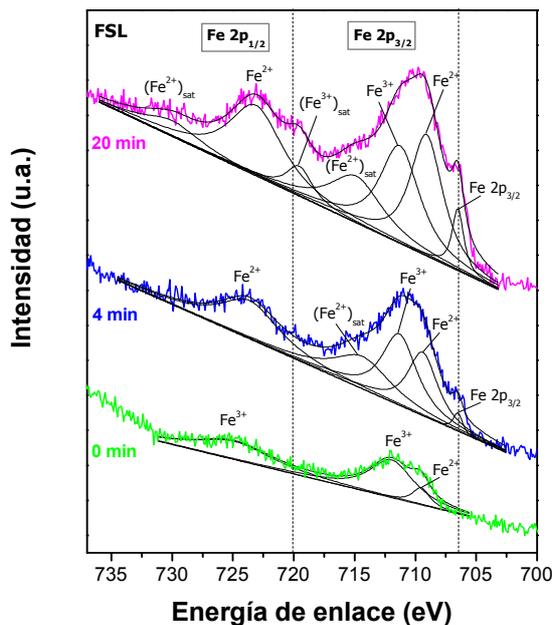


Figura 41. Ventana del Fe 2p para el recubrimiento FSL, tras 0, 4 y 20 minutos de bombardeo iónico.

La forma y posición del pico Fe $2p_{3/2}$ es característica de los estados de valencia Fe^{2+} y Fe^{3+} . El pico ubicado a 709.4 eV es atribuible a compuestos del Fe^{2+} tales como el Fe_3O_4 ⁶⁷, mientras que el localizado a 711.3 eV puede asignarse a óxidos de Fe^{3+} como el Fe_2O_3 . A medida que se bombardea la superficie, comienza a aparecer el pico correspondiente al Fe metálico, a 706.5 eV. A mayores energías de enlace, 715 y 719.8 eV, se sitúan los satélites asociados al Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. En estado Fe $2p_{1/2}$, no se puede observar un desdoblamiento de picos.

No obstante, se aprecia un cambio de posición del pico Fe 2p_{1/2} con el tiempo de sputtering, desde 724 eV (t₀), ligado a formas de Fe³⁺, pasa a 723.5 eV (t₄), para especies de Fe²⁺. Lo que indicaría un aumento de la proporción de Fe₃O₄ con respecto a la de Fe₂O₃ al acercarnos a la matriz metálica del recubrimiento.

En la tabla X se recoge la evolución con el tiempo de sputtering de la contribución de las respectivas especies del Ni, Cr e Fe, atendiendo a la intensidad relativa de los picos del estado Ni 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} e Fe 2p_{3/2}, respectivamente.

Tabla X. Evolución de las respectivas contribuciones del Ni, Cr e Fe en función del tiempo de erosión.

Recubrimiento		LC	FSF	FSL	Especie del Ni	LC	FSF	FSL	Especie del Cr	Especie del Fe	
		Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}		Cr 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}	Fe 2p _{3/2}			
t ₀	Energía (eV)	---	---	---	Ni	---	---	---	Cr	---	Fe
	Contribución (%)	---	---	---		---	---	---			
	Energía (eV)	854.8	---	---	NiO	---	---	---	Cr ₂ O ₃	709.5	Fe ₃ O ₄
t ₄	Contribución (%)	12.1	---	---		---	---	---		14.6	
	Energía (eV)	856.5	856.1	856.6	Ni(OH) ₂	---	---	---	Cr(OH) ₃	711.5	Fe ₂ O ₃
	Contribución (%)	87.9	100	100		---	---	---		85.4	
t ₄	Energía (eV)	852.3	852.3	852.6	Ni	573.6	---	---	Cr	706.5	Fe
	Contribución (%)	26.1	32.8	10.3		25.6	---	---		3.3	
	Energía (eV)	854.7	854.0	---	NiO	575.7	---	---	Cr ₂ O ₃	709.4	Fe ₃ O ₄
t ₂₀	Contribución (%)	24.0	10.0	---		33.9	---	---		42.2	
	Energía (eV)	857.0	855.8	855.9	Ni(OH) ₂	578.3	---	---	Cr(OH) ₃	711.3	Fe ₂ O ₃
	Contribución (%)	49.9	57.34	89.7		40.5	---	---		54.5	
t ₂₀	Energía (eV)	852.2	852.4	852.4	Ni	573.7	573.6	---	Cr	706.5	Fe
	Contribución (%)	42.3	55.9	28.1		32.7	24.6	---		8.7	
	Energía (eV)	853.6	853.7	854.1	NiO	575.5	575.3	---	Cr ₂ O ₃	709.1	Fe ₃ O ₄
t ₂₀	Contribución (%)	18.0	13.7	14.1		13.6	26.3	---		43.9	
	Energía (eV)	856.2	855.7	855.7	Ni(OH) ₂	578.6	577.8	---	Cr(OH) ₃	711.1	Fe ₂ O ₃
	Contribución (%)	39.7	30.4	57.8		53.7	49.1	---		47.4	

Antes de bombardear con iones Ar⁺, la película formada sobre la superficie de los recubrimientos LC y FSF está constituida básicamente por Ni(OH)₂. Después de 4 minutos de bombardeo, el pico correspondiente al Ni(OH)₂ es aún predominante. Esto mismo se observó tras 10 minutos, por lo que no se han incluido los espectros correspondientes a t₁₀ en la figura 39. Conforme se elimina la parte del hidróxido más superficial, la componente del óxido aumenta ligeramente, aumentando así la proporción NiO/Ni(OH)₂. Asimismo, se obtiene mayor información del níquel en su estado metálico, ya que es el principal constituyente de la matriz de la aleación. La contribución del Ni_{met} en los tres recubrimientos tras t₂₀, es de 42.3 % (LC), 55.9% (FSF) y 28.1% (FSL). Las capas LC y FSF presentan porcentajes próximos, lo

que sugiere que las películas formadas sobre las mismas poseen espesores más cercanos. En el caso del FSL, además del Ni_{met} hay que tener en cuenta la participación del Fe_{met} , la cual tras los 20 minutos de bombardeo sólo representa el 8.7% de la intensidad relativa de los picos del estado $\text{Fe } 2p_{3/2}$. Esto significa que la película formada sobre la superficie del FSL es más gruesa que la generada sobre el LC y el FSF.

Con respecto a la contribución de las especies del Cr, se ha observado que éstas están presentes en la parte más interna de la película establecida sobre el LC y el FSL. No obstante, y como se deduce de la intensidad de los picos del Cr del espectro general de las muestras (ver figura 38), la participación de las mismas es muy pequeña en comparación con las del Ni. La proporción del hidróxido ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) es superior a la del óxido (Cr_2O_3) en todo momento. A partir del espectro general también se concluye que en el caso del recubrimiento FSL los picos del Fe poseen una intensidad superior a los del Ni, lo indica que en este caso la película estará formada principalmente por compuestos del primero.

El espectro del O 1s concuerda considerablemente bien con el análisis de las regiones del Ni 2p, Cr 2p e Fe 2p llevado a cabo (figura 42). El pico del oxígeno de las capas LC y FSF está constituido por dos contribuciones centradas en B.E. de aproximadamente 529.7 y 531.3 eV. La primera, localizada en las energías más bajas, es característica del O^{2-} en los óxidos NiO y Cr_2O_3 ; mientras que el pico de mayor energía es generalmente atribuido a iones OH^- del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ⁵⁹. En el caso del recubrimiento FSL, las señales procedentes de los iones O^{2-} y OH^- están ligadas a óxidos e hidróxidos de Fe y Ni. Además, a diferencia de los anteriores, este espectro revela la existencia de una tercera especie del oxígeno, situada a una energía de enlace de 532.8 eV, y que se atribuye a moléculas de H_2O ⁶³. El agua residual adsorbida, probablemente procede del electrolito de trabajo, y constituye una proporción importante de la parte más externa de la película. Al progresar el sputtering, el pico debido al oxígeno en el H_2O va disminuyendo.

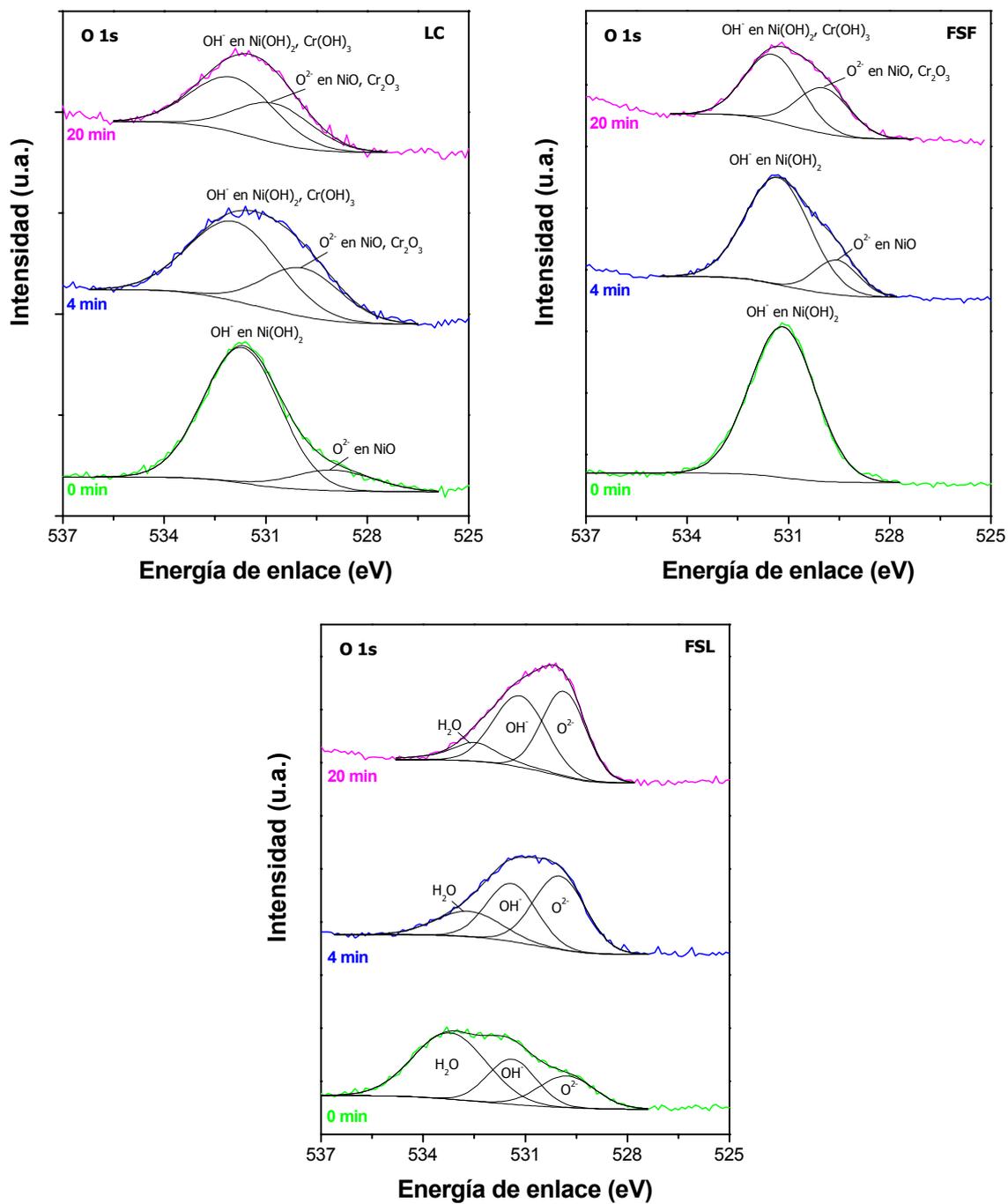


Figura 42. Ventana del O 1s para las tres capas, tras 0, 4 y 20 minutos de bombardeo iónico.

En base a los resultados de XPS, podría asumirse un modelo aproximado de crecimiento de la película de óxidos e hidróxidos que se forma sobre la superficie de los distintos recubrimientos (figura 43).

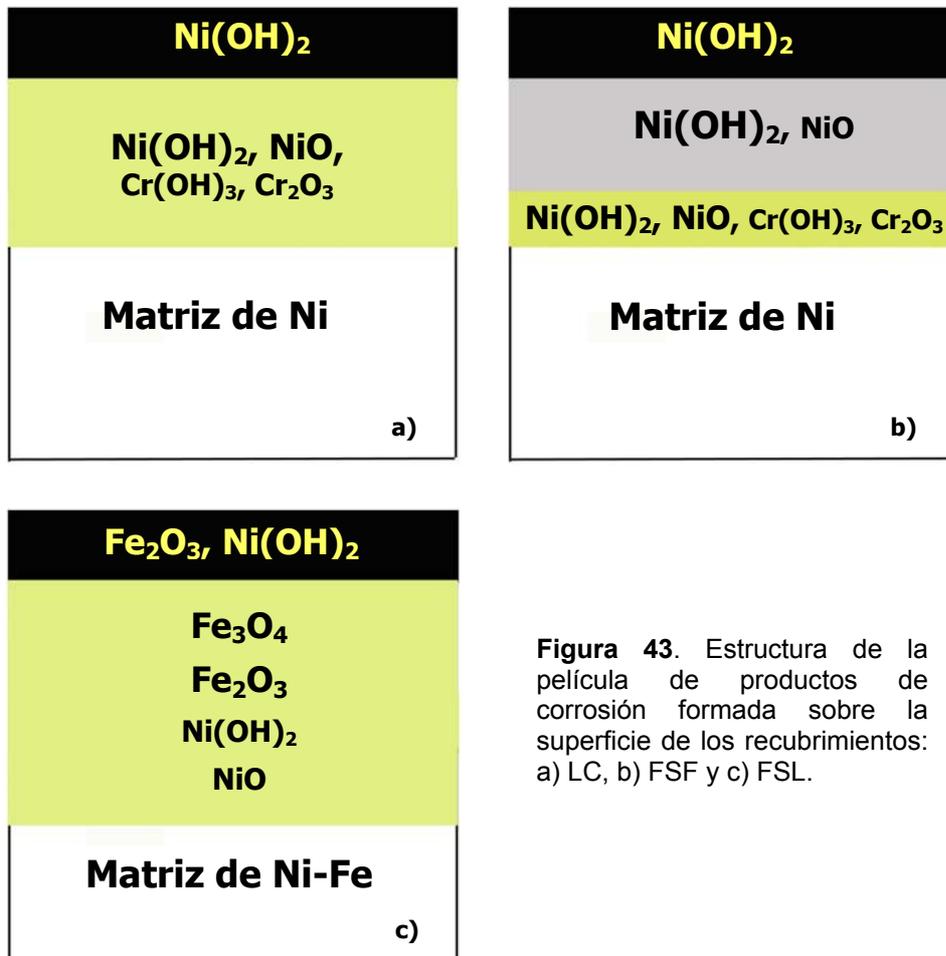


Figura 43. Estructura de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie de los recubrimientos: a) LC, b) FSF y c) FSL.

Para la capa depositada mediante plaquedo láser, ésta contiene una parte más externa compuesta casi exclusivamente de Ni(OH)_2 , y una zona más interna, en contacto con la aleación, que sería una mezcla de óxidos e hidróxidos del mismo elemento, junto con una menor proporción de óxidos e hidróxidos de Cr (figura 43a). En el recubrimiento FSF, la película también está constituida por una franja externa de Ni(OH)_2 , una región intermedia en la que coexiste el hidróxido con una pequeña cantidad del óxido (NiO), y una región más interna, y de menor espesor que la que se establece sobre el LC, que también contiene óxidos e hidróxidos de Cr (figura 43b). En cuanto al recubrimiento FSL, las especies del Fe entran en competencia con el Ni por los iones O^{2-} , lo que da lugar a una estructura de sándwich como la

que se observa en la figura 43c. Se aprecia una parte más externa que consta principalmente de Fe_2O_3 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, y una zona más interna en la que aparecen otras especies del Fe, fundamentalmente, y de Ni. Puede afirmarse que el espesor de esta película es mayor que el de las anteriores.

Los resultados obtenidos del estudio de XPS son consistentes con las conclusiones extraídas a partir de los ensayos electroquímicos y de la caracterización microestructural de las capas. Tal y como se observó, la película pasiva que se forma sobre la superficie del recubrimiento LC confiere un elevado carácter protector que se debería, principalmente, a dos factores microestructurales:

- El menor número de interfases intermetálico-matriz que presenta el LC favorece la formación de una película más uniforme y con menos puntos susceptibles, en los que puede comenzar a disolverse la misma.
- El mayor contenido en Cr de la matriz LC va a aumentar su potencial de picadura. La proporción de óxidos e hidróxidos de este elemento en la película de productos de corrosión va a ser mayor. Aumentado, por tanto, la resistencia de la misma. Este hecho ha sido confirmado mediante el análisis de XPS.

Por otra parte, también se confirma que la película generada sobre el FSF contiene una pequeña cantidad de óxidos e hidróxidos de Cr, aunque su proporción es inferior a la existente en el LC. Esta menor proporción, unida al elevado número de interfases matriz/precipitado explican el menor carácter protector de la película constituida sobre su superficie.

De igual forma, se verifica que los productos de corrosión del recubrimiento FSL están formados fundamentalmente por óxidos de Fe, lo que justifica su inferior resistencia frente a la corrosión.

4.3

Comportamiento frente al desgaste

4.3.1 Desgaste por deslizamiento no lubricado

4.3.1.1 Influencia de la carga aplicada

La carga o la presión de contacto es uno de los parámetros más obvios y fácilmente medibles que pueden afectar al desgaste. La magnitud de este parámetro es importante, ya que afecta tanto al área de contacto como a la profundidad bajo la superficie a la que se produce el máximo esfuerzo cortante o de cizalla, así como al estado de deformación plástica o elástica. A partir de la teoría Hertziana para el contacto entre un plano y una esfera ⁶⁸, se calculó la presión y el área de contacto entre el recubrimiento y la esfera (corindón, $\phi= 3\text{mm}$) para cargas comprendidas entre 1 y 10 N (figura 44); asumiéndose que las deformaciones producidas son elásticas. Además, para simplificar, también se ha supuesto que los recubrimientos son 100% densos, que no poseen óxidos ni porosidad, y que los valores del módulo de Young -E- y del coeficiente de Poisson - μ - son idénticos para las tres capas ($E_{\text{rec}}= 207 \text{ GPa}$, $E_{\text{esfera}}= 370$, $\mu_{\text{rec}}=0.26$, $\mu_{\text{esfera}}=0.30$) ⁶⁹.

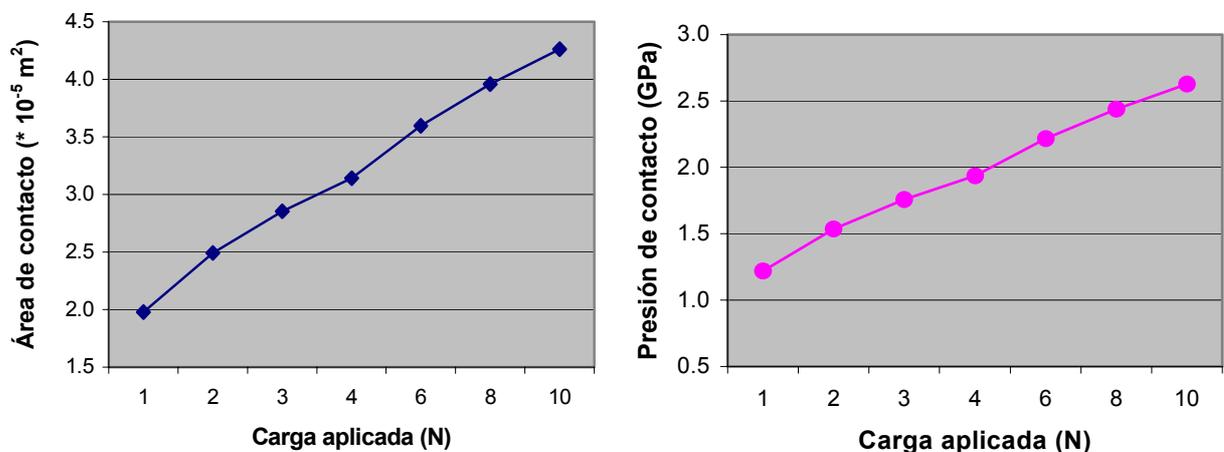


Figura 44. a) Área y b) presión de contacto estimadas para los recubrimientos NiCrBSi y la esfera de corindón en un sistema bola sobre disco.

Como los recubrimientos tienen espesores superiores a los 1.5 mm, se ha considerado que, para las presiones de contacto empleadas, el sustrato no tiene efecto en el módulo elástico del recubrimiento, y que el sistema recubrimiento-sustrato se comporta como un material homogéneo.

La figura 45 muestra la variación del coeficiente de fricción (COF) del plaqueo láser en función de la distancia deslizada para cargas comprendidas entre 1 y 10 N. El resto de variables del ensayo, tales como la velocidad lineal de deslizamiento (0.1 m/s), la frecuencia de contacto del disco con la bola (5 Hz), la distancia total deslizada (1000 m) y el ambiente (aire con humedad relativa <40%), se han mantenido constantes. Para todas las cargas de ensayo, el periodo de rodaje se caracteriza por un incremento rápido de la fricción, que es seguido por una etapa de estado estacionario. El rápido aumento puede explicarse atendiendo al intenso contacto adhesivo que existe inicialmente entre la esfera y la capa de contaminación existente sobre la superficie del material o el material mismo. Después de esta etapa, no se observa ninguna transición, lo que indica que las partículas que se están generando en el proceso de desgaste no ejercen ningún efecto lubricante en el contacto.

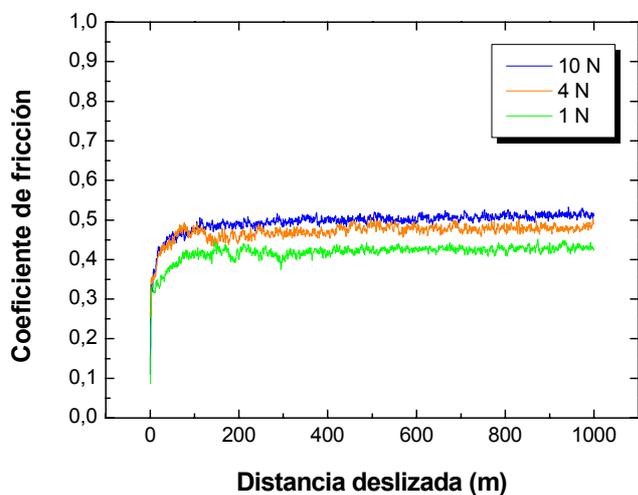


Figura 45. Efecto de la carga en la variación del COF con la distancia deslizada para el recubrimiento LC.

No existe una tendencia evidente de la evolución del COF con la carga, ni para el recubrimiento LC ni en el caso del FSF y el FSL (figura 46). El valor medio del COF representado en la figura 46 se ha calculado mediante la suma y el promedio de todos los valores de fricción que siguen a la etapa inicial de rodaje.

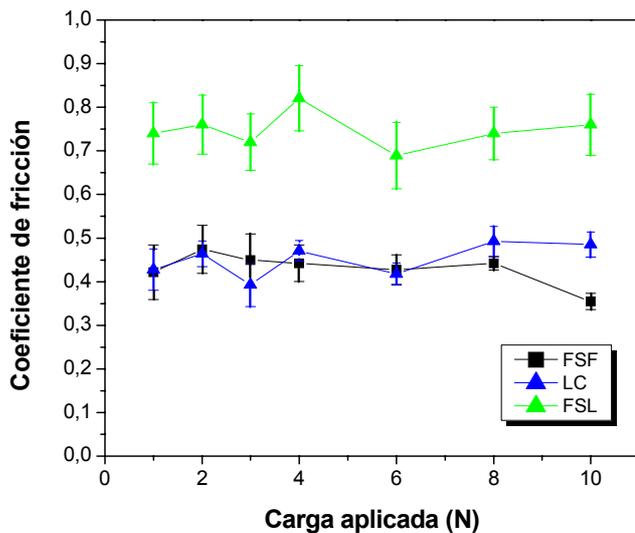


Figura 46. Evolución del COF con la carga aplicada en cada una de las capas.

Las dos etapas de desgaste (periodo de rodaje y estado estacionario) que muestran los ensayos llevados a cabo sobre la capa FSF, presentan una evolución prácticamente idéntica a la que se presenta en la figura 45. Ambos recubrimientos, exhiben valores del coeficiente de fricción muy próximos. Con respecto al FSL, la evolución del COF también es similar a la de los anteriores, no obstante, los valores registrados son más elevados y las fluctuaciones del COF también son mayores. Este superior valor del COF podría deberse a que durante el deslizamiento, las duras protuberancias del contracuerpo de alúmina se embeben más profundamente en la matriz más blanda del recubrimiento FSL, incrementando la adhesión entre ambos componentes.

En base al estudio de las curvas del coeficiente de fricción, se deduce que en todos los ensayos el periodo de rodaje posee una duración inferior al 5% de la distancia total deslizada. Al tratarse de un periodo de rodaje breve, no se ha tenido en cuenta su efecto en la determinación de la tasa de desgaste. Es decir, se ha supuesto una velocidad de desgaste uniforme en todo el ensayo.

Los valores medios del coeficiente o tasa de desgaste dimensional (k) de los recubrimientos en función de la carga aplicada se recogen en la figura 47.

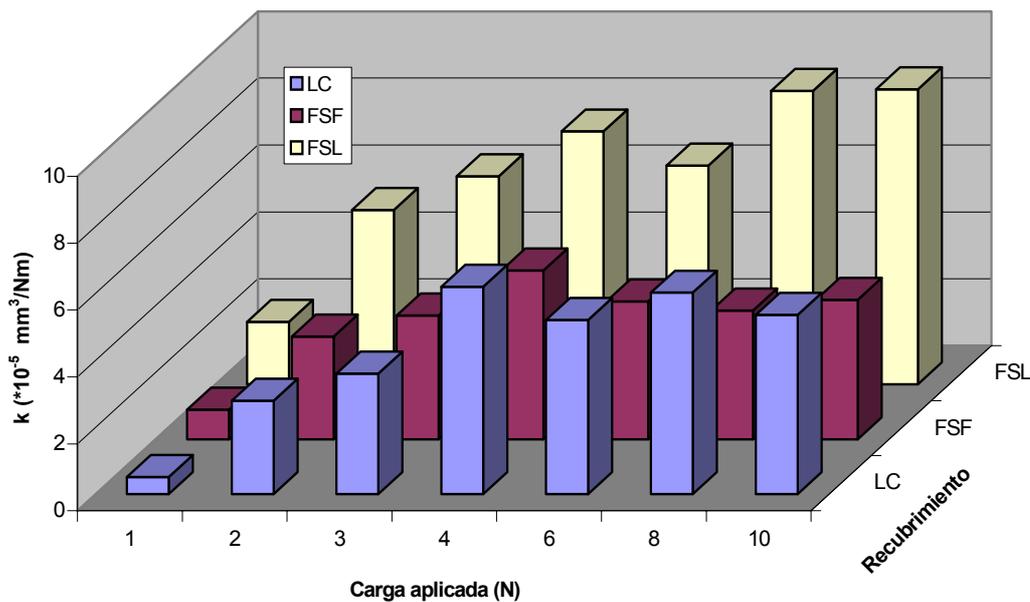


Figura 47. Variación del coeficiente de desgaste de los recubrimientos con la carga aplicada, para $v=0.1$ m/s y $f=5$ Hz.

Como ocurre en la mayoría de los materiales, la tasa de desgaste aumenta con la carga normal aplicada. Concretamente, se observa un incremento gradual de la misma hasta una carga de 4 N, a partir de la cual el coeficiente de desgaste se mantiene aproximadamente estable. Esta variación es semejante en el caso del FSF y el LC, probablemente debido a la similar dureza superficial que poseen ambos recubrimientos. Para la carga más baja, su coeficiente de desgaste se sitúa en torno a $1 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm, aumentando el mismo alrededor de medio orden de magnitud a cargas más elevadas (≥ 4 N). Las diferencias microestructurales observadas entre ambos recubrimientos parecen no ejercer una influencia significativa en el desgaste de los mismos, para las condiciones específicas ensayadas. Con respecto a la capa de dureza inferior, FSL, el incremento es algo superior al anterior, el valor de k pasa de ser $1.9 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm, a un 1 N, a ser $8.8 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm, a los 10 N.

Estos resultados sugieren que se podría estar produciendo un cambio en el modo de desgaste con el incremento de la carga aplicada, el cual debería verse reflejado en las características morfológicas que presentan las huellas de desgaste. Para tratar de identificar este posible cambio de mecanismo, se llevó a cabo un estudio de las superficies desgastadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se ha observado que para cargas < 4 N el surco de desgaste está cubierto por una película discontinua, la cual ya no es visible a cargas ≥ 4 N (figura 48).

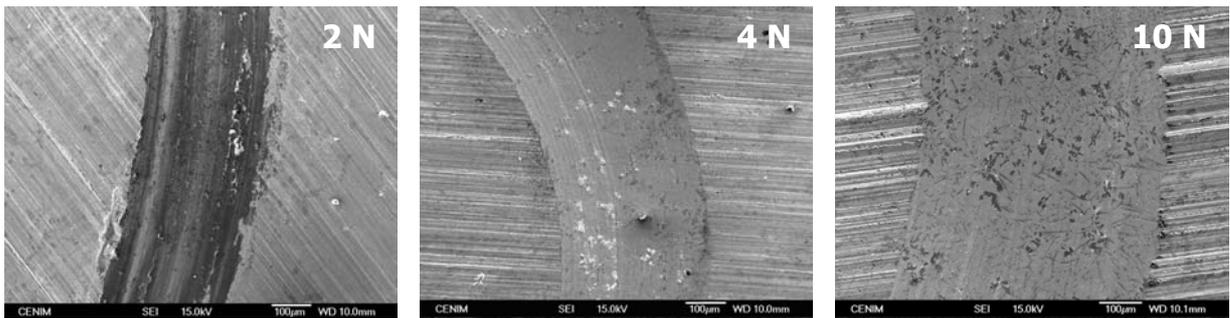


Figura 48. Aspecto del surco de desgaste generado sobre la capa LC a distintas cargas de ensayo.

Este comportamiento se repite en los tres recubrimientos. La observación más detallada de las huellas de desgaste muestra que la película generada exhibe una apariencia semejante en todos los casos (figura 49).

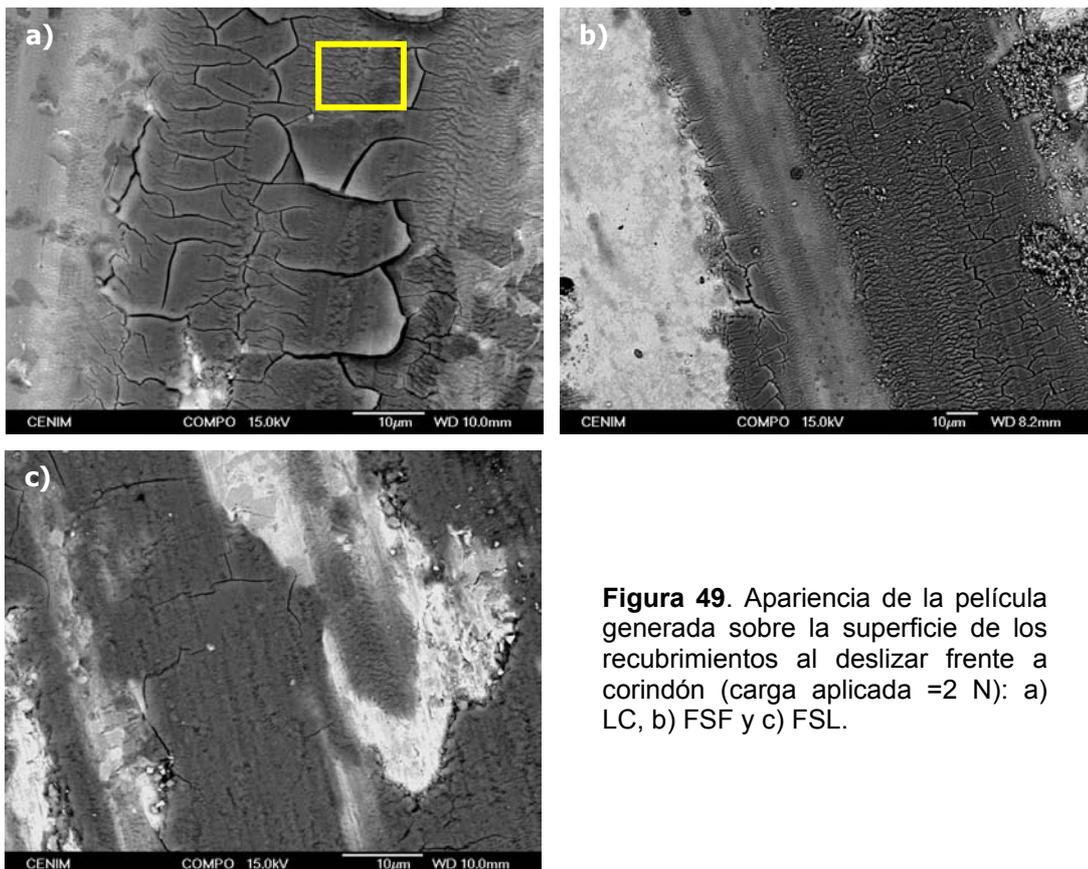


Figura 49. Apariencia de la película generada sobre la superficie de los recubrimientos al deslizar frente a corindón (carga aplicada =2 N): a) LC, b) FSF y c) FSL.

El análisis mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDS) de dicha película revela la presencia de O en la misma (figura 50), lo que indicaría que se está produciendo un desgaste principalmente oxidativo. Este proceso de oxidación superficial es probablemente debido a una

interacción termo-química-mecánica entre las asperezas del par deslizante ^{70,71}. Dado que la afinidad química entre la esfera de alúmina y el recubrimiento base Ni es muy baja, la interacción entre ambos componentes va a ser fundamentalmente debida a efectos termo-mecánicos.

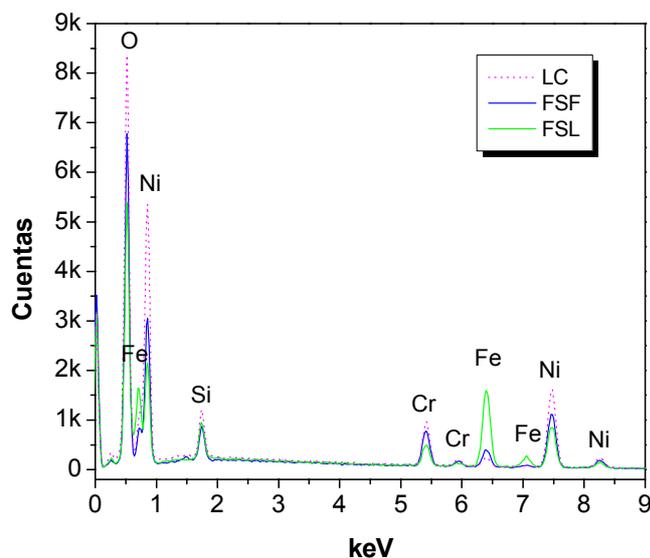


Figura 50. Análisis de EDS de la película de óxido generada sobre las superficies desgastadas.

Los óxidos formados sobre el recubrimiento FSL poseen una cantidad de Fe superior a la de los óxidos establecidos sobre el LC y el FSF, debido al mayor contenido de este elemento que presenta la matriz FSL. La relación atómica (Ni,Cr,Fe,Si)/O es 40:60, lo que sugiere que se podría estar formando un óxido mixto del tipo $(\text{Ni,Fe,Cr,Si})_2\text{O}_3$. La delaminación de la tribocapa de óxido generada durante el deslizamiento, se produce por una acumulación de tensiones de fatiga bajo su superficie, debido a la sucesiva carga y descarga de la película en contacto discontinuo con el contracuerpo. Estas tensiones cíclicas conducen a la formación y propagación de grietas en la misma (ver figura 49) y, finalmente, al desprendimiento de las partículas de desgaste. Cuanto mayor es la carga aplicada, mayores son los esfuerzos que tiene que soportar la película, por lo que su rotura se produce de forma más rápida. El mecanismo de oxidación es predominante para cargas $< 4\text{N}$, a partir de este valor otros efectos tales como la adhesión y la abrasión ganan importancia. Como la carga aplicada afecta a la profundidad y a la localización del máximo esfuerzo de cizalla, cuanto mayor sea ésta mayor será el material que tiende a ser desplazado. Además, el aumento del área de contacto va a provocar un aumento de la interacción entre los materiales enfrentados. Cargas elevadas también provocarán una mayor deformación plástica.

La figura 51 muestra el aspecto de las huellas de desgaste generadas sobre la superficie del LC al deslizar frente a corindón bajo una carga de 4 N. En el interior del surco de desgaste se observan numerosos arañazos paralelos a la dirección de deslizamiento, los cuales son característicos de un proceso de abrasión a dos cuerpos ⁷². Aunque también se distinguen algunos óxidos sobre la superficie del surco, la contribución de este mecanismo a la pérdida global de material es menos importante.

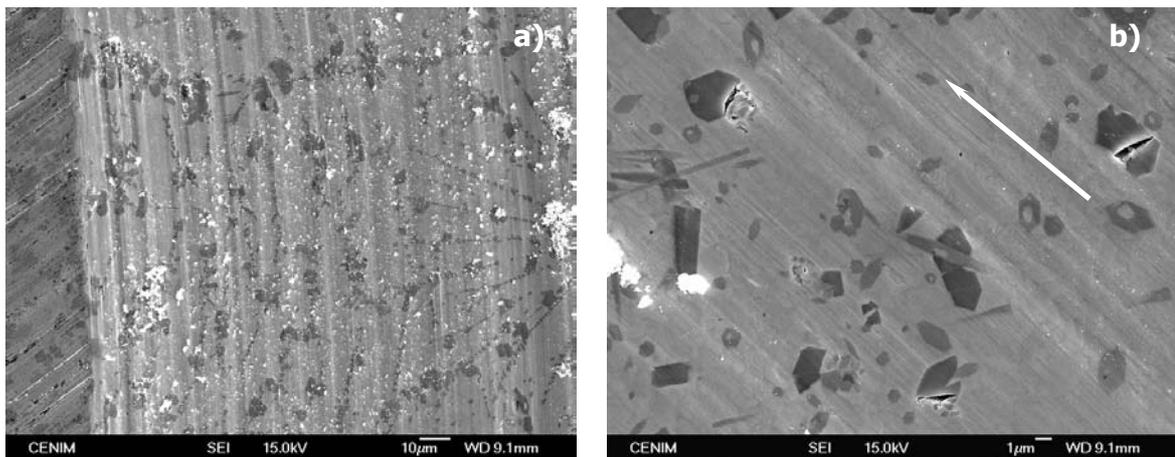


Figura 51. Aspecto de las superficies de desgaste generadas sobre la superficie del recubrimiento LC al deslizar frente a corindón soportando una carga de 4 N ($v= 0.1$ m/s y $f= 5$ Hz).

La abrasión puede deberse a la acción de las duras asperezas de la esfera de alúmina, o bien a las partículas de desgaste que se generan y que permanecen atrapadas entre las superficies deslizantes. Estas partículas pueden contener carburos de elevada dureza y otros fragmentos metálicos que podrían actuar como abrasivos durante el deslizamiento. La profundidad de la indentación de las asperezas y de las partículas abrasivas en el recubrimiento será mayor cuanto mayor sea la carga aplicada, aumentando, por tanto, el material desgastado. En el caso de las capas FSF y FSL el comportamiento es similar, para cargas ≥ 4 N el mecanismo de eliminación de material predominante fue la abrasión (figura 52).

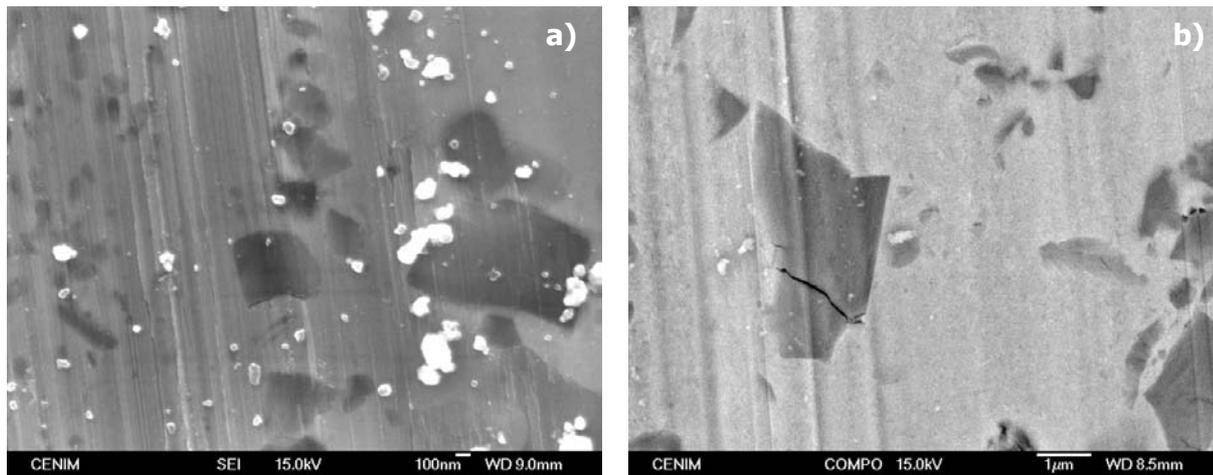


Figura 52. Aspecto de las superficies de desgaste generadas sobre la superficie de las capas: a) FFS y b) FSL, al deslizar frente a corindón soportando una carga de 4 N ($v= 0.1$ m/s y $f= 5$ Hz).

Los mecanismos por los que se produce la eliminación del material durante los procesos de abrasión se explicarán detalladamente en una sección posterior, por lo que no se discuten en este apartado.

4.3.1.2 Influencia de la velocidad lineal de deslizamiento y de la frecuencia de contacto

La velocidad lineal de deslizamiento, junto con la carga aplicada, es considerada tradicionalmente como uno de los parámetros más importantes en el estudio de los sistemas tribológicos. Ambos parámetros son comúnmente empleados en la construcción de mapas de desgaste, en los cuales, para un par tribológico determinado, se representa el mecanismo y la tasa de desgaste en función de la carga y de la velocidad lineal. Estos mapas muestran como pequeños cambios en la presión de contacto y/o en la velocidad de deslizamiento pueden provocar una transición entre diferentes mecanismos de desgaste. La velocidad de deslizamiento es considerada de forma clara como un parámetro que controla el desgaste de una gran cantidad de materiales ⁷³⁻⁷⁵. Por el contrario, la frecuencia de contacto no es normalmente tomada en cuenta como un factor influyente en el desgaste de sistemas en deslizamiento discontinuo, y son muy pocos los investigadores que han considerado esta variable experimental ^{76, 77}. Por ello, la mayor parte de las tasas de desgaste publicadas en la bibliografía científica, están expresadas en términos de carga aplicada y de velocidad lineal de deslizamiento, sin hacer referencia a la frecuencia de contacto a la que se llevaron a cabo los

ensayos de desgaste. En un ensayo del tipo bola sobre disco, la situación es completamente diferente dependiendo de si el material objeto de estudio es la bola o es el disco. Cuando el material investigado es el disco, cada parte del surco de desgaste que se está generando sobre el disco se encuentra en contacto discontinuo con la bola, por lo que habría que introducir un tercer parámetro de operación: la frecuencia de rotación del disco. En cambio, la bola se encuentra en contacto permanente con el disco, por lo que los parámetros operacionales sólo serían la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento de la bola sobre el disco.

En este trabajo, se ha estudiado el efecto que ejercen ambos parámetros, velocidad de deslizamiento y frecuencia de contacto, sobre el coeficiente de fricción, la tasa y el mecanismo de desgaste de los recubrimientos en contacto discontinuo frente a una esfera de corindón. Debido al reducido tamaño de las probetas procesadas con láser, y como la variación de estos parámetros implica el empleo de diferentes diámetros del surco, sólo fue posible analizar un amplio rango de frecuencias y de velocidades en las probetas de mayor tamaño, las de las capas FSF.

La tasa de desgaste (k) de los recubrimientos deslizando frente a corindón -calculada a partir del promedio del área de la sección transversal del surco en 6 posiciones a lo largo del mismo- en función de la velocidad de deslizamiento (v), la frecuencia de contacto (f), y el diámetro del surco (D), se recoge en las tablas XI y XII. En un ensayo del tipo bola sobre disco, estos tres parámetros operacionales se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$v = \pi f D \quad (7)$$

Sólo dos de ellos son independientes, por lo que el tercero no sería relevante para el estudio de la tasa de desgaste. En este análisis, se ha considerado que el parámetro dependiente es el diámetro del surco de desgaste, y se ha examinado el efecto de los otros dos. La carga empleada para estos ensayos fue de 10 N y la distancia total deslizada de 1000 m.

Tabla XI. Tasa de desgaste del recubrimiento FSF deslizando frente a corindón para diferentes valores de velocidad de deslizamiento (v), frecuencia de contacto (f) y diámetro del surco de desgaste (D).

Nº	D (mm)	f (Hz)	v (m/s)	k (cm ³ /Nm)	k σ_d
1	36	0.88	0.1	3.53E-05	1.27E-06
2	28	1.14	0.1	2.65E-05	1.15E-06
3	20	1.59	0.1	2.66E-05	1.76E-06
4	10	3.18	0.1	1.91E-05	6.50E-06
5	6	5.31	0.1	3.40E-05	7.68E-07
6	4	7.96	0.1	3.17E-05	6.88E-07
7	3	10.61	0.1	4.46E-05	4.20E-06
8	2	15.92	0.1	5.28E-05	2.38E-06
9	36	2.65	0.3	2.03E-05	6.17E-07
10	30	3.18	0.3	2.44E-05	6.57E-07
11	22	4.34	0.3	2.81E-05	1.63E-06
12	19	5.03	0.3	2.69E-05	1.66E-06
13	16	5.97	0.3	2.83E-05	2.74E-06
14	13	7.35	0.3	2.37E-05	2.64E-06
15	10	9.55	0.3	2.84E-05	4.60E-06
16	8	11.94	0.3	2.62E-05	3.03E-06
17	6	15.92	0.3	2.64E-05	1.68E-06
18	36	4.42	0.5	5.39E-05	3.08E-06
19	28	5.68	0.5	4.29E-05	2.38E-06
20	20	7.96	0.5	3.77E-05	3.03E-06
21	16	9.95	0.5	2.64E-05	1.56E-06
22	13	12.24	0.5	3.36E-05	4.51E-06
23	10	15.92	0.5	3.72E-05	5.30E-06
24	38	8.38	1	4.70E-05	2.08E-06
25	36	8.84	1	9.22E-05	7.96E-06
26	28	11.37	1	5.97E-05	4.18E-06
27	20	15.92	1	7.42E-05	1.83E-06
28	36	13.26	1.5	5.78E-05	3.62E-06
29	32	14.92	1.5	1.54E-04	9.66E-06
30	29	16.46	1.5	1.03E-04	6.14E-06
31	8	1.00	0.03	7.85E-05	3.40E-06
32	14	1.00	0.04	5.25E-05	1.76E-06
33	20	1.00	0.06	3.69E-05	1.86E-06
34	28	1.00	0.09	3.15E-05	1.51E-06
35	34	1.00	0.11	3.16E-05	1.65E-06
36	4	3.00	0.04	6.71E-05	7.57E-07
37	16	3.00	0.15	2.15E-05	1.08E-06
38	24	3.00	0.23	2.26E-05	7.70E-07
39	30	3.00	0.28	3.33E-05	1.15E-06
40	38	3.00	0.36	5.08E-05	4.12E-06
41	4	6.00	0.08	4.90E-05	1.00E-06
42	12	6.00	0.23	3.08E-05	1.23E-06
43	20	6.00	0.38	2.46E-05	5.80E-07
44	28	6.00	0.53	2.62E-05	3.33E-06
45	38	6.00	0.72	7.65E-05	8.08E-06
46	4	9.00	0.11	3.58E-05	4.38E-07
47	12	9.00	0.34	2.52E-05	1.34E-06
48	20	9.00	0.57	2.76E-05	2.53E-06
49	28	9.00	0.79	4.03E-05	2.37E-06
50	38	9.00	1.07	1.14E-04	8.71E-06
51	4	12.00	0.15	3.87E-05	6.09E-06
52	10	12.00	0.38	2.33E-05	1.75E-06
53	18	12.00	0.68	2.33E-05	2.88E-06
54	28	12.00	1.06	1.02E-04	1.80E-05
55	38	12.00	1.43	1.85E-04	2.61E-05
56	2	14.50	0.10	5.69E-05	4.68E-06
57	4	14.50	0.18	3.36E-05	5.92E-06
58	14	14.50	0.64	1.77E-05	6.79E-07
59	24	14.50	1.09	6.12E-05	6.64E-06
60	34	14.50	1.55	8.69E-05	1.01E-05

Tabla XII. Recopilación de la tasa de desgaste de los recubrimientos LC y FSL deslizando frente a corindón para diferentes valores de frecuencia de contacto (f) y diámetro del surco de desgaste (D).

Material	Nº	D (mm)	f (Hz)	v (m/s)	k (cm ³ /Nm)	k σ _d
LC	1	20.0	1.59	0.1	8.70E-05	5.92E-06
	2	18.0	1.77	0.1	7.81E-05	1.78E-06
	3	15.0	2.12	0.1	5.22E-05	3.18E-06
	4	12.0	2.65	0.1	3.00E-05	1.29E-06
	5	8.0	3.98	0.1	3.62E-05	1.62E-06
	6	6.0	5.31	0.1	4.20E-05	2.44E-06
	7	4.0	7.96	0.1	4.10E-05	1.88E-07
	8	3.0	10.61	0.1	6.15E-05	5.90E-06
	9	2.2	14.47	0.1	4.86E-05	6.04E-06
FSL	1	20.0	1.59	0.1	7.04E-04	1.59E-04
	2	15.0	2.12	0.1	5.09E-04	8.75E-05
	3	10.0	3.18	0.1	1.87E-04	2.89E-05
	4	6.0	5.31	0.1	8.82E-05	7.17E-06
	5	4.0	7.96	0.1	1.04E-04	3.36E-06
	6	3.0	10.61	0.1	1.01E-04	9.64E-06
	7	2.4	13.26	0.1	1.87E-04	1.37E-05
	8	2.0	15.92	0.1	1.57E-04	1.01E-05

La tasa de desgaste del recubrimiento FSF en función de la velocidad lineal de deslizamiento, ensayada a 6 frecuencias de contacto fijas, se representa en la figura 53. La velocidad de deslizamiento osciló entre 0.03 y 1.55 m/s.

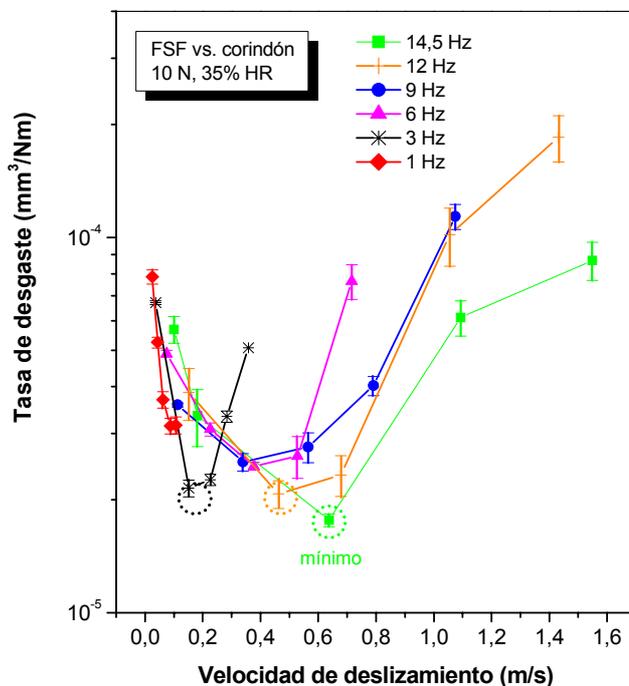


Figura 53. Tasa de desgaste del recubrimiento FSF deslizando frente a corindón en función de la velocidad de deslizamiento para seis frecuencias de contacto fijas.

Para una frecuencia de contacto fija, la tasa de desgaste disminuye ligeramente al aumentar la velocidad, hasta que alcanza un valor mínimo a partir del cual el desgaste crece de nuevo. El comportamiento anterior se repite para todas las frecuencias de contacto ensayadas. Asimismo,

se observa que el mínimo que experimenta el coeficiente de desgaste se desplaza hacia el cuadrante inferior derecho del gráfico cuanto mayor es la frecuencia de contacto. La relación existente entre la tasa de desgaste y la velocidad de deslizamiento no es consistente con la evolución normalmente encontrada en la extensa bibliografía existente acerca de este parámetro ^{73, 78-82}. La tasa de desgaste no es inversamente proporcional a la velocidad de deslizamiento, tal y como define el modelo de Quinn para el desgaste oxidativo ⁷⁸⁻⁸⁰. Este modelo fue desarrollado para describir el desgaste de un punzón en contacto continuo con un disco, por lo que no es válido para describir la pérdida de material de un disco en condiciones de contacto discontinuo. Debería de incluirse como parámetro operacional a la frecuencia de contacto. Recientemente, García et al. ⁷⁶ han propuesto una modificación a este modelo para explicar el desgaste oxidativo de un disco de TiN en contacto por deslizamiento discontinuo frente a corindón. La ecuación que proponen refleja la dependencia existente entre la tasa de desgaste y la frecuencia a la cual tiene lugar el contacto. La validez del modelo García-Ramil-Celis quedó demostrada para el desgaste de discos de acero al carbono en contacto discontinuo frente a corindón ⁷⁷. No obstante, en este caso, los datos experimentales obtenidos no se ajustan satisfactoriamente mediante el modelo teórico anterior, ya que el mecanismo de desgaste del FSF cambia en función de los parámetros operacionales. No podemos hablar de un desgaste oxidativo puro. La forma de las curvas representadas en la figura 53, se asemeja a los contornos de desgaste normalizado constante existentes en la zona de desgaste oxidativo suave del mapa de desgaste acero-sobre-acero, para una configuración del tipo bola sobre disco ⁸³ (figura 54).

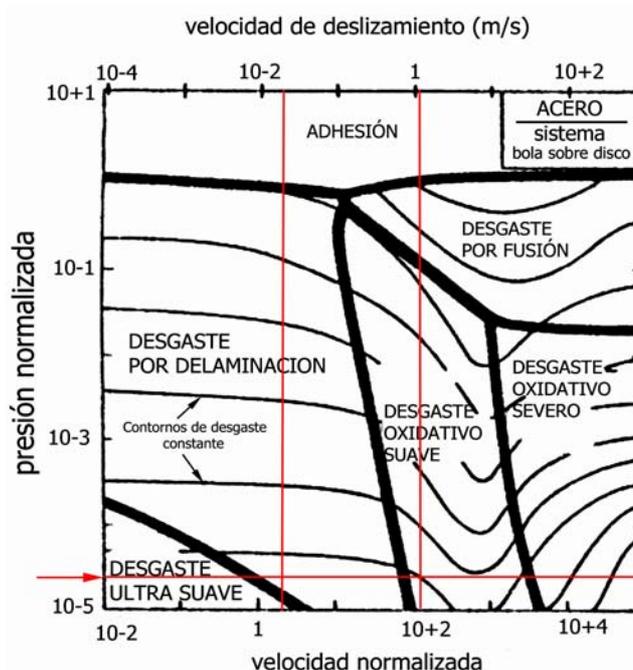


Figura 54. Mapa empírico para el mecanismo y la tasa de desgaste del acero en una configuración del tipo "ball-on-disk".

Las condiciones de presión normalizada ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$) y de velocidad lineal de deslizamiento (0.03-1.55 m/s) ensayadas (líneas rojas del diagrama de la figura 54), se sitúan dentro de las regiones de desgaste por delaminación y desgaste oxidativo suave. No obstante, y aunque estos mapas suelen presentar formas similares para la mayor parte de los metales deslizando en aire en condiciones de no lubricación, los intervalos en los que predominan los diferentes mecanismos de desgaste pueden variar en función del par tribológico enfrentado. Para una frecuencia de contacto fija, se ha observado un cambio en el mecanismo de desgaste al aumentar la velocidad de deslizamiento. De un modo principalmente oxidativo, mínima tasa de desgaste, se ha evolucionado hacia un modo fundamentalmente adhesivo (figura 55). En el punto mínimo, las superficies desgastadas presentan un aspecto muy suave (figuras 55a y 55b). Se observan algunos restos de partículas oxidadas sobre el surco, que indican que se está produciendo un proceso de oxidación. La formación de una película de óxidos densa y continua provoca que la tasa de desgaste sea mínima para $v=0.638$ m/s ($f=14.5$ Hz). El desgaste del material procede mediante el sucesivo crecimiento y delaminación de la película de óxido.

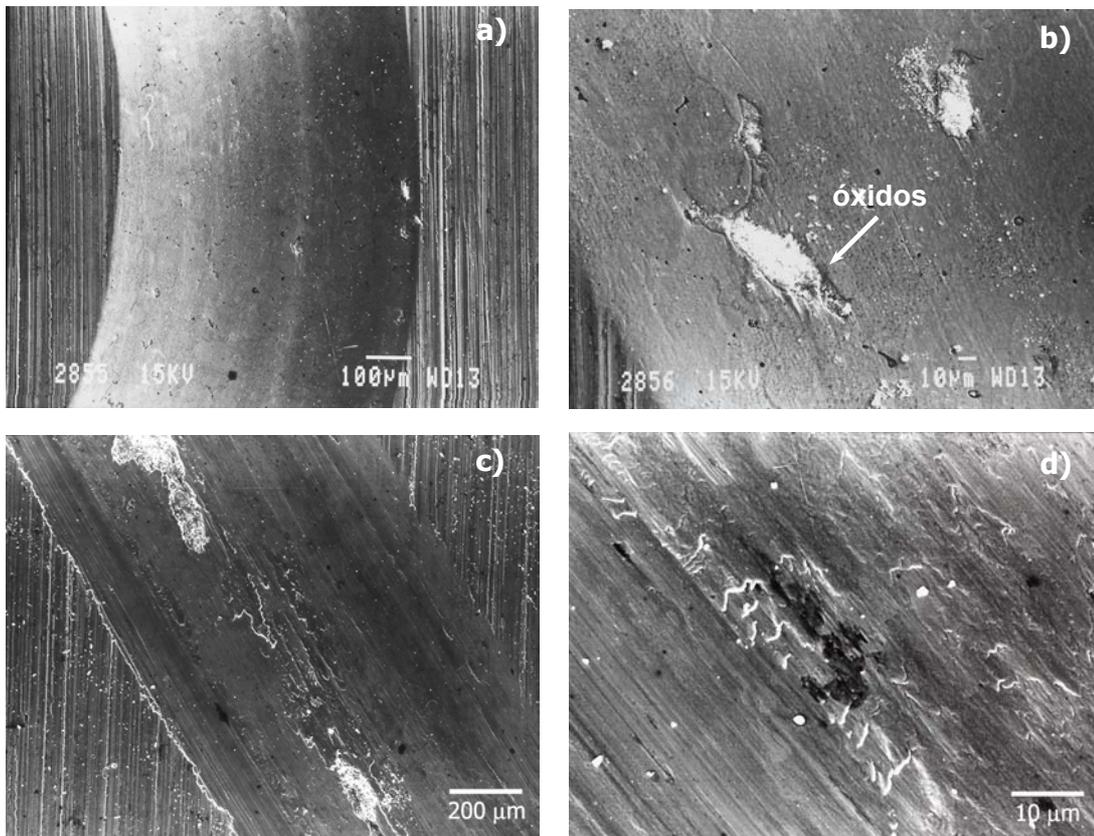


Figura 55. Imágenes de SEM de la morfología de los surcos de desgaste generados sobre el recubrimiento FSF: a) y b) ensayos llevados a cabo a $f=14.5$ Hz y $v=0.638$ m/s; c) y d) ensayos llevados a cabo a $f=14.5$ Hz y $v=1.549$ m/s.

Cuanto mayor es la velocidad de deslizamiento el calor por fricción es mayor, y su disipación es más lenta. La temperatura local en el contacto podría ser lo suficientemente elevada como para que la matriz alcance un estado plástico. Esto incrementa la tendencia a la adhesión de las superficies en contacto, produciéndose la separación y pérdida de material mediante la rotura de la unión entre asperezas. Generalmente, esta fractura se produce a través de las asperezas del material con menor dureza, es decir, a través de las asperezas del recubrimiento. La superficie del surco muestra signos de una mayor deformación plástica e incluso se aprecian algunos síntomas de abrasión: micro-arado (figuras 55c y 55d). El cambio en el modo de desgaste también es evidente en las partículas de desgaste formadas (figura 56). Mientras que para $v=0.638$ m/s ($f=14.5$ Hz) las partículas de desgaste están compuestas por óxidos finamente divididos (figura 56a), para $v=1.549$ m/s ($f=14.5$ Hz) las partículas están formadas por fragmentos metálicos de mayor tamaño en los que se aprecian evidencias de la deformación plástica producida (figura 56b).

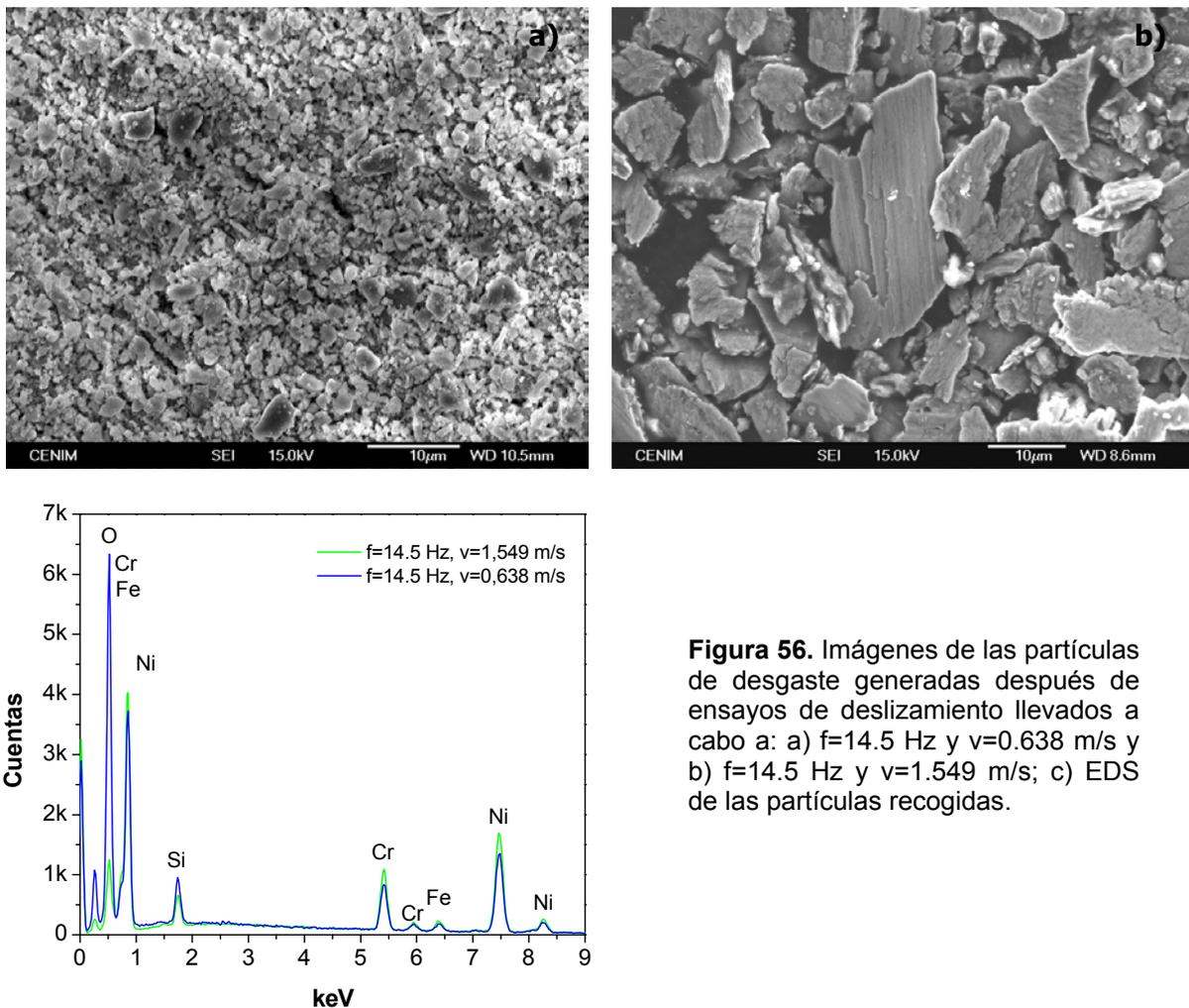


Figura 56. Imágenes de las partículas de desgaste generadas después de ensayos de deslizamiento llevados a cabo a: a) $f=14.5$ Hz y $v=0.638$ m/s y b) $f=14.5$ Hz y $v=1.549$ m/s; c) EDS de las partículas recogidas.

Por otra parte, y pese al cambio en el mecanismo de desgaste ocurrido, no existe una correlación clara entre el coeficiente de fricción y la velocidad lineal de deslizamiento (figura 57). Los valores de fricción registrados oscilan entre 0.3-0.5, y podría decirse que, para una frecuencia de contacto dada, el coeficiente de fricción se mantiene aproximadamente constante al aumentar la velocidad de deslizamiento, prácticamente todos los valores se encuentran incluidos en las barras de error de alguna de las medidas restantes.

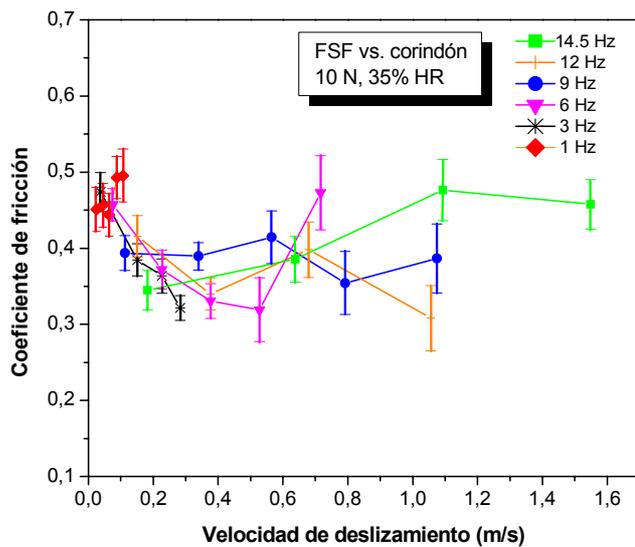


Figura 57. Evolución del coeficiente de fricción del recubrimiento FSF en función de la velocidad de deslizamiento para seis frecuencias de contacto fijas.

Una vez analizado el efecto de la velocidad lineal de deslizamiento, se va a estudiar cómo influye la frecuencia de contacto en el proceso de desgaste de los materiales. En la figura 58 se representa la variación de la tasa de desgaste de los recubrimientos en función de la frecuencia de contacto, ensayada a 5 velocidades de deslizamiento fijas en la capa FSF, y a 1 velocidad de deslizamiento fija en las capas LC y FSL (la velocidad de ensayo seleccionada viene determinada por el tamaño de las probetas).

Para $v=0.1$ m/s, el coeficiente de desgaste de los recubrimientos disminuye ligeramente con la frecuencia de contacto hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual el desgaste vuelve a aumentar de forma leve. El descenso inicial es más acusado en el caso del recubrimiento FSL, donde se aprecia una diferencia de hasta un orden de magnitud en la tasa de desgaste. Para las restantes velocidades ensayadas, la variación de la tasa de desgaste no muestra una tendencia significativa, pudiendo considerarse la misma aproximadamente constante en todo el intervalo de frecuencias. Al igual que observábamos en la figura 53, la mayor tasa de desgaste para la capa FSF se obtienen a $v=1.5$ m/s.

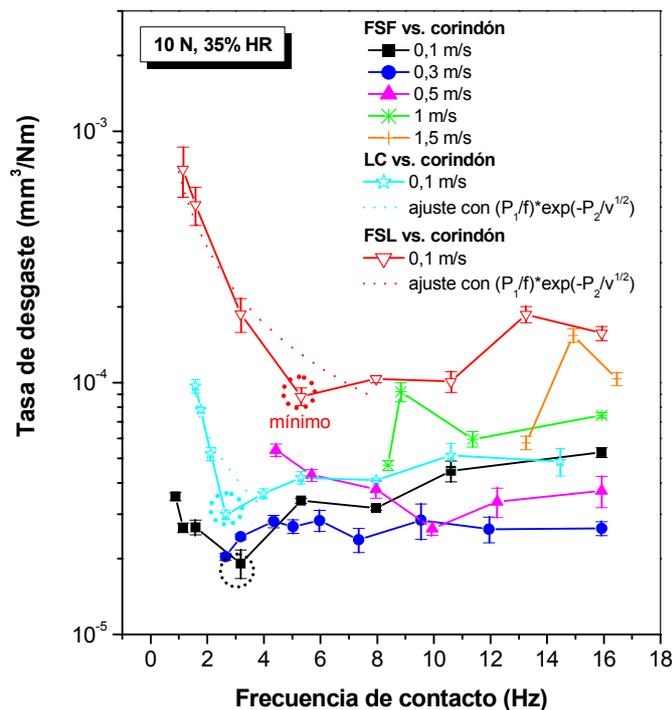


Figura 58. Tasa de desgaste de los recubrimientos deslizando frente a corindón en función de la frecuencia de contacto para una velocidad de deslizamiento fija.

Los cambios en el mecanismo de desgaste tampoco son evidentes, los surcos presentan síntomas de un proceso mixto oxidación-abrasión. Sólo en el caso de los recubrimientos LC y FSL, y para $v=0.1$ m/s, parece que el aumento de la frecuencia de contacto favorece la oxidación; lo que explicaría la disminución inicial que experimenta el coeficiente de desgaste de estas capas. El primer tramo de estas curvas de desgaste podría ajustarse al modelo establecido por García-Ramil-Celis, el cual introduce a la frecuencia de contacto como parámetro operacional y viene definido por la siguiente ecuación:

$$W = \frac{A_c \exp(-Q/RT_f) F}{\xi^2 \rho^2 f} \frac{L}{H} \quad (8)$$

donde ξ es el espesor crítico del óxido, ρ es la densidad del mismo, f es la frecuencia de contacto, H es la dureza del material ensayado, F es la fuerza normal aplicada, L es la distancia deslizada, R es la constante de los gases, T_f es la temperatura local en las aspereza, A_c es el factor de actividad, Q es la energía de activación de Arrhenius para la oxidación. Además, García et al. ⁷⁶ también establecieron una ecuación simple aproximada, mediante la

computación de la ecuación de transmisión de calor, para la temperatura local de la superficie de un disco en contacto discontinuo frente a una bola o punzón (T_f):

$$T_f = \tau v^{1/2} \quad (9)$$

donde τ contiene los parámetros que no están relacionados ni con la velocidad lineal ni con la frecuencia de contacto, y se considera como una constante.

Los datos experimentales de las capas FSL y LC ($v=0.1$ m/s) revelan una relación inversamente proporcional entre la tasa de desgaste y la frecuencia de contacto, en el primer tramo de la curva de desgaste. Estos datos pueden ajustarse utilizando la ecuación (8), empleando la expresión (9) para T_f . Se obtiene un buen grado ajuste para la tasa de desgaste del disco en función de la frecuencia de contacto (ver figura 58). El ajuste se ha realizado teniendo en cuenta 2 parámetros definidos como:

$$P_1 = \frac{A_c}{\xi^2 \rho^2} \left(\frac{F}{H} \right), \quad P_2 = \frac{Q}{R \tau} \quad (10)$$

Estos parámetros fueron inicializados de forma rutinaria hasta encontrar el conjunto de valores que generan la curva más acorde con los datos experimentales.

A partir de un determinado valor para la frecuencia de contacto, y al igual que explicábamos para la velocidad de deslizamiento, el aumento de este parámetro va a incrementar el calor por fricción, lo que podría elevar la temperatura en el contacto y producir un flujo plástico. Esto provocaría un cambio progresivo en el mecanismo de desgaste y, por lo tanto, el modelo teórico anterior dejaría de ser representativo del comportamiento de los materiales.

Con respecto a la evolución del coeficiente de fricción, se aprecia una disminución del mismo con la frecuencia de contacto hasta un determinado valor a partir del cual se mantiene aproximadamente constante (figura 59).

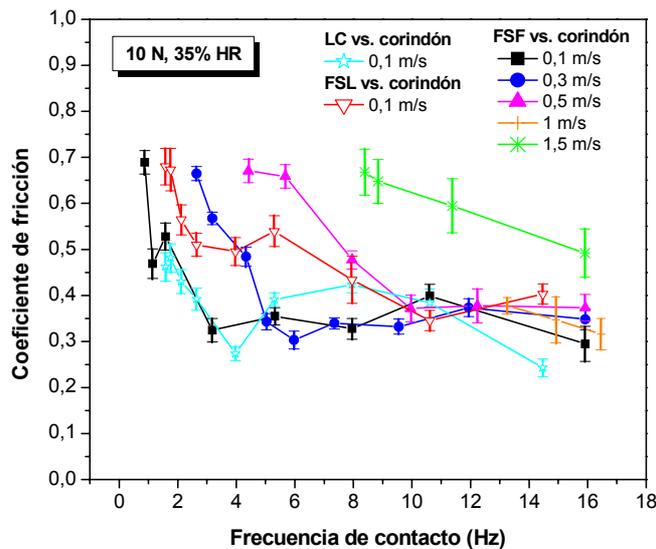


Figura 59. Evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos en función de la frecuencia de contacto para una velocidad de deslizamiento fija.

A frecuencias de contacto bajas, el calentamiento superficial es despreciable. Por lo que el efecto de la fuerza de fricción es deformar la superficie del metal en la dirección del deslizamiento. La adhesión está favorecida, y este proceso es el responsable de los elevados coeficientes de fricción que se registran. Conforme aumenta la frecuencia de contacto, y para una velocidad de deslizamiento dada, la temperatura local en el contacto aumenta hasta llegar a un punto en el que se produce oxidación. La formación de una película de óxido sobre las superficies deslizantes podría ser la causa de la disminución en el coeficiente de fricción observada. No obstante, por encima de una frecuencia de contacto crítica, el óxido puede alcanzar una temperatura tan elevada que lo hace fluir plásticamente o incluso lo funde localmente. Esto se produce debido a la elevada energía de fricción que hay que disipar y a una escasa conducción térmica de los materiales. Este régimen de desgaste suele conocerse como *oxidación severa*. Aunque, hasta la fecha, este régimen no ha sido estudiado con mucho detalle, los datos de los que se disponen indican que no conlleva un aumento notable de la tasa de desgaste, la cual incluso podría disminuir, ni tampoco del coeficiente de fricción⁸³.

En este caso, el empleo de un contra-cuerpo cerámico (corindón) dificulta el proceso de disipación energética, favoreciéndose el calentamiento superficial del material. Además, no se ha observado un incremento significativo de la tasa de desgaste con la frecuencia de contacto, lo cual concuerda con la explicación anterior acerca del posible cambio en el mecanismo de desgaste que se podría estar produciendo, y con los valores del coeficiente de fricción registrados.

Las imágenes de la huella de desgaste generada sobre el recubrimiento LC confirman que el proceso de desgaste oxidativo gana importancia conforme aumenta la frecuencia de contacto (figura 60), tal y como señalábamos anteriormente. El aspecto del surco a frecuencias superiores a 2.65 Hz es similar al que se presenta en la figura 60b.

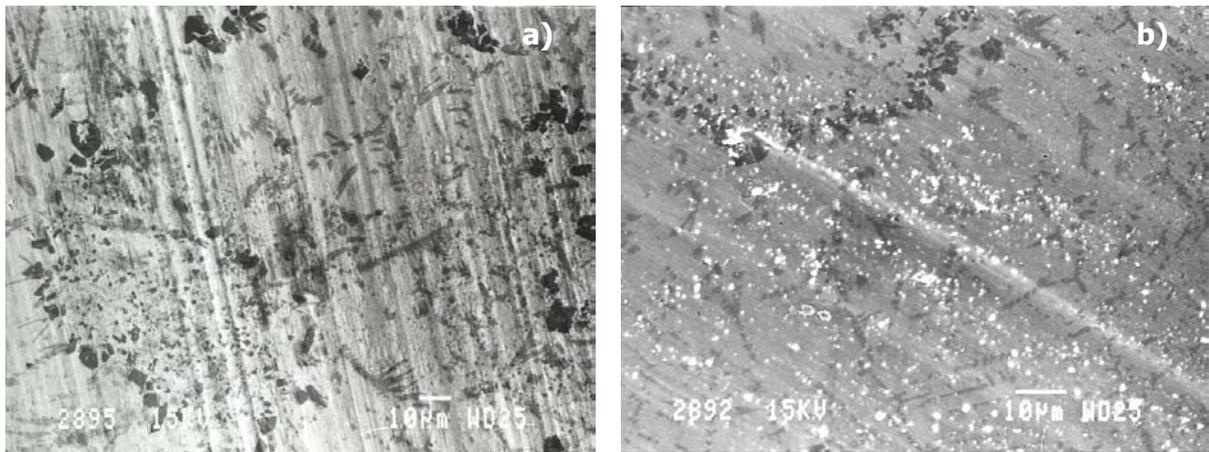


Figura 60. Imágenes de electrones secundarios de la morfología de la huella de desgaste generada sobre el recubrimiento LC: a) ensayos a $v=0.1$ m/s y $f=1.59$ Hz; b) ensayos a $v=0.1$ m/s y $f=2.65$ Hz.

En base al estudio anterior puede deducirse que la tasa, el coeficiente y el modo de desgaste de los recubrimientos no sólo depende de la velocidad lineal de deslizamiento, sino también de la frecuencia de contacto entre cada punto del surco de desgaste generado en el disco y la esfera empleada como contracuerpo.

La frecuencia de contacto afecta a la tasa de desgaste del disco debido al cambio en el mecanismo de desgaste que induce. Un aumento en la frecuencia de contacto, para un valor de velocidad de deslizamiento determinado, induce una transición adhesión-oxidación-oxidación severa. A frecuencias muy bajas, el desgaste es principalmente adhesivo, para frecuencias intermedias el mecanismo de eliminación de material es principalmente la oxidación, y a frecuencias muy altas la oxidación pasaría a ser severa. Por otra parte, el incremento de la velocidad lineal de deslizamiento, y para una frecuencia de contacto fija, provoca una transición adhesión-oxidación-adhesión. Por tanto, este trabajo revela que es necesario diferenciar entre el efecto de la velocidad lineal de deslizamiento y el de la frecuencia de contacto sobre el desgaste del material del disco.

Consecuentemente, se concluye la necesidad urgente de modificar la forma común de extrapolar los resultados de los ensayos de desgaste a escala de laboratorio al campo real de

aplicación de los materiales. Actualmente, en el laboratorio, los ensayos de desgaste por deslizamiento son generalmente llevados a cabo atendiendo a las cargas y a las velocidades de deslizamiento que se extraen de aplicaciones concretas. Sin embargo, la frecuencia de contacto difiere entre los diversos laboratorios y aplicaciones de campo, por lo que las predicciones en la tasa de desgaste que se están llevando a cabo podrían ser bastante erróneas. Esta podría ser la causa de la gran dispersión de datos, frecuentemente encontrada en la bibliografía, en los resultados de los ensayos de desgaste del tipo punzón sobre disco.

4.3.2 Desgaste abrasivo

Como hemos visto en el apartado anterior, las diferencias microestructurales entre los recubrimientos FSF y LC no ejercieron una influencia significativa en el comportamiento frente al desgaste por deslizamiento en seco de los mismos, para las condiciones específicas ensayadas. No obstante, estas diferencias podrían ejercer un efecto importante bajo condiciones de abrasión. En este tipo de procesos se ha observado que la proporción, el tamaño y la distribución de fases duras dentro de la microestructura del material, juega un papel fundamental en su comportamiento frente a la abrasión⁸⁴⁻⁹². Algunos investigadores han encontrado que a mayor proporción de fases duras mayor resistencia al desgaste⁸⁷⁻⁹⁰, mientras que otros han observado lo contrario, es decir, que la resistencia al desgaste disminuye progresivamente con el incremento de la fracción en volumen de estas partículas^{90,91}.

El principal propósito de esta parte del estudio es comprender el papel que desempeñan los boruros y carburos presentes en la microestructura de ambos recubrimientos en condiciones de desgaste abrasivo, y establecer así relaciones entre la respuesta tribológica del material y la microestructura resultante de los distintos procesos de deposición. Conviene recordar que, mientras en el recubrimiento FSF las fases boruro y carburo presentan una morfología poligonal, un tamaño regular y están uniformemente distribuidas en la matriz metálica; en el recubrimiento LC, éstas poseen un mayor tamaño y forma dispar y están heterogéneamente distribuidas en la solución sólida de Ni. No se incluye al recubrimiento FSL en este estudio debido a su inferior dureza, los resultados que se obtendrían del mismo no serían comparativos con los de las capas FSF y LC, cuya dureza es similar, y no proporcionarían datos evidentes del efecto de la microestructura en el comportamiento frente a la abrasión.

Para llevar a cabo el análisis, se realizaron ensayos de desgaste abrasivo a escala micro bajo dos condiciones distintas: en presencia de una suspensión abrasiva y por deslizamiento en seco. Como suspensiones abrasivas se emplearon: una suspensión de partículas de diamante en alcohol (12% en volumen de abrasivo) y una suspensión de partículas de SiC en agua destilada a dos concentraciones distintas: 0.09 g/cm³ (12% en volumen de abrasivo) y 0.35 g/cm³ (45% en volumen de abrasivo). Se utilizó una esfera de WC para simular un proceso de abrasión en seco. En todos los casos, la velocidad lineal de deslizamiento fue de 0.235 m/s, la carga normal aplicada fue 0.2 N y la distancia total deslizada fueron 90 m. Todos los detalles del procedimiento y de los materiales de ensayo se exponen en el apartado 3.3.5.2.

En la figura 61 se muestra la tasa de desgaste (definida como el volumen del cráter generado dividido por la distancia deslizada y la carga normal aplicada ⁹³) de los recubrimientos para las diferentes condiciones de ensayo. Las barras de dispersión verticales representan a la desviación típica de la tasa de desgaste, la cual se ha calculado a partir de 5 ensayos llevados a cabo para cada una de las condiciones estudiadas.

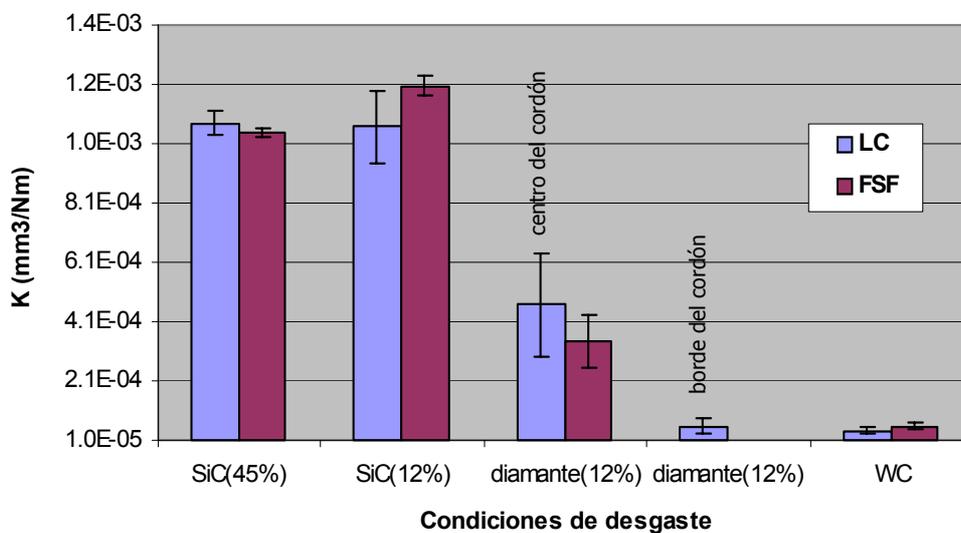


Figura 61. Tasa de desgaste de las capas bajo las distintas condiciones de ensayo.

Tal y como se esperaba, el desgaste de los materiales en condiciones de deslizamiento abrasivo en seco fue inferior, siendo el mismo muy similar en ambas capas. Con respecto a los ensayos realizados con la suspensión de SiC, se observa que la tasa de desgaste de los dos recubrimientos es prácticamente la misma. Además, la disminución de la concentración del abrasivo desde un 45% a un 12% en volumen no provocó una disminución en el desgaste del

material, lo que indica que en este caso no se estaría produciendo una transición desde un proceso de desgaste abrasivo a tres cuerpos hasta uno a dos cuerpos, tal y como observaron Adachi et al.⁹⁴.

El recubrimiento LC muestra un comportamiento heterogéneo al deslizar frente a la suspensión de diamante: la parte central del cordón láser presenta una resistencia al desgaste menor a la del borde del cordón. Por lo que se han calculado dos coeficientes de desgaste distintos correspondientes a dos regiones en las cuales el recubrimiento posee características microestructurales diferentes (ver figura 13 del apartado 4.1.1.4).

Teniendo en cuenta la superior dureza de las partículas de diamante frente a las de SiC (HV_{diamante} : 6000-10000 versus HV_{SiC} : 2800-3000), resulta sorprendente que la tasa de desgaste de los materiales sea inferior con la suspensión de diamante. Sin embargo, no sólo hay que tener en cuenta la dureza de las partículas, sino que también hay que considerar otros aspectos claves tales como su forma. La figura 62 muestra la morfología de las partículas abrasivas de diamante (figura 62a) y las de SiC (figura 62b).

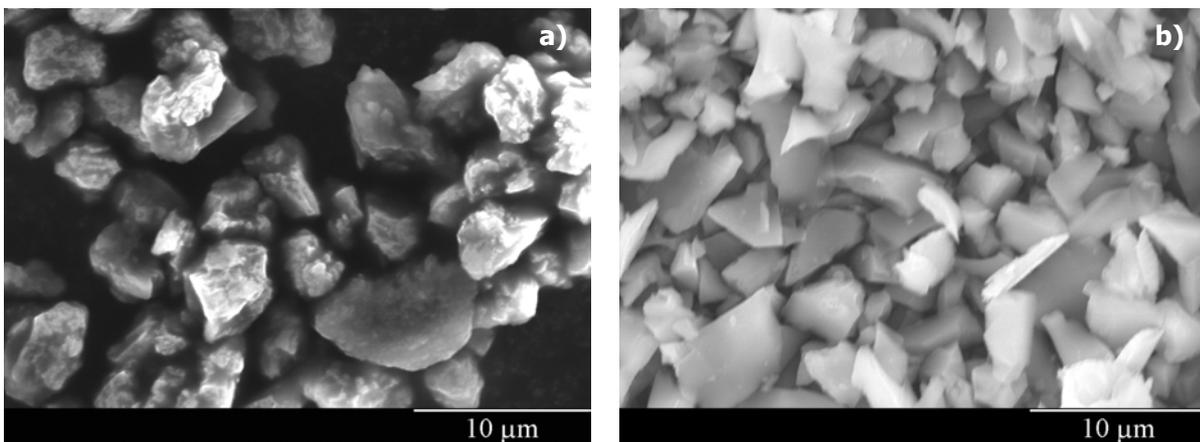


Figura 62. Morfología de las partículas abrasivas: a) partículas de diamante, b) partículas de SiC.

El tamaño medio de partícula de ambas suspensiones es semejante, no obstante, las partículas de SiC presentan una forma más afilada, que consta de un gran número de caras planas unidas mediante esquinas de bajo radio de curvatura. Esta morfología tan afilada ejerce un efecto muy agresivo durante el desgaste, ya que incrementa la eficacia de corte de la partícula abrasiva⁹⁵. Por el contrario, las partículas de diamante son relativamente romas y poseen una forma parcialmente redondeada, que es menos agresiva. Trezona et al.⁷² han señalado que cambios en la morfología de la partículas de desgaste pueden conducir a transiciones desde un desgaste

abrasivo a tres cuerpos a uno a dos cuerpos (y viceversa) en ensayos de desgaste abrasivo a escala micro; conduciendo, por tanto, a variaciones inesperadas en la velocidad de desgaste.

La observación de las huellas de desgaste permite clarificar los mecanismos de desgaste que están teniendo lugar bajo las diferentes condiciones estudiadas. Se ha observado que el tipo de mecanismo de abrasión cambia con el tipo de suspensión abrasiva empleada. En el caso de la suspensión de diamante, y para ambos recubrimientos, los cráteres producidos exhiben arañazos paralelos profundos, con bordes deformados plásticamente, producidos por las duras partículas de diamante (figura 63). Este proceso ocurre cuando una proporción significativa de las partículas de abrasivo se embebe en la superficie del contracuerpo y actúan como un indentador fijo, causando la denominada como abrasión a dos cuerpos⁷².

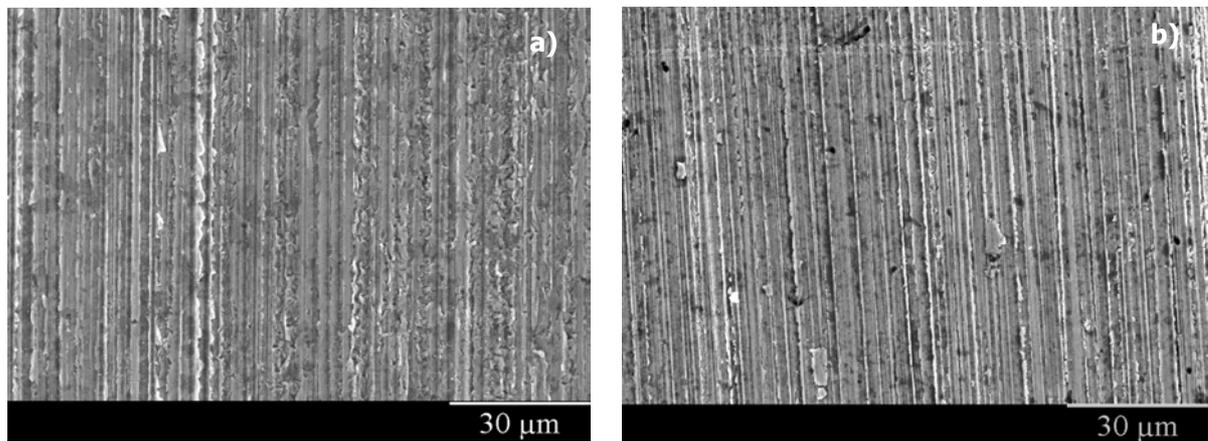


Figura 63. Superficies de desgaste generadas mediante abrasión a escala micro con una suspensión de diamante (imágenes de electrones secundarios): a) recubrimiento LC, b) recubrimiento FSF.

La inspección más exhaustiva de las superficies desgastadas revela que el tamaño de los arañazos generados se corresponde con el de las partículas abrasivas, lo que indica que, en este caso, los principales mecanismos de desgaste abrasivo han sido el micro-corte y el micro-arado. Se han observado algunas diferencias en el comportamiento de ambas capas que atienden a los distintos aspectos microestructurales de las mismas. Como se ha visto anteriormente, el recubrimiento LC posee una distribución heterogénea de carburos y boruros a lo largo del cordón láser, la cual es responsable de las diferentes tasas de desgaste registradas. Las zonas superficiales del cordón con mayor proporción de fases duras pequeñas muestran una resistencia al desgaste inferior, ya que estas fases son fácilmente extraíbles de la matriz, normalmente por la interfase partícula-matriz, siendo incapaces de resistir a la acción de las

partículas abrasivas de diamante (figuras 64a y 64b). Además, las fases duras extraídas pueden quedar atrapadas entre las superficies deslizantes e incrementar la tasa de desgaste de la matriz, incrementando, por tanto, la tasa de desgaste total del material.

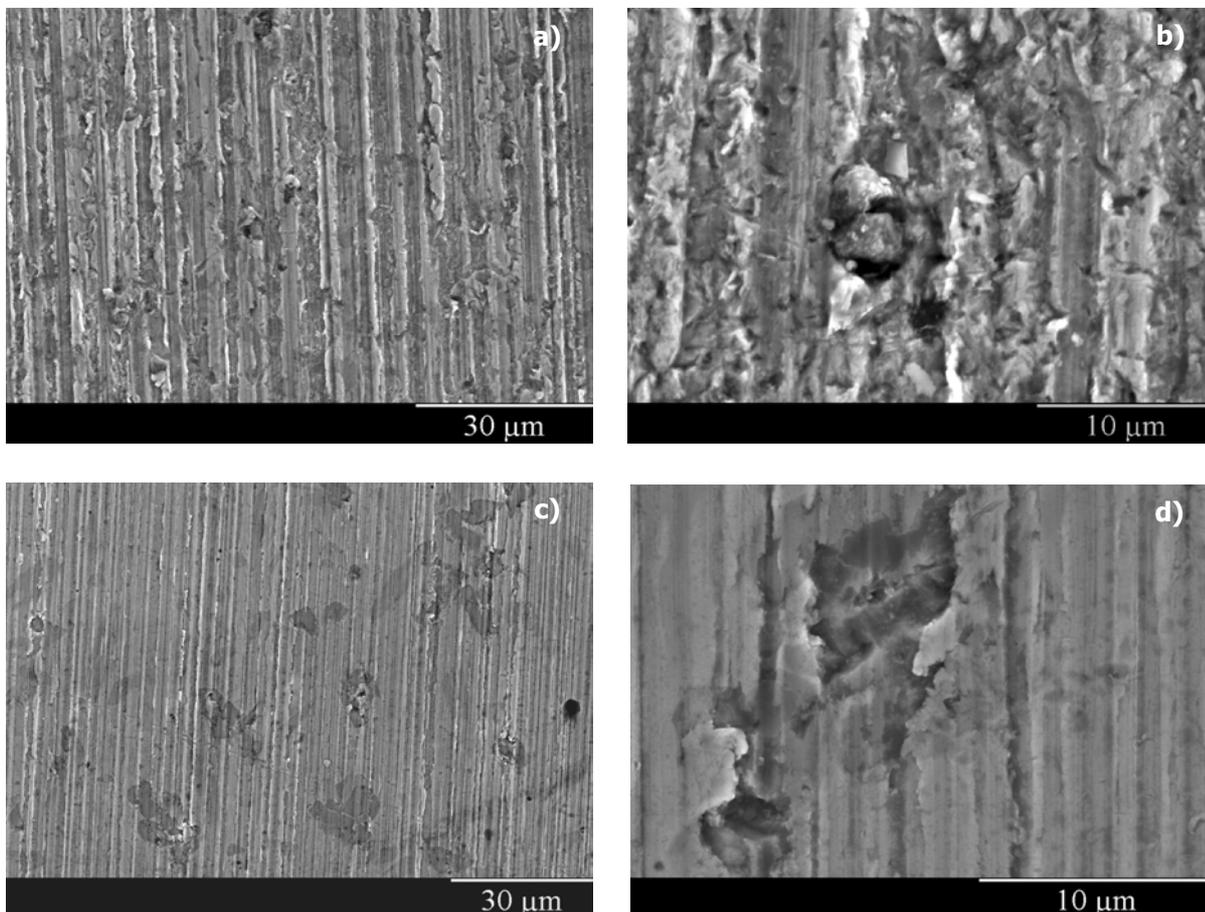


Figura 64. Imágenes de SEM de las superficies desgastadas del recubrimiento LC tras los ensayos de abrasión con la suspensión de diamante: a) aspecto del cráter formado en una zona central de cordón láser, b) desprendimiento de las fases más pequeñas por la interfase matriz-partícula, c) aspecto del cráter formado en una zona del borde del cordón láser, d) fractura frágil ocurrida en las fases de mayor tamaño.

Por otra parte, aquellas regiones que contienen fases duras de mayor tamaño exhibieron una resistencia al desgaste superior (figura 64c), ya que éstas no son tan fácilmente extraíbles como las más pequeñas. Los carburos y boruros de gran tamaño sufren, en algunos casos, fractura frágil, la cual conduce a la pérdida parcial de estas fases (figura 64d).

En el caso del recubrimiento FSF, los carburos y boruros existentes en su microestructura sí están homogéneamente distribuidos en la solución sólida de níquel; además, éstos poseen un tamaño muy pequeño que facilita su extracción de la matriz. Este proceso es similar al que se

produce en la zona central del cordón láser. En resumen, la pérdida de material de las capas en un proceso de desgaste por abrasión con partículas de diamante procede a través de tres mecanismos distintos: el desgaste de la matriz, el desgaste de las fases de gran tamaño, bien por micro-corte o micro-fisura, y la extracción de las fases pequeñas (normalmente a través de la interfase partícula-matriz).

Con la suspensión de SiC el modo de desgaste predominante es la abrasión a tres cuerpos. En este proceso de desgaste, las partículas abrasivas ruedan entre las superficies en contacto, en lugar de embeberse en el contracuerpo, generando una superficie de desgaste altamente deformada y con múltiples indentaciones, que se caracteriza por una baja direccionalidad (figura 65).

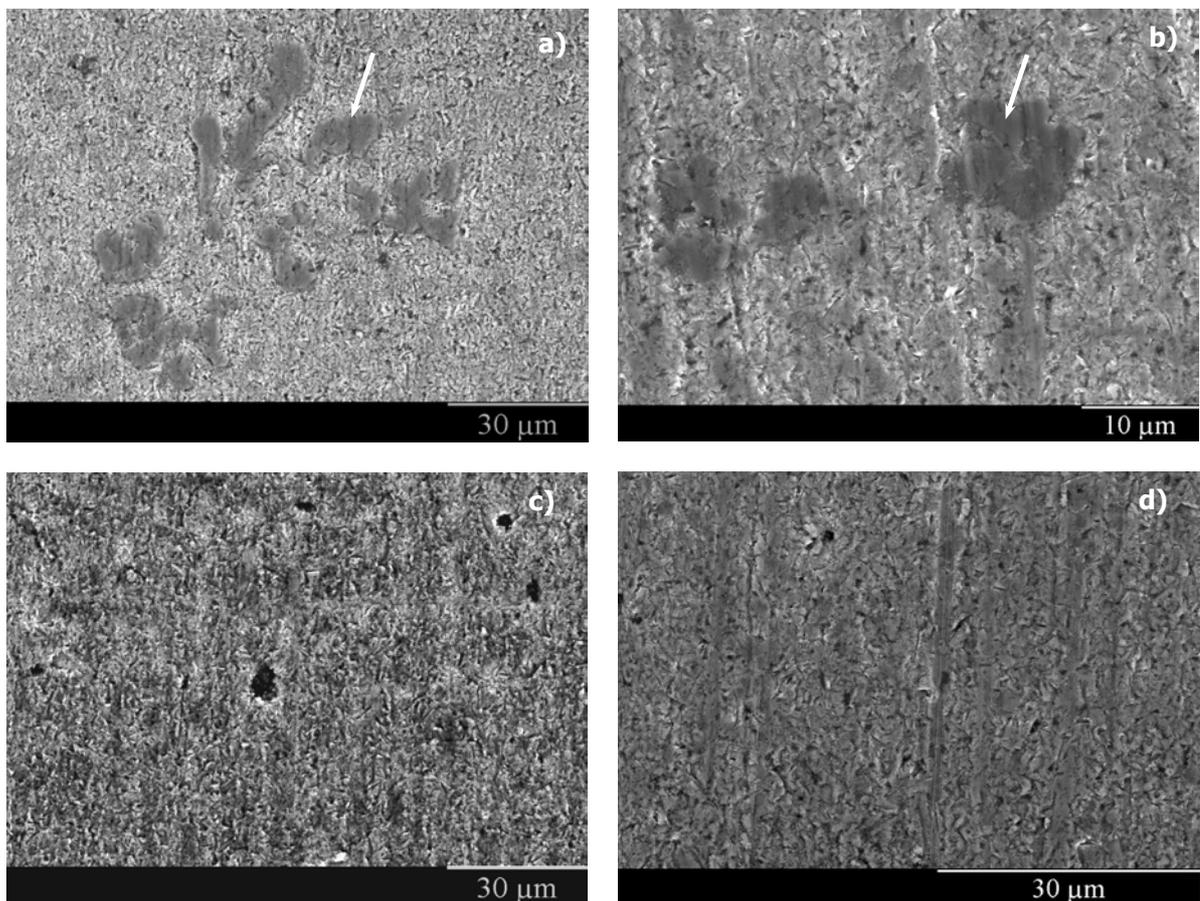


Figura 65. Imágenes de SEM de las superficies desgastadas de los recubrimientos NiCrBSi tras los ensayos de abrasión con la suspensión de SiC: (a y b) morfología de la huella de desgaste generada sobre el recubrimiento LC con una concentración de abrasivo del 45% vol. y del 12% vol., respectivamente; (c y d) morfología de la huella de desgaste generada sobre el recubrimiento FSF con una concentración de abrasivo del 45% vol. y del 12% vol., respectivamente.

A pesar de las diferencias microestructurales existentes a lo largo del recubrimiento LC, toda su superficie presentó una resistencia al desgaste similar. Esto puede explicarse considerando que la baja direccionalidad existente en condiciones de abrasión a tres cuerpos disminuye la influencia del tamaño de precipitado en el proceso de desgaste de los recubrimientos NiCrBSi. La región de partícula abrasiva en contacto con la superficie del material está cambiando continuamente, por lo que la extracción de pequeños precipitados no está tan favorecida como en el proceso de abrasión a dos cuerpos. Las imágenes de las huellas de desgaste obtenidas mediante SEM indican que se ha producido un desgaste preferente de la matriz, la cual es eliminada mediante micro-arado y micro-corte, quedándose las partículas más duras expuestas sobre la superficie del cráter (figuras 65a y 65b). Finalmente, estas fases acabarán desprendiéndose de la matriz. La disminución en la concentración de partículas de SiC en la suspensión, desde un 45% hasta un 12% en volumen, no produce ningún cambio ni en la tasa ni en el mecanismo de desgaste de los materiales (ver figuras 61 y 65, respectivamente). Unos cuantos arañazos paralelos, característicos de un proceso de abrasión a dos cuerpos, pueden verse para la concentración más baja, pero el modo de desgaste predominante sigue siendo la abrasión a tres cuerpos, tal y como se deduce de las superficies de desgaste con múltiples indentaciones que se presentan en las figuras 65b y 65d.

El deterioro de la superficie de las capas en condiciones de desgaste abrasivo por deslizamiento en seco frente a una esfera de WC, es mucho menor al producido bajo condiciones de abrasión mediante alimentación de una suspensión abrasiva (figura 66).

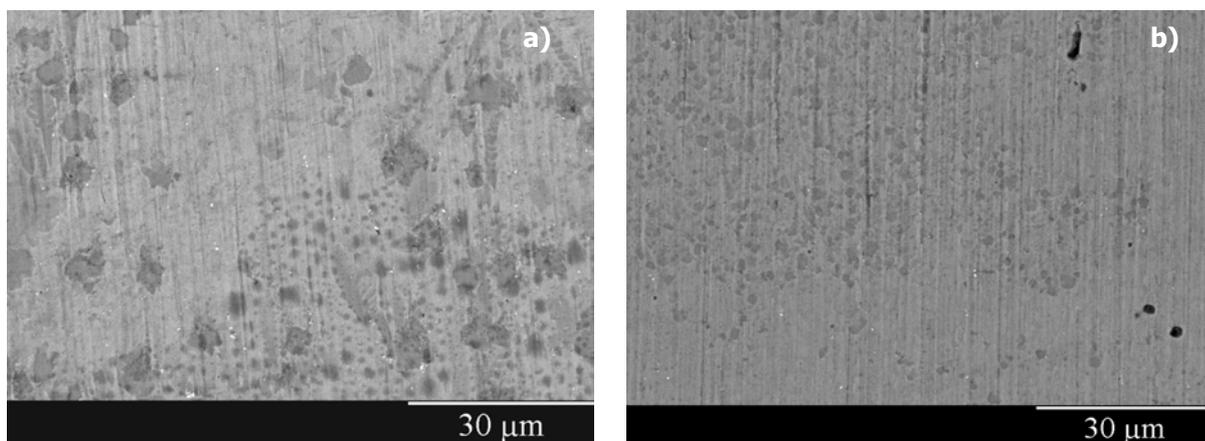


Figura 66. Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas en ensayos por deslizamiento en seco frente a WC: a) recubrimiento LC, b) recubrimiento FSF.

Los arañazos no son tan profundos y afilados, y la mayor parte de las fases carburo y boruro resisten a la abrasión de las duras asperezas del contracuerpo sin ser extraídas. En este caso, el mecanismo principal de desgaste es la abrasión a dos cuerpos.

En base al estudio anterior puede deducirse que la morfología de las partículas abrasivas afecta de manera importante tanto a la tasa como al mecanismo de desgaste de los recubrimientos. A pesar de la mayor dureza de las partículas de diamante, las tasas de desgaste más elevadas se obtuvieron con el SiC, debido a su forma tan afilada. El tamaño de las fases presentes en la microestructura de los recubrimientos juega un papel más importante en condiciones de abrasión a dos cuerpos, debido a la elevada direccionalidad de este proceso. Pese a las diferencias microestructurales, ambos recubrimientos mostraron un comportamiento frente al desgaste abrasivo similar, el cuál depende críticamente de las condiciones tribológicas empleadas.

4.4

Comportamiento frente a la tribocorrosión

Cuando los procesos mecánicos y electroquímicos ocurren simultáneamente, la pérdida de material puede aumentar debido a un efecto sinérgico. Es decir, la cantidad de material perdido por la actuación simultánea de ambos procesos es mayor a la suma de las pérdidas obtenidas cuando cada uno de ellos actúa por separado. Este término es muy difícil de cuantificar debido a que la separación del efecto que ejerce cada fenómeno es muy compleja. El volumen total desgastado en un sistema de tribocorrosión puede explicarse mediante la siguiente ecuación ⁹⁶:

$$T = W + C + S_C + S_W \quad (11)$$

donde el volumen total desgastado (T) es la suma de la degradación debida al efecto puramente mecánico (W), al efecto puramente corrosivo (C) y al efecto sinérgico entre ambos procesos: un factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico (S_C) y un factor de aceleración del desgaste debido a la corrosión (S_W).

La aplicación de técnicas electroquímicas durante los ensayos de corrosión-desgaste permite observar que cambios están ocurriendo en la superficie del metal (fenómenos de pasivación y despasivación, picaduras, etc.), y proporcionan una herramienta de cálculo aproximada de algunos de los términos de la ecuación anterior. Lo que contribuye a un mayor entendimiento de este proceso tan complejo.

Para analizar el comportamiento frente a la tribocorrosión de los tres recubrimientos deslizando frente a corindón en una solución de NaCl 0.06 M, se han aplicado diversas técnicas electroquímicas durante los ensayos corrosión-desgaste: medidas de espectroscopía de emisión electroquímica, ensayos bajo control electroquímico y ensayos de polarización potenciodinámicos. Los resultados extraídos del estudio de la resistencia a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos (apartados 4.2 y 4.3, respectivamente), son fundamentales para la comprensión del fenómeno conjunto de corrosión-desgaste.

4.4.1 Medidas de espectroscopía de emisión electroquímica

La película de productos de corrosión formada sobre la superficie de un material al reaccionar con un determinado ambiente acuoso puede dañarse o incluso eliminarse en un contacto por deslizamiento, debido a los esfuerzos normales y tangenciales que soporta. El desgaste mecánico de esta película podría acelerar el proceso de disolución anódica del metal. La degradación de una película pasiva puede detectarse a través de cambios en el potencial de corrosión y/o en la densidad de corriente anódica a través de medidas de espectroscopia de emisión electroquímica (EES) ⁹⁷⁻¹⁰².

Tal y como se explicó en la descripción experimental de este tipo de ensayos (ver apartado 3.3.6.1), la selección y el diseño adecuado del microelectrodo (ME) es crítico para la adquisición de las medidas de espectroscopía de emisión electroquímica. Por ello, se ha estudiado el efecto del acoplamiento del ME al electrodo de trabajo (WE) durante los ensayos de corrosión-desgaste de los recubrimientos NiCrBSi en la solución de NaCl 0.06 M (pH=6.6). Se seleccionaron dos condiciones de ensayo para la evaluación: electrodo de trabajo no acoplado (potencial a circuito abierto $-E_{oc}$), y electrodo de trabajo acoplado a un microcátodo de platino.

En un ensayo de tribocorrosión puede inducirse una corriente galvánica entre el surco de desgaste activo y la superficie no desgastada que lo rodea, y cuya película de óxido no ha sido eliminada por el efecto mecánico ¹⁰³⁻¹⁰⁷. La corriente anódica generada en la huella de desgaste tribo-activada es contrarrestada por la corriente catódica que fluye sobre la superficie del material que permanece en estado pasivo. Este flujo de corriente no puede ser medido en ensayos llevados a cabo en condiciones de potencial a circuito abierto. Por esta razón, el WE se acopla a un ME a través de un amperímetro de resistencia cero (ZRA). Como resultado del acoplamiento, el WE será polarizado hasta un potencial mixto entre el $E_{oc(WE)}$ y el $E_{oc(ME)}$, y la corriente medida mediante el ZRA será el flujo neto de corriente entre las áreas anódicas y catódicas del WE a este potencial mixto. En la figura 67 se muestra el efecto que produce el acoplamiento del microcátodo de platino sobre las medidas de EES de los recubrimientos deslizando frente a corindón en una solución de NaCl 0.06 M.

En condiciones estáticas, el acoplamiento del WE al ME provoca una desviación del potencial del recubrimiento LC en torno a los 10 mV y la densidad de corriente que fluye entre ambos es inferior a los $0.1 \mu A/cm^2$ (figura 67a). Este cambio es similar al encontrado en estudios

previos^{97, 108}, la corriente galvánica que se genera entre el WE y el ME es considerablemente más pequeña a la que se obtendría si se acoplara un segundo electrodo idéntico al WE en lugar del microcátodo⁹⁷. Por lo que se considera que el diseño del microcátodo es adecuado para las medidas de EES. Durante el deslizamiento, el efecto sobre el potencial de corrosión es similar al registrado en condiciones estáticas, se produce una variación del mismo de aproximadamente unos 10 mV (figuras 67b y 67c), no obstante, el cambio en la densidad de corriente de los recubrimientos es mayor, por las razones que se explicarán a continuación. La respuesta de EES del recubrimiento FSL acoplado al microcátodo es similar al de las otras dos capas, por lo que no se presenta su evolución.

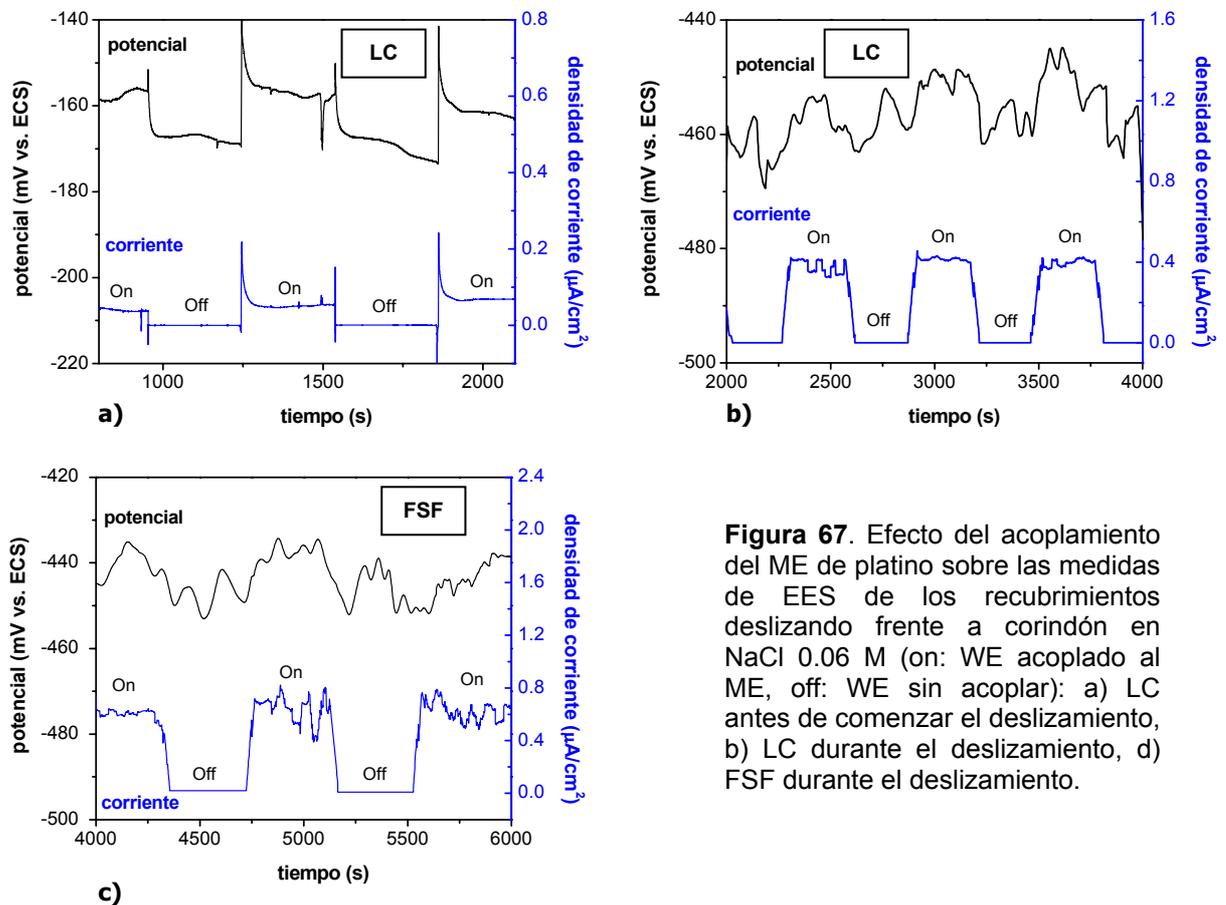


Figura 67. Efecto del acoplamiento del ME de platino sobre las medidas de EES de los recubrimientos deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M (on: WE acoplado al ME, off: WE sin acoplar): a) LC antes de comenzar el deslizamiento, b) LC durante el deslizamiento, d) FSL durante el deslizamiento.

Una vez comprobado que el diseño del ME es adecuado, se registró la evolución del potencial de los tres recubrimientos antes, durante y después del deslizamiento frente a corindón en NaCl 0.06 M, mediante medidas convencionales de potencial a circuito abierto y medidas de EES (Figura 68). En ambos estados (acoplado y no acoplado al ME), el potencial de los recubrimientos sufre una disminución importante al comenzar el deslizamiento. Después del

periodo de rodaje, el potencial experimenta algunas fluctuaciones con el tiempo; y al finalizar el ensayo, el potencial aumenta hasta alcanzar el valor registrado antes de iniciarse el deslizamiento.

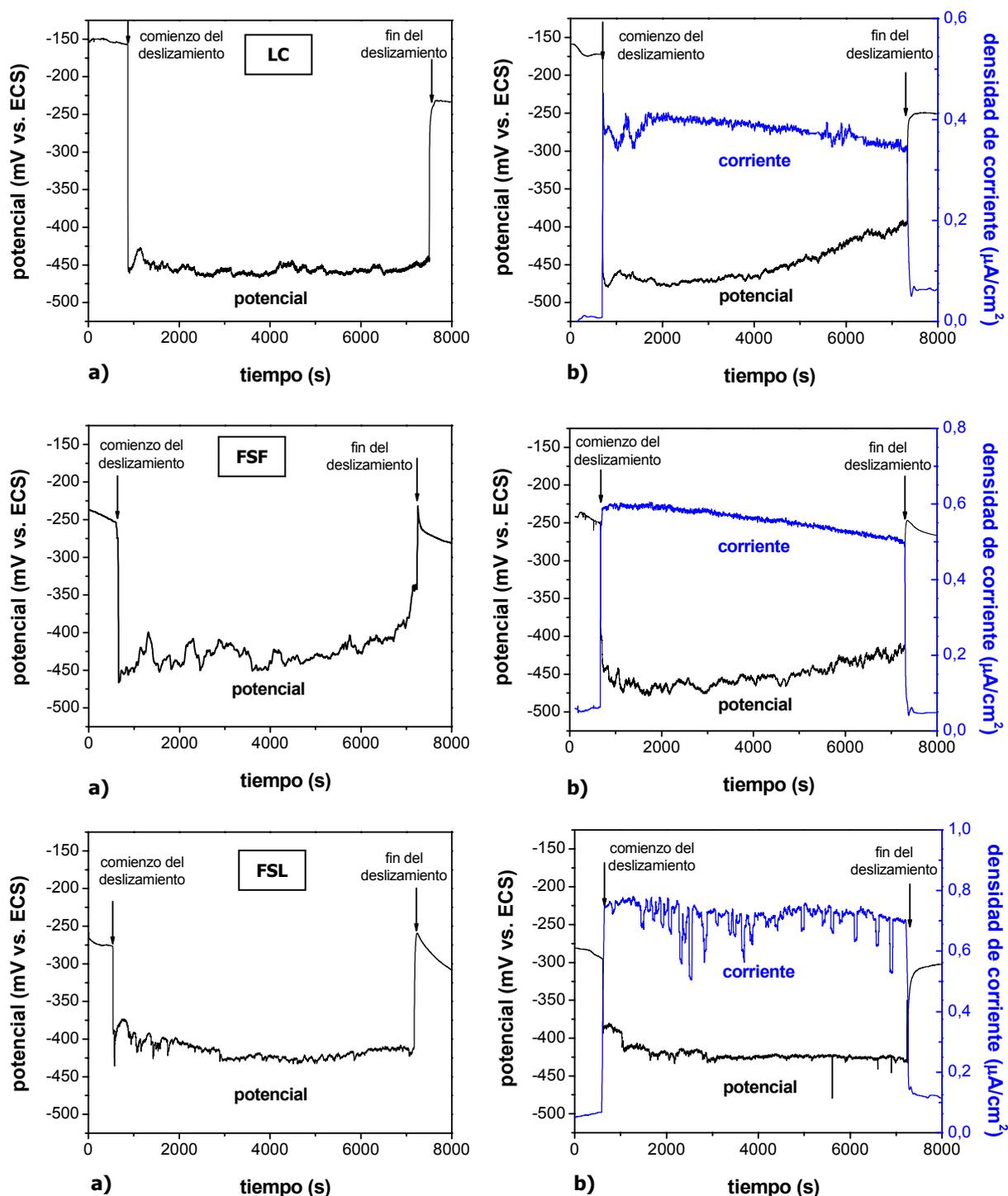


Figura 68. Medidas de espectroscopía de emisión electroquímica de los 3 recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M (parámetros de deslizamiento: 5 N, 3 Hz, 0.04 m/s, 20000 revoluciones): a) condiciones de potencial a circuito abierto y b) acoplamiento al ME de platino.

La densidad de corriente medida con el microcátodo de platino crece significativamente al comienzo del desgaste, y su evolución está en fase con las variaciones de potencial. En ausencia de deslizamiento, la densidad de corriente registrada es inferior a los $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Completado el ensayo, la densidad de corriente que fluye entre el WE y el ME recupera el nivel registrado antes del contacto mecánico. Celis et al. han observado un comportamiento similar en aceros inoxidable inmersos en soluciones con cloruros y bajo condiciones de deslizamiento bidireccional ^{98,99}.

Estas variaciones de potencial y corriente sugieren que se está produciendo un proceso de activación de la superficie. Es decir, durante el periodo de rodaje se elimina la película pasiva formada sobre la superficie de las capas, las cuales permanecen parcialmente activas durante el ensayo de deslizamiento y, finalmente, al suprimir la carga, la película pasiva crece de nuevo sobre la superficie del material y, por tanto, disminuye la densidad de corriente. De la explicación anterior es importante aclarar que se está denominando película pasiva a los productos de corrosión que se forman sobre los tres recubrimientos inmersos en la solución de NaCl. A partir del estudio del comportamiento frente a la corrosión de las capas en este mismo medio, se extrajo que únicamente se forma una verdadera película pasiva estable en el caso del recubrimiento LC. No obstante, aunque la película de óxidos formada sobre la superficie de las otras dos capas no posee la homogeneidad, compacidad y estabilidad de una película pasiva, ésta confiere una determinada protección a los recubrimientos y su eliminación debido al contacto mecánico produce un efecto semejante al de la eliminación de la película pasiva sobre las medidas de EES registradas. Por lo tanto, una vez clarificado este aspecto, se va a seguir empleando el término de “película pasiva” para denominar a la capa de óxidos/hidróxidos que se forma sobre cada uno de los recubrimientos, aunque el carácter protector de cada una de ellas es distinto (ver apartado 3.3).

A partir de las medidas de EES se deduce que una caída de potencial se corresponde con un incremento en la densidad de corriente, y viceversa. Esto puede apreciarse de forma más clara al ampliar los datos electroquímicos que se representan en la figura 68 (ver figura 69). Se produce una variación periódica del potencial y de la densidad de corriente de corrosión durante la etapa de estado estacionario de los ensayos de corrosión-desgaste de las capas. Estas oscilaciones cíclicas de potencial y corriente son aproximadamente de 4 mV y 10 nA, respectivamente, para el recubrimiento LC, de 4 mV y 12 nA, respectivamente, para el recubrimiento FSF y de 7 mV y 16 nA, respectivamente, para el recubrimiento FSL. La

desviación del potencial de un electrodo hacia valores más nobles está asociada al crecimiento de una película pasiva sobre su superficie, por lo que la densidad de corriente disminuye. Por el contrario, la eliminación de esta película origina una desviación del potencial en la dirección negativa, y la densidad de corriente aumenta ¹⁰⁹.

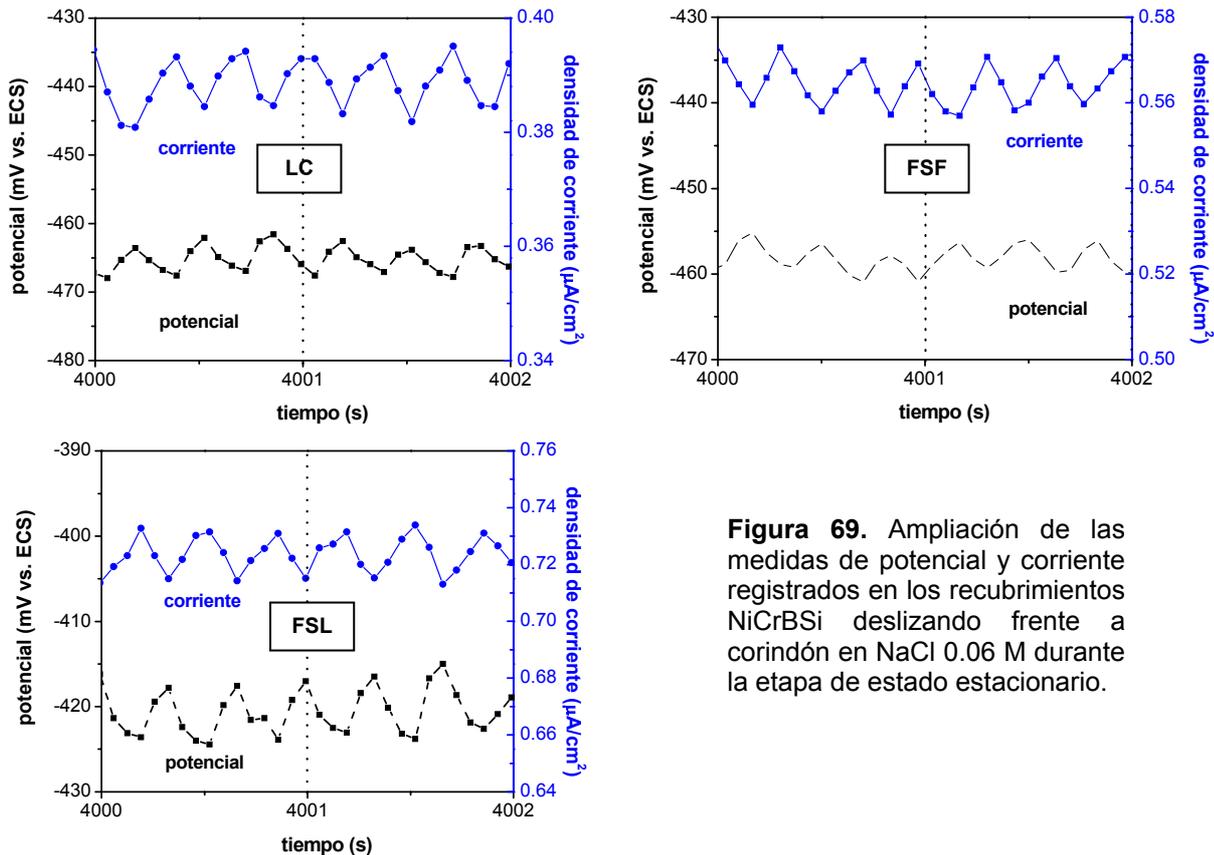


Figura 69. Ampliación de las medidas de potencial y corriente registrados en los recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M durante la etapa de estado estacionario.

Las fluctuaciones de potencial y de corriente revelan la sucesiva eliminación y recrecimiento de la película de óxidos sobre la superficie del surco de desgaste tribo-activado generado sobre los recubrimientos NiCrBSi durante el deslizamiento. La frecuencia a la cual ocurren estas fluctuaciones es de 3 Hz, que es la misma frecuencia del contacto mecánico (3 Hz). Esto significa que la rotura y el recrecimiento de la película pasiva se produce en cada ciclo deslizado. En 1 segundo, el disco gira 3 revoluciones completas bajo el contracuerpo, en cada una de las cuales la película pasiva se rompe y vuelve a formarse. Estos resultados acerca de la frecuencia de pasivación y despasivación no concuerdan con los resultados extraídos del trabajo de Celis et al. ⁹⁷, en el cuál se dedujo que la rotura y el re-crecimiento de la película pasiva formada sobre un acero inoxidable AISI 304 deslizando frente a corindón en Na₃PO₄ 0.02 M no ocurre durante cada ciclo deslizado, sino que tiene lugar cuando esta película ha

alcanzado un espesor crítico. La disimilitud de los resultados no es sorprendente, ya que se trata de materiales y condiciones tribológicas muy diferentes. Sin embargo, cabe señalar que la frecuencia de adquisición de las medidas electroquímicas que emplearon no era lo suficientemente elevada como para obtener varios datos de potencial y de corriente por revolución. Es decir, sólo registraron un valor de potencial y de corriente (1 Hz) por cada 10 ciclos deslizados (10 Hz), por lo que no se dispone de puntos suficientes para estudiar como fluctúa el potencial y la densidad corriente en cada ciclo mecánico. Por tanto, creemos que siempre se debería emplear una frecuencia de adquisición de EES que proporcione, al menos, 3 medidas por ciclo.

En el caso que aquí se analiza, se ha empleado una frecuencia de adquisición de EES de 15 Hz, por lo que se dispone de 5 datos de potencial y de densidad de corriente por ciclo deslizado (frecuencia del contacto mecánico= 3Hz). Esta frecuencia de muestreo de EES permite percibir la fluctuación periódica del potencial y de la densidad de corriente que se produce en cada ciclo, y que está asociada al proceso de rotura y recrecimiento de la película pasiva (ver figura 69).

Comportamiento tribológico

La figura 70a muestra la evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M, y acoplados al ME de platino, en función del número de ciclos deslizados. Se aprecian valores de fricción muy similares en todos los casos.

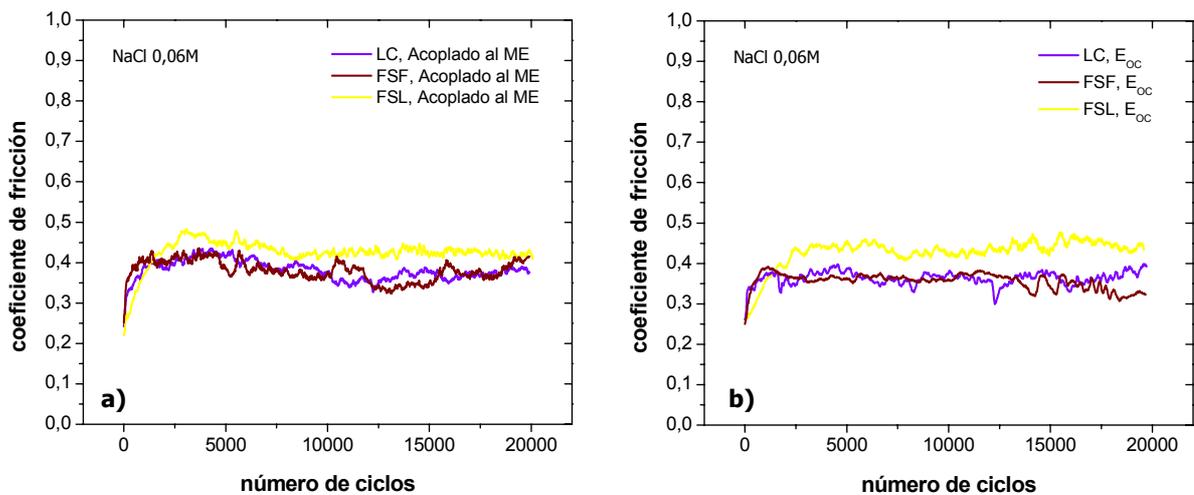


Figura 70. Evolución del coeficiente de fricción de las capas deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M (5N, 3Hz, 0,04 m/s, 20000 ciclos) a) acoplados al ME y b) en condiciones de potencial a circuito abierto.

Durante el periodo de rodaje, el coeficiente de fricción aumenta desde aproximadamente 0.2 hasta un valor en torno a 0.4. Esta transición en el coeficiente de fricción concuerda con la evolución observada en los valores de potencial y de densidad de corriente de corrosión del material (ver figura 68), e indica que el coeficiente de fricción de la película pasiva formada sobre la superficie de las capas es inferior al del material desnudo (ya que esta película es eliminada al comenzar el contacto mecánico).

Después del periodo de rodaje, los valores de fricción experimentan algunas fluctuaciones, que pueden estar asociadas con la cantidad de productos de corrosión-desgaste acumulados entre las superficies deslizantes en cada momento, aunque éstos se mantienen alrededor de un valor medio de 0.38 ± 0.03 , para el LC, 0.36 ± 0.02 , para el FSF, y 0.43 ± 0.02 , para el FSL. Estos coeficientes se han calculado mediante la suma y el promedio de todos los valores de fricción que siguen a la etapa de rodaje.

El coeficiente de fricción del FSL es ligeramente superior al de las otras dos capas, hecho que también se observó en el deslizamiento en seco y que se debe al fuerte mecanismo de adhesión que sufre este material durante el deslizamiento. No obstante, en este caso, la diferencia en el valor de fricción es menor. Lo que indicaría que el efecto lubricante que ejerce el electrolito reduce la tendencia a la adhesión entre las asperezas del contracuerpo y las del material del disco.

En la figura 70b se representan las curvas de fricción de los recubrimientos en condiciones de circuito abierto. No se observan variaciones significativas con respecto a la evolución que muestra la figura 70a. Por lo que puede deducirse que el acoplamiento al microcátodo no provoca ningún cambio en los valores de fricción de las capas. Bajo condiciones de E_{OC} , el coeficiente de fricción se sitúa en 0.37 ± 0.01 , para el LC, 0.36 ± 0.02 para el FSF, y 0.43 ± 0.03 , para el FSL.

El volumen de corrosión-desgaste de los recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en la solución de NaCl 0.06M se muestra en la figura 71. La pérdida total de material en el surco de desgaste (T) se ha determinado mediante perfilometría. El valor representado en la figura es la media aritmética del volumen medido en 3 ensayos, para cada una de las condiciones estudiadas (potencial a circuito abierto y acoplamiento al ME de platino).

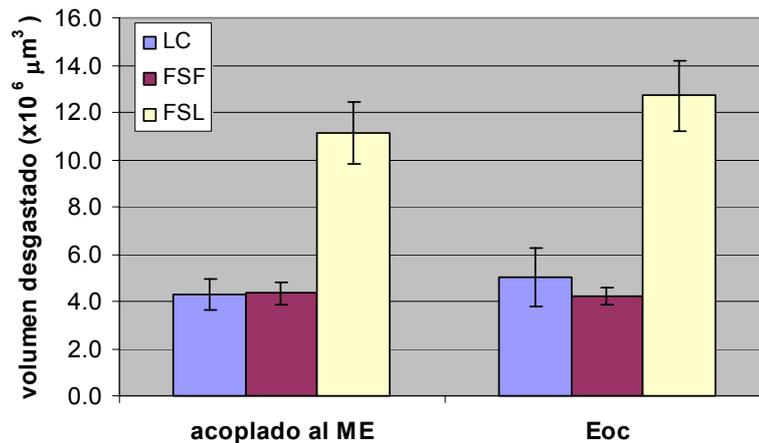


Figura 71. Volumen de desgaste determinado mediante perfilometría de las capas NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M, en condiciones de potencial a circuito abierto y acoplados a un ME de platino (5N, 3Hz, 0,04 m/s, 20000 ciclos).

Como puede verse, el acoplamiento al microcátodo de platino no incrementa la pérdida de material del proceso corrosión-desgaste de las capas. El volumen de desgaste de los recubrimientos LC y FSF es semejante, al igual que ocurre en condiciones de deslizamiento en seco, lo que probablemente se debe a la similar dureza superficial que poseen ambas capas. El recubrimiento FSL es el que presenta la pérdida de volumen superior, debido a su inferior dureza.

La superior resistencia a la corrosión del recubrimiento LC frente al FSF parece no ejercer una influencia significativa en su comportamiento frente a la tribocorrosión. No obstante, para poder efectuar esta comparación es necesario conocer qué porcentaje del material perdido corresponde sólo a corrosión (C), y qué porcentaje corresponde al factor de aceleración de la corrosión por el efecto mecánico (S_C).

A partir de los resultados de ruido electroquímico obtenidos, podemos integrar la corriente anódica registrada mediante el ME acoplado al WE durante el proceso de corrosión-desgaste y, empleando la ley de Faraday, puede calcularse una pérdida volumétrica electroquímica equivalente de material (V_e) (ver apartado 3.3.6.1). Esta corriente corresponde al flujo neto de corriente a través de las áreas anódicas y catódicas del electrodo de trabajo. Por lo que la pérdida de material calculada mediante la integración de dicha corriente, no puede referirse exclusivamente a la pérdida de material en el interior del surco de desgaste, sino a la del área total del WE expuesta al electrolito.

En base a lo anterior, la pérdida volumétrica electroquímica equivalente de material puede dividirse en dos contribuciones:

$$V_e = S_C + V_O \quad (12)$$

donde S_C es el factor de aceleración de la corrosión, es decir, el incremento de las pérdidas por corrosión debido al efecto mecánico en el interior del surco de desgaste; y V_O es la pérdida por corrosión en el resto del área del WE, fuera del surco de desgaste, que está expuesta a la solución durante el proceso de corrosión-desgaste. El valor del V_e calculado para cada una de las capas se recoge en la figura 72.

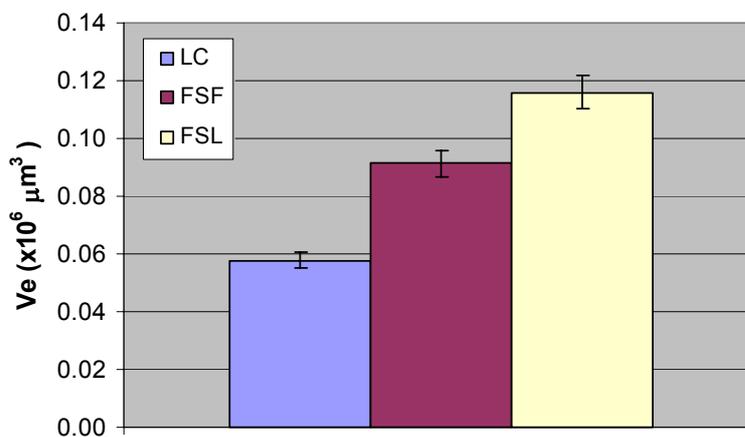


Figura 72. Pérdida volumétrica electroquímica equivalente de los recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M y acoplados a un ME de platino.

El volumen equivalente electroquímico del recubrimiento LC es menor al de las otras capas, lo que es lógico ya que, como se ha estudiado anteriormente, éste posee la cinética de corrosión más lenta. En todos los casos, el volumen computado es muy pequeño en comparación con el volumen total medido en el surco de desgaste $-T-$ (ver figura 71). Lo que significa que el factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico (S_C) también es muy pequeño en comparación con T . Además, en estado estático, la corriente anódica que fluye entre el WE y el ME es considerablemente inferior a la que se registra en condiciones de deslizamiento, por lo que se deduce que la degradación debida sólo a corrosión (C) también sería insignificante en comparación con V_e . Por lo tanto, se concluye que los términos C y S_C constituyen una proporción minúscula del volumen total desgastado $-T-$. La pérdida de material durante el

proceso de tribocorrosión se debe principalmente a un desgaste mecánico acelerado por la corrosión. Es decir, el desgaste se produce a través de una eliminación mecánica periódica de la película pasiva que se forma sobre la superficie de las muestras NiCrBSi inmersas en la solución de NaCl 0.06 M.

Morfología de las huellas de desgaste

Después de los ensayos de tribocorrosión, la superficie de los recubrimientos fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido. No se han encontrado diferencias entre la morfología de los surcos de desgaste generados en condiciones de acoplamiento al ME y los generados en condiciones de no-acoplamiento, por lo que sólo se van a mostrar micrografías del primer caso. Tal y como se aprecia en la figura 73, una gran cantidad de productos de corrosión-desgaste se acumulan en el borde externo del surco después del ensayo (figuras 73a, 73c, 73e). Estos óxidos provienen de fragmentos de la película pasiva formada sobre la superficie de las capas, la cual se elimina periódicamente por el contacto mecánico.

En general, el aspecto de los surcos es suave; sólo se aprecian algunas estrías de abrasión, probablemente generadas por las duras asperezas de la bola de corindón, y algunas picaduras, sobre todo en el interior del surco FSF (figura 73c). Estas picaduras pueden estar relacionadas con la porosidad remanente que posee la capa FSF, los poros constituyen puntos críticos para el inicio del ataque en el surco de desgaste activo. En el exterior de las huellas, no se aprecian picaduras por corrosión.

En el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos, se analizó como afectan los aspectos microestructurales a la formación de la película pasiva sobre la superficie de cada uno de ellos (apartado 4.2). La existencia de fases enriquecidas en cromo dispersas en la matriz de Ni acelera localmente la reacción catódica, debido a que la densidad de corriente de intercambio para la reacción catódica sobre estas fases más nobles es superior a la de la matriz que las rodea. Esto provoca la formación de un par galvánico. Asimismo, la eliminación mecánica de la película pasiva durante el deslizamiento aumenta el efecto de corrosión galvánica en el interior de la huella de desgaste.

Además de un potencial electroquímico más noble, las fases intermetálicas poseen una dureza muy elevada que las hace soportar de forma íntegra las condiciones de carga y deslizamiento a las que están sometidas. Todos estos factores determinan la morfología de las superficies de desgaste generadas (figuras 73b, 73d y 73f). Las imágenes de SEM revelan que se ha

producido un proceso de corrosión tribo-activada en el interior del surco de desgaste. El resto del área del material expuesta al electrolito no exhibe ningún indicio de corrosión.

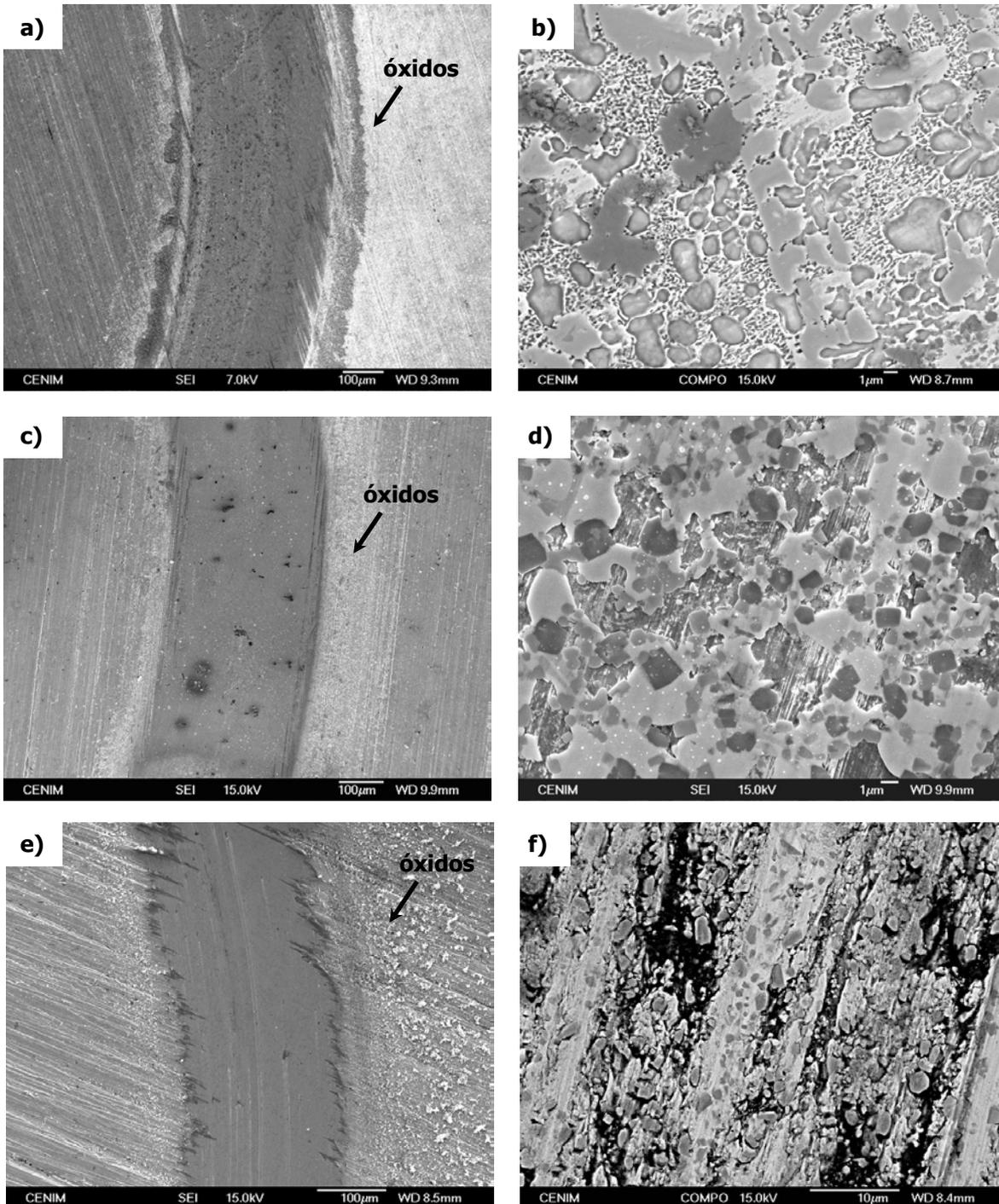


Figura 73. Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas sobre los recubrimientos NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M: a) y b) LC; c) y d) FSF; e) y f) FSL.

En resumen, puede concluirse que la eliminación de material durante el proceso de tribocorrosión de las capas NiCrBSi procede, principalmente, a través de un mecanismo repetido de delaminación mecánica de la película de óxidos, el cual podría acelerar el proceso de corrosión galvánica entre fases limítrofes que poseen diferente potencial electroquímico.

4.4.2 Ensayos de polarización potenciodinámicos

Se llevaron a cabo curvas de polarización potenciodinámicas antes y durante los ensayos de tribocorrosión (parámetros de desgaste: 5 N, 3 Hz, 0,04 m/s). El objetivo de estos ensayos es evaluar la influencia del deslizamiento en el comportamiento bajo polarización de los materiales. Los resultados se representan en la figura 74.

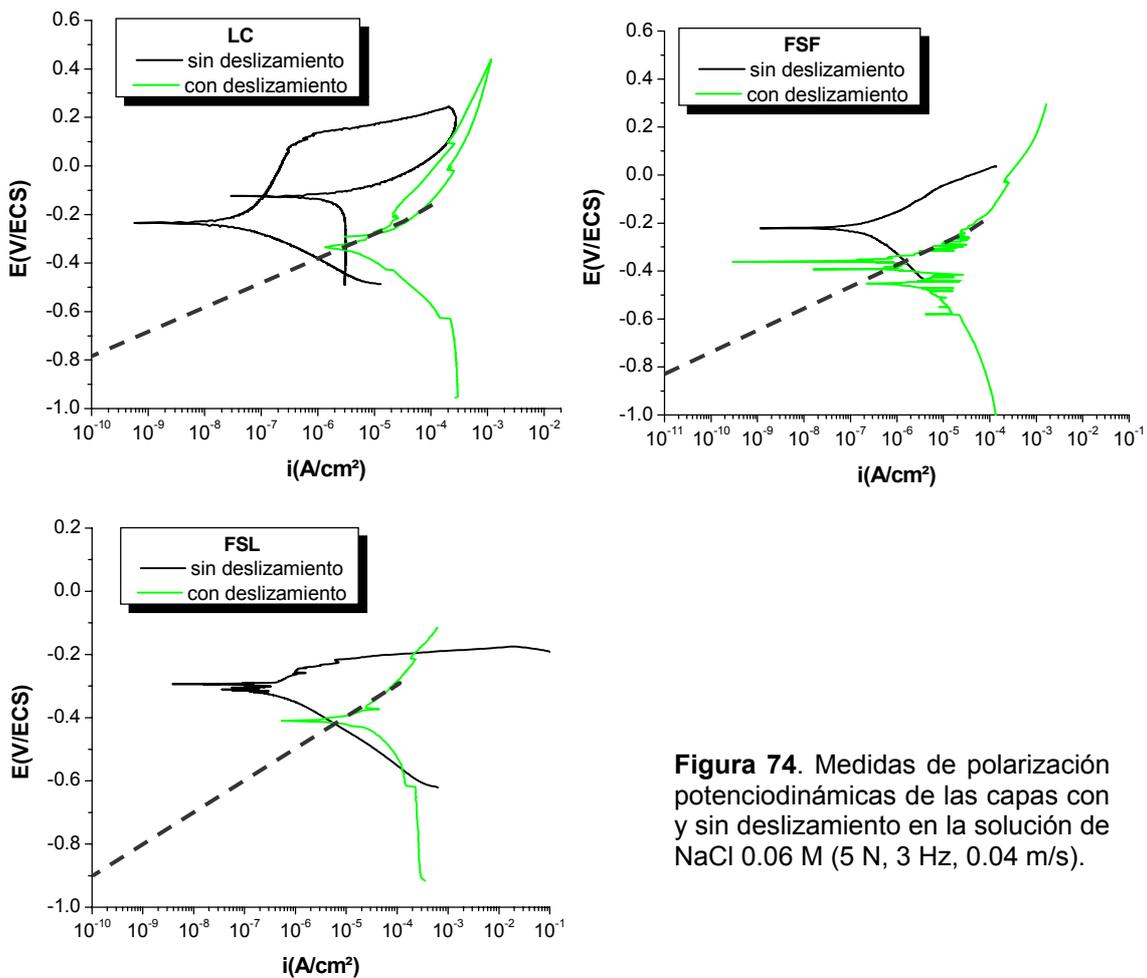


Figura 74. Medidas de polarización potenciodinámicas de las capas con y sin deslizamiento en la solución de NaCl 0.06 M (5 N, 3 Hz, 0.04 m/s).

Como se estudió en el apartado 4.2, en condiciones de polarización sin deslizamiento, sólo el recubrimiento LC exhibe un tramo de pasividad, de alrededor de 400 mV. Esta rama pasiva no es visible en condiciones de deslizamiento ya que, como se ha deducido de los ensayos de ruido electroquímico, la película de óxidos que se forma es eliminada periódicamente debido al contacto mecánico. La fricción produce un incremento en la densidad de corriente de corrosión de las tres capas, en el plaqueado láser la $i_{pas}=1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² pasa a ser $i_{corr}=6.5 \cdot 10^{-6}$ A/cm²; en el FSF la $i_{corr}=2 \cdot 10^{-7}$ A/cm² pasa a ser $i_{corr}=8 \cdot 10^{-6}$ A/cm²; y en el FSL la $i_{corr}=1 \cdot 10^{-6}$ A/cm² pasa a ser $i_{corr}=2.5 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Además, el potencial de corrosión de los recubrimientos se desvía hacia valores más negativos. Se confirma, por tanto, que el comportamiento electroquímico es modificado de forma significativa durante el deslizamiento.

El trazado de las curvas bajo condiciones de deslizamiento es de gran utilidad para la determinación del potencial de protección catódica que hay que aplicar a un sistema concreto para evitar el fenómeno de corrosión. De acuerdo con los principios electroquímicos de la protección catódica¹¹⁰, este potencial coincide con el punto en el cual la rama anódica corta al eje de ordenadas, y en el que la velocidad neta de la reacción anódica es cero (no existe disolución del metal). En la figura 74 se aprecia la prolongación de la rama anódica de cada uno de los recubrimientos hasta cortar con el eje de ordenadas. Este punto de corte sirve como referencia para seleccionar el potencial catódico a emplear en los ensayos bajo control electroquímico.

4.4.3 Ensayos bajo control electroquímico

La aplicación de un potencial catódico durante los ensayos de corrosión-desgaste va a permitir evaluar como se comportarían los materiales cuando sobre su superficie no existe una película de óxidos. Bajo estas condiciones, no es posible la disolución activa o formación de la película pasiva sobre la superficie del material. Por lo que su comportamiento frente al desgaste puede diferir considerablemente del que presentan las superficies pasivas. La pérdida total de material se deberá a un desgaste principalmente mecánico (W) en condiciones de lubricación. La tasa de desgaste de un material bajo condiciones de polarización catódica, no es necesariamente una medida representativa del desgaste puramente mecánico que se produciría en condiciones de potencial a circuito abierto en la solución objeto de estudio. Esto se debe a que el potencial catódico aplicado puede modificar el estado superficial del material y, por tanto, las

condiciones tribológicas de la zona de contacto podrían diferir ¹¹¹. En consecuencia, los resultados que se obtienen de estos ensayos deben ser interpretados con cautela. A pesar de estos inconvenientes, éste es uno de los escasos métodos existentes para medir de forma aproximada la contribución del desgaste mecánico al desgaste total que se produce en un fenómeno de tribocorrosión. Por lo que pueden extraerse ciertas deducciones del mismo.

Otro procedimiento empleado para cuantificar el desgaste mecánico consiste en realizar los ensayos en un fluido con las mismas propiedades hidrodinámicas y de lubricación que el electrolito de ensayo, pero cuya agresividad sea mínima. Este método también tiene sus inconvenientes, ya que en ocasiones puede ser muy difícil inhibir la corrosividad de un medio. Y aunque se logre que ésta sea muy reducida, no puede garantizarse que sea totalmente nula. Además, al igual que en el caso anterior, el estado superficial del material también podría verse modificado.

Teniendo en cuenta el trazado de los diagramas de polarización en condiciones de deslizamiento (ver figura 74), y con objeto de evaluar el efecto del potencial catódico aplicado en el comportamiento tribológico del sistema, el recubrimiento LC fue polarizado a distintos potenciales (-600 mV, -800 mV, -1000 mV y -1200 mV vs. ECS). En la figura 75 se representa la variación de la tasa de desgaste (definida como la pérdida de volumen por unidad de distancia deslizada y por unidad de carga aplicada) en función del potencial aplicado.

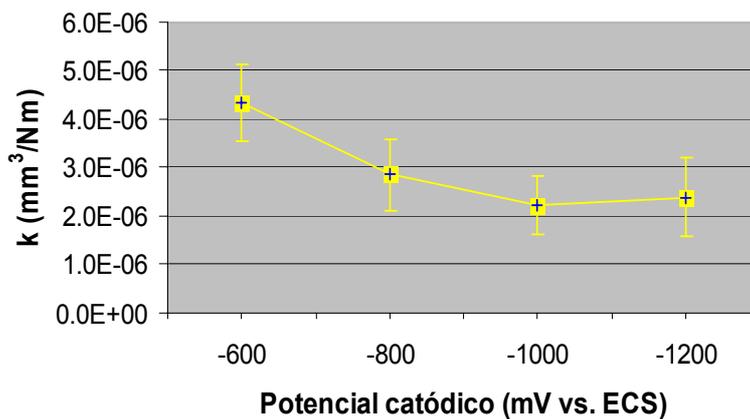


Figura 75. Tasa de desgaste del recubrimiento LC deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M en función del potencial de polarización catódico aplicado (5 N, 3 Hz, 0.04 m/s, 20000 revoluciones).

Aunque se intuye una leve disminución de la tasa de desgaste al aumentar el potencial de polarización catódica en valor absoluto, los valores registrados son muy similares. La barra de error de cada medida se encuentra incluida en la barra de error de la medida que la precede y de la que le sigue. Por tanto, la tasa de desgaste del material puede considerarse

aproximadamente estable en el rango de potenciales aplicados. Tampoco se aprecian cambios significativos en el valor del coeficiente de fricción con el potencial de polarización (Figura 76), el cual aumenta ligeramente desde aproximadamente 0.5 hasta 0.6.

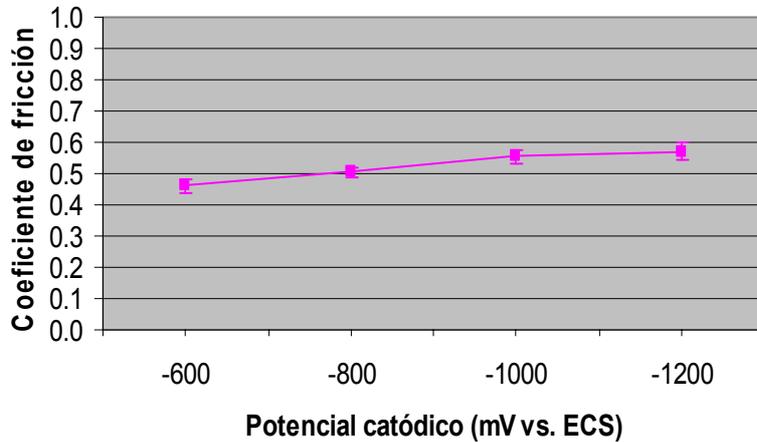


Figura 76. Coeficiente de fricción del recubrimiento LC deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M en función del potencial de polarización catódico aplicado (5 N, 3 Hz, 0.04 m/s, 20000 revoluciones).

En vista de estos resultados, el potencial de protección catódica seleccionado para evaluar la contribución del desgaste mecánico “puro” al desgaste corrosivo de los recubrimientos ha sido -800 mV v. ECS. La aplicación de un potencial más bajo no va a suponer un beneficio en términos de pérdida de material.

La figura 77 recoge el volumen de desgaste de los recubrimientos en condiciones de potencial a circuito abierto (E_{OC}) y bajo polarización catódica (PC), junto con el volumen electroquímico equivalente de material (V_e) obtenido a partir de las medidas de ruido electroquímico.

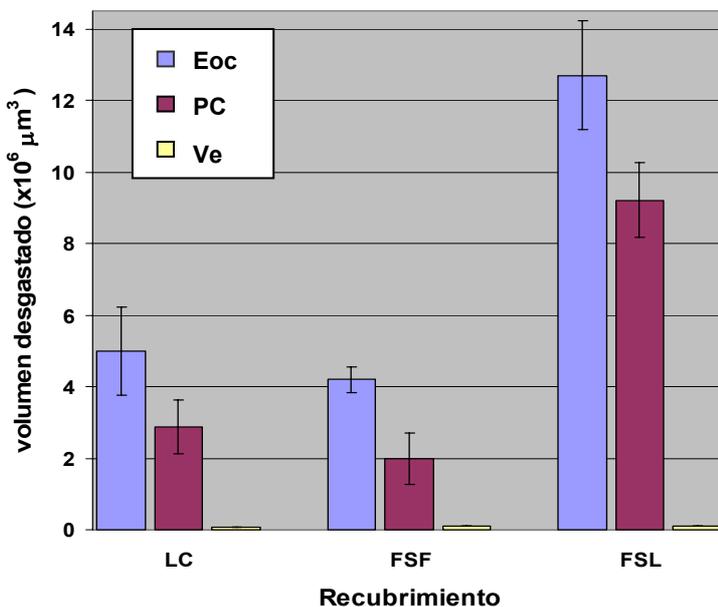


Figura 77. Pérdida de material de las capas NiCrBSi deslizando frente a corindón en NaCl 0.06 M (5 N, 3 Hz, 0.04 m/s, 20000 revoluciones), en condiciones de potencial a circuito abierto (E_{oc}) y bajo protección catódica (PC). V_e : volumen electroquímico equivalente de material obtenido a partir de las medidas de ruido electroquímico.

Como se ha razonado previamente, la pérdida de material debido al efecto puramente corrosivo (C), así como al factor sinérgico de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico (S_C), cuyo valor está englobado dentro del valor de V_e , representan una proporción muy pequeña del volumen total desgastado (T) en el proceso de tribocorrosión de las capas. Siendo la suma de ambos términos ($C+S_C$) inferior al 2% en todos los casos. Por tanto, se deduce que la eliminación de material se debe, fundamentalmente, a un desgaste mecánico (W) y a la componente sinérgica de aceleración del mismo debido a la corrosión (S_W). Asimismo, si consideramos que el desgaste medido en condiciones de protección catódica proporciona un valor aproximado del desgaste “puramente” mecánico (W), quedarían identificados todos los términos de la ecuación (11). El factor S_W se obtendría a partir de la diferencia: $T-W \approx E_{OC-PC}$. Es importante subrayar que esta aproximación sólo proporciona una estimación de su valor.

En base a lo anterior, la pérdida de material “puramente” mecánica constituye el 56%, 48%, y 73% de T en el recubrimiento LC, FSF y FSL, respectivamente. El porcentaje restante sería fundamentalmente atribuible a la componente sinérgica de aceleración del desgaste debido al efecto corrosivo S_W .

Morfología de las huellas de desgaste

El análisis por perfilometría de los surcos de desgaste generados bajo condiciones de PC y Eoc no revela diferencias significativas en la geometría de los mismos, tal y como se aprecia en la figura 78.

La anchura de ambas huellas es muy similar y también lo es la forma de su perfil. Esto sostiene la hipótesis de que el efecto mecánico es el factor clave en la pérdida de material de las capas.

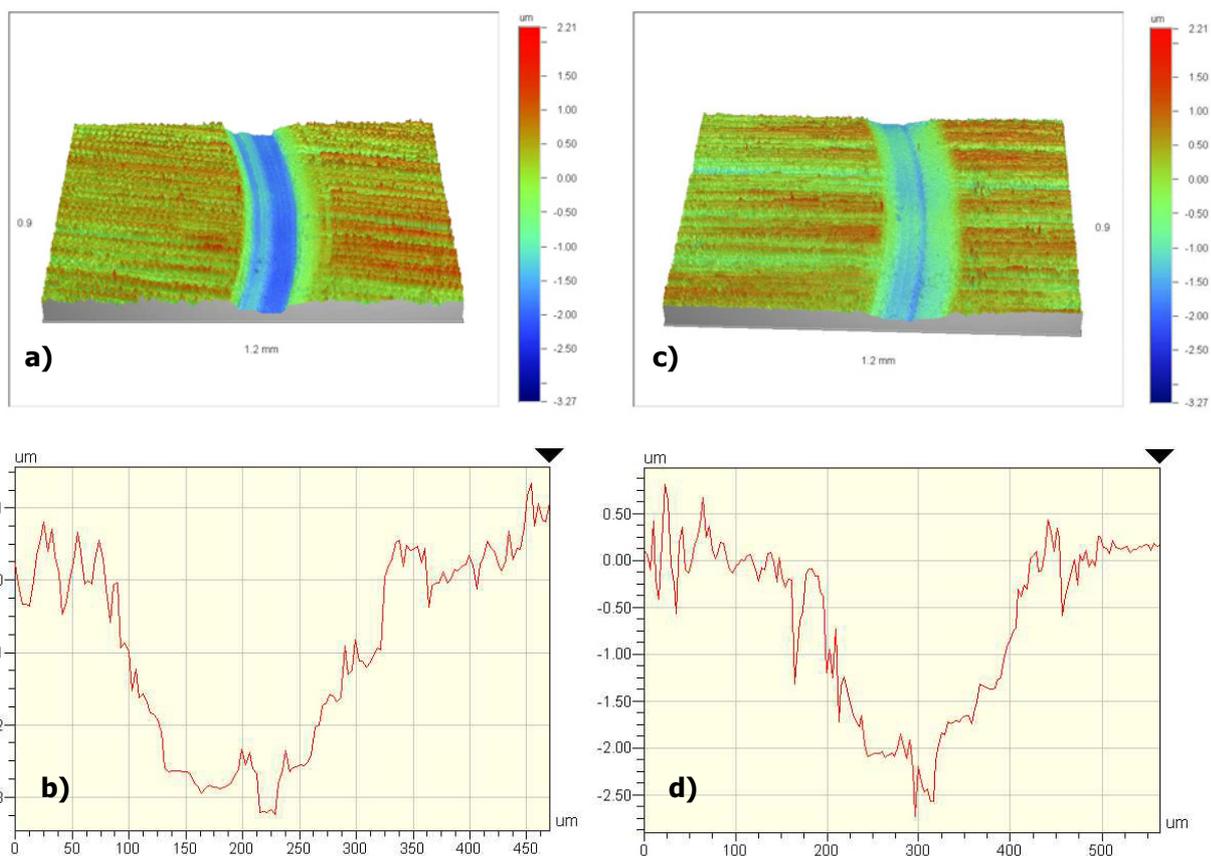


Figura 78. Aspecto tridimensional y perfil transversal de los surcos de desgaste generados en el recubrimiento LC (5 N, 3 Hz, 0.04 m/s, 20000 revoluciones): a) y b) en condiciones de potencial a circuito abierto, c) y d) bajo protección catódica (-800 mV vs. ECS).

Aunque la forma tridimensional del surco de desgaste es semejante en ambos casos, el aspecto de las superficies de desgaste generadas tras los ensayos de polarización catódica difiere claramente del observado en condiciones de potencial a circuito abierto y con el acoplamiento al microelectrodo (figura 79). En las tres capas, las huellas de desgaste obtenidas bajo potencial catódico se encuentran libres de productos de corrosión y presentan estrías de abrasión que siguen la dirección de deslizamiento. Esta morfología, similar a observada en el apartado 4.3.2, es característica de un proceso de abrasión a dos cuerpos y está provocada por las duras asperezas del contracuerpo de alúmina. El potencial catódico aplicado evita el crecimiento de la película de óxidos sobre la superficie del material, la cual, en condiciones de potencial a circuito abierto y con el acoplamiento al microcátodo, era eliminada periódicamente por el efecto mecánico. Por lo tanto, la polarización catódica ha conseguido suprimir el efecto

corrosivo del medio y el factor sinérgico de aceleración del desgaste mecánico por efecto de la corrosión, es decir, la delaminación de la película de óxidos en cada ciclo mecánico.

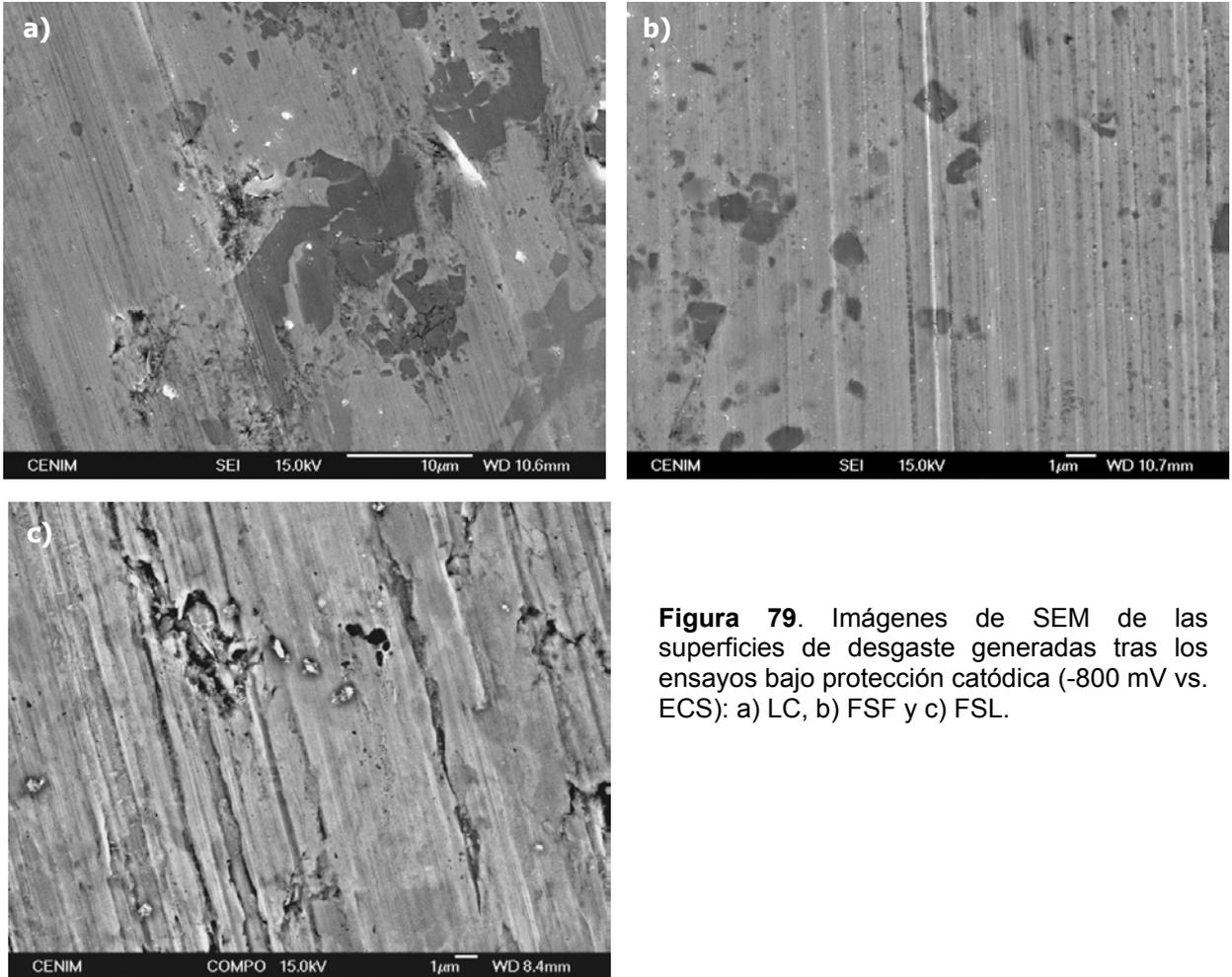


Figura 79. Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas tras los ensayos bajo protección catódica (-800 mV vs. ECS): a) LC, b) FSF y c) FSL.

Además de cuantificar los distintos términos que componen el volumen total desgastado en el sistema de tribocorrosión. Los resultados obtenidos en este estudio demuestran la dependencia mutua que existe entre los mecanismos mecánicos y electroquímicos de pérdida de material de los recubrimientos NiCrBSi sujetos a deslizamiento en una solución corrosiva de NaCl 0.06 M. La existencia de una película de óxidos no sólo determina la degradación electroquímica del metal, sino que también juega un papel crucial en el comportamiento mecánico de la superficie del material.

Referencias

- 1.- G.A. Sarychev, A.N. Safonov, M.I. Shakhnovskii, V.V. Shibaev, M. Shchavelin, *Elektronnaya Obrabotka Materialov* 6 (1986) 30-37.
- 2.- O. Knotek, E. Lugscheider, *J. Vac. Sci. Technol* 11 (4) (1974) 798-801.
- 3.- O. Knotek, E. Lugscheider, H. Reimann, *J. Vac. Sci. Technol* 12 (4) (1975) 770-772.
- 4.- H. Berns, A. Fischer, W. Theisen, *Microstructural Science, Volume 18, ASM Internacional* (1990) 327-345.
- 5.- L.E. Gil and M.H. Staia, *Surface Engineering* 18 (2002) 309-315.
- 6.- H.-J. Kim, S.-Y. Hwang, C.-H. Lee, P. Juvanon, *Surf. Coat. Tech.* 172 (2003) 262-269.
- 7.- J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, *Tribology International* 36 (2003) 181-187.
- 8.- M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2005) 2465-2473.
- 9.- G. Xu, M. Kutsuna, Z. Liu, H. Zhang, *Mater. Sci. Engn. A417* (2006) 63-72.
- 10.- P. Gilgien, W. Kurz, *Mater. Sci. Engn. A178* (1994) 199-201.
- 11.- W. Kurz, R. Trivedi, *Mater. Sci. Engn. A179/A180* (1994) 46-51.
- 12.- W. Kurz, R. Trivedi, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1-17.
- 13.- R. Trivedi, W. Kurz, *Acta Metall. Mater.* 42 (1) (1994) 15-23.
- 14.- Q. Ming, L.C. Lim, Z.D. Chen, *Surf. Coat. Tech.* 106 (1998) 174-182.
- 15.- C.H. Lee, K.O. Min, *Surf. Coat. Tech.* 132 (2000) 49-57.
- 16.- R. Vilar, *Journal of Laser Applications* 11 (1999) 64-79.
- 17.- A. Frenk, W. Kurz, *Wear* 174 (1994) 81-91.
- 18.- Q. Li, D. Zhang, T. Lei, Ch. Chen, W. Chen, *Surf. Coat. Tech.* 137 (2001) 122-135.
- 19.- Z. Dawei, T. Li, T.C. Lei, *Surf. Coat. Technol.* 110 (1998) 81-85.
- 20.- D.-W. Zhang, T.C. Lei, J.-G. Zhang, J.-h. Ouyang, *Surf. Coat. Tech.* 115 (1999) 176-183.
- 21.- A. Conde, F. Zubiri, J. de Damborenea, *Mater. Sci. Engn. A334* (2002) 233-238.
- 22.- R.L. Sun, D.Z. Yang, L.X. Guo, S.L. Dong, *Surf. Coat. Tech.* 132 (2000) 251-255.
- 23.- C.P. Paul, A. Jain, P. Ganesh, J. Negi, A.K. Nath, *Optics and Lasers in Engineering* 44 (2006) 1096-1109.
- 24.- R. May, *J. Inst. Metals*, 40, 141 (1928).
- 25.- T. P. Hoar, *J. G. Mines, J. Iron Steel Inst.*, 182, No. 124, 156 (1965).
- 26.- T. P. Hoar, J. M. West, *Proc. Roy. Soc.*, A268, 304 (1962).
- 27.- B. Lovrecek, S. Lipanovic, *Corr. Sci.* 10 (1970) 865-874.

- 28.- J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, B. Rao, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1133.
- 29.- R.E. Hummell, R.J. Smith, *Corr. Sci.* 28 (1988) 279-288.
- 30.- B. Macdougall, *Corr. Sci.* 28 (2) (1988) 211-216.
- 31.- B. Macdougall, D.F. Mitchell, M.J. Graham, *Corrosion* 38 (1982) 85.
- 32.- R.J. Smith, R.E. Hummell, J.R. Ambrose. *Corr. Sci.* 27 (1987) 815-826.
- 33.- R.E. Hummell, R.J. Smith, E.D. Verink, *Corr. Sci.* 27 (1987) 803-813.
- 34.- Z. Szklarska-Smialowska, *Corr. Sci.* 12 (6) (1972) 527-536.
- 35.- J. R. Vilche, A. J. Arvía, *Corr. Sci.* 15 (6-12) (1975) 419-431.
- 36.- R.E. Hummell, R.J. Smith, *Corr. Sci.* 30 (1990) 849-854.
- 37.- L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion*, Vol. 1, Oxford (1994) pp. 4:116.
- 38.- J. Horvath, H.H. Uhlig, *J. electrochem. Soc.* 115 (1968) 791.
- 39.- G. Economy, R. Speiser, F.H. Beck, M.G. Fontana, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 337.
- 40.- Z. Szklarska-Smialowska, *Corr. Sci.* 33 (8) (1992) 1193-1202.
- 41.- L. L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, *Corrosion*. Vol.2, Oxford (1994) pp. 10:6.
- 42.- M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pourbaix, 1st Ed Pergamon Press. London Cop. 1966.
- 43.- M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- 44.- G.W. Walter, *Corrosion Science* 26 (9) (1986) 681-703.
- 45.- E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. Wit, *Corrosion Science* 36 (8) (1994) 1313-1346.
- 46.- J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, A.V. Benedetti, F. Climent, *Surf. Coat. Tech.* 153 (2002) 107-113.
- 47.- P.H. Suegama, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti, J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 627-634.
- 48.- K.M. Ismail, A.M. Fathi, W.A. Badawy, *Corrosion Science* 48 (2006) 1912-1925.
- 49.- W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3603-3608.
- 50.- C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1257-1273.
- 51.- C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1881-1890.
- 52.- Sugimoto, Y. Sawada, *Corrosion Science* 17 (1977) 425.
- 53.- J. Bessone, C. Mayer, K. Jüttner, W. J. Lorentz, *Electrochimica Acta* 28 (2) (1983) 171-175.

- 54.- M. Keddam, C.Kuntz, H. Takenouti, D. Schuster, D. Zuili, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 87-97.
- 55.- D.K. Merl, P. Panjan, M. Cekada, M. Macek, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1527-1533.
- 56.- W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 693-702.
- 57.- M.A. Ameer, A.M. Fekry, F. El-Taib Heakal, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 43-49.
- 58.- M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 504 (2001) 29-44.
- 59.- P. Girault, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, L. Marechal, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* 174 (2001) 439-452.
- 60.- J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, J.F. Silvain, R. Sabot, *Appl. Surf. Sci.* 151 (1999) 49-62.
- 61.- P. Steiner, Th. Straub, Fr. Reinert, R. Zimmermann and S. Hüfner, *Surf. Sci.*, 291 (1993) 154-166.
- 62.- Y.W. Gu, B.Y. Tat, C.S. Lim, M.S. Yong, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 2038-2049.
- 63.- A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcurs, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3957-3964.
- 64.- P. Keller, H.-H. Strehblow, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1939-1952).
- 65.- P. Marcus, J.M. Grimal, *Corros. Sci.* 33 (1992) 805.
- 66.- E. Desimoni, C. Malitesta, P.G. Zambonin, J.C. Riviere, *Surf. Interface Anal.* 13 (1988) 173.
- 67.- O. Olivares, N.-v. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2894-2909.
- 68.- ASM International, *ASM Handbook, Friction, Lubrication and Wear Technology*, 3^a Edición, 1998, Estados Unidos de América, Vol. 18, pp. 476.
- 69.- ASM Internacional, *ASM Specialty Handbook, Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, 1^a Edición, 2000, Estados Unidos de América, pp. 17.
- 70.- S. Wilson, A.T. Alpas, *Surf. Coat Technol.* 94-95 (1997) 53-59.
- 71.- S. Wilson, A.T. Alpas, *Surf. Coat Technol.* 120-121 (1999) 519-527.
- 72.- R.I Trezona, D.N. Allsopp, I.M. Hutchings, *Wear* 225-229 (1999) 205-214.
- 73.- S. C. Lim, M. F. Ashby and J. H. Brunton, *Acta Metall.*, 35 (1987) 1343-1348.
- 74.- H. Kato, T. S. Eyre and B. Ralph, *Acta Metall.*, 42 (1994) 1703-1713.
- 75.- J. Zhang and A.T. Alpas, *Acta Mater.*, 45 (1997) 513-528.

- 76.- I. García, A. Ramil and J. P. Celis, *Wear* ,254 (2003) 429-440.
- 77.- C. Navas, I. García, Xingpu Ye, J. de Damborenea, J. P. Celis, *Wear* 260 (2006) 1096-1103.
- 78.- T.F.J. Quinn, *Wear*, 153 (1992) 179-200.
- 79.- T.F.J. Quinn, *Wear*, 175 (1994) 199-208.
- 80.- T.F.J. Quinn, *Wear*, 216 (1998) 262-275.
- 81.- H. So, *Wear* 184 (1995) 161-167.
- 82.- F.H. Stott, *Tribol. Int.* 31 (1-3) (1998) 61-71.
- 83.- S.C. Lim, M.F. Sabih, *Acta Metall.* 35 (1) (1987) 1-24.
- 84.- K.-H. Zum Gahr, D.V. Doane, *Metall. Trans.* 11A (1980) 613-620.
- 85.- W.M. Garrison, Jr., *Wear* 82 (1982) 123-220.
- 86.- W. Simm, S. Freti, *Wear* 129 (1989) 105-121.
- 87.- K. Anand, Kishore, *Wear* 85 (1983) 163-169.
- 88.- J.W. Liou, L.H. Cehn, T.S. Lui, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 258-262.
- 89.- B. Venkataraman, G. Sundararajan, *Acta Mater.* 44 (2) (1996) 454-460.
- 90.- W. Cerri, R. Martinella, G.P. Mor, P. Biachi, D.D. Angelo, *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991) 40-45.
- 91.- K.-H. Zum Gahr, *Tribol. Int.* 31 (10) (1998) 587-596.
- 92.- D.V. De Pellegrin, G. W. Stachowiak, *Tribol. Int.* 37 (2004) 255-270.
- 93.- E. Rabinowicz, L.A. Dunn, P.G. Russell, *Wear* 4 (1961) 345-355.
- 94.- K. Adachi, I.M. Hutchings, *Wear* 255 (2003) 23-29.
- 95.- D.V. De Pellegrin, G. W. Stachowiak, *Wear* 256 (2004) 614-622.
- 96.- S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer, *Wear* 181-183 (1995) 59-67.
- 97.- P.-Q. Wu, J.-P. Celis, *Wear* 256 (2004) 480-490.
- 98.- A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.-P. Celis, *Wear* 261 (2006) 987-993.
- 99.- Z. Quan, P.-Q. Wu, L. Tang, J.-P. Celis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 280 (2006) 241-244.
- 100.- A.K. Basak, P. Matteazzi, M. Vardavoulias, J.-P. Celis, *Wear* 261 (2006) 1042-1050.
- 101.- Z. Quan, P.-Q. Wu, L. Tang, J.-P. Celis, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1194-1197.
- 102.- J. de Damborenea, C. Navas, J.A. García, M.A. Arenas, A. Conde, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 5751-5757.

- 103.- F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt, Surf. Coat. Tech. 145 (2001) 121-131.
- 104.- I. García, D. Drees, J.P. Celis, Wear 249 (2001) 452-460.
- 105.- D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, Electrochimica Acta 46 (2001) 3919-3929.
- 106.- P. A. Dearnley, G. Aldrich-Smith, Wear 256 (2004) 491-499.
- 107.- J. Geringer, B. Forest, P. Combrade, Wear 259 (2005) 943-951.
- 108.- J.F. Chen, W.F. Bogaerts, Corrosion 52 (1996) 753-759.
- 109.- M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, Wear 255 (2003) 466-475.
- 110.- L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion, Vol. 2, Oxford (1994) pp. 10:1.
- 111.- P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, Tribology International 32 (1999) 295-303.

Capítulo

5

CONCLUSIONES

Se han depositado recubrimientos de una aleación NiCrBSi mediante diferentes técnicas: FS, FSF, FSL y LC. En todos los casos, la optimización de los parámetros de deposición ha permitido obtener capas con propiedades similares independientemente del sustrato sobre el que se aplican. No obstante, las características de las capas son distintas en función del proceso de deposición empleado. Esto se debe a la diferente microestructura obtenida en cada uno de los casos. La siguiente tabla resume los aspectos microestructurales claves para la resistencia de los recubrimientos (no se incluye el FS, pues éste constituye un semi-producto a partir del cual se obtienen el FSF y el FSL):

CAPA	Porosidad	Fases existentes	Tamaño y forma de las fases	Distribución de fases dentro de la matriz	Número de interfases matriz/precipitado	Difusión de Fe desde el sustrato	% de Cr en la matriz
FSF	1-2%	γ -Ni CrB Ni ₃ B (Cr,Fe) ₇ C ₃	Regular	Uniforme	FSF>FSL>LC	Nula	≈ 6 %
FSL	≈ 0%	γ -NiFe, (Cr,Fe) ₇ C (Ni,Fe) ₃ B	Regular	Uniforme		Elevada (Fe≈30%)	≈ 4 %
LC	≈ 0%	γ -Ni CrB Ni ₃ B (Cr,Fe) ₇ C ₃	Dispar	Irregular		Baja (Fe≈12%)	≈ 9 %

Los factores recogidos en esta tabla no han afectado de la misma forma al comportamiento frente a la corrosión que al comportamiento frente al desgaste, o a la acción conjunta de ambos fenómenos -tribocorrosión-.

En lo referente a la resistencia frente a la corrosión, las variables que juegan el papel más importante han sido: la porosidad, la difusión de Fe desde el sustrato, el % de Cr de la matriz y el número de interfases matriz/precipitado. En base a estas características, la técnica que ha proporcionado el recubrimiento más resistente frente a la corrosión ha sido el plaqueado láser (LC). Su carácter protector se debe al establecimiento de una película pasiva sobre su superficie que permanece estable hasta tiempos de inmersión en NaCl 0.06M superiores a un mes. Sobre la superficie del recubrimiento depositado mediante proyección térmica y posteriormente refundido a la llama (FSF) también se forma una película discontinua de óxidos

e hidróxidos que, aunque confiere protección al material, no constituye una película pasiva. La menor resistencia la ofrece el recubrimiento proyectado térmicamente y refundido con láser (FSL). Esto se debe al mayor contenido en Fe que posee su matriz, los óxidos e hidróxidos que se forman durante el proceso de corrosión son menos estables termodinámicamente y se disuelven más rápidamente.

Del estudio del comportamiento frente al desgaste de los recubrimientos se deduce que los aspectos microestructurales ejercen una influencia distinta dependiendo de las condiciones tribológicas existentes. Bajo condiciones de desgaste por deslizamiento en seco, las diferencias microestructurales entre las capas no son relevantes. Los recubrimientos FSF y LC presentan tasas y mecanismos de desgaste semejantes, lo que es coherente con su similar dureza, siendo la resistencia del recubrimiento FSL la más baja, debido a la menor dureza de su matriz. De este análisis también se concluye la necesidad urgente de incluir a la frecuencia de contacto como parámetro operacional del ensayo de desgaste punzón sobre disco. Esto podría disminuir considerablemente el error en la extrapolación de los resultados a escala de laboratorio a la escala real de aplicación de los materiales.

Por otra parte, bajo condiciones de desgaste abrasivo, las características microestructurales de las capas son más o menos influyentes en función de la morfología de las partículas abrasivas, la cual afecta de manera importante tanto a la tasa como al mecanismo de desgaste de los recubrimientos. Cuando la forma de la partícula abrasiva y el resto de condiciones tribológicas existentes originan un proceso de abrasión a tres cuerpos, el tamaño y la distribución de fases duras dentro de la matriz NiCrBSi no es determinante, debido a la baja direccionalidad de este modo de desgaste, siendo la resistencia de ambos recubrimientos, LC y FSF, semejante.

En cambio, cuando el proceso que se genera es una abrasión a dos cuerpos, el tamaño de las fases presentes en la microestructura de los recubrimientos juega un papel muy importante, ya que la elevada direccionalidad del proceso favorece la extracción de las fases con menor tamaño. Esto explica porqué la resistencia de las capas LC no es uniforme, ya que su microestructura tampoco lo es. Pese a estas diferencias, el comportamiento global de ambas capas puede considerarse análogo.

La resistencia al fenómeno conjunto corrosión-desgaste de los recubrimientos en la solución de NaCl 0.06 M, no se ve afectada de forma significativa por las diferencias microestructurales de los mismos. Al igual que ocurre bajo condiciones de deslizamiento en seco, la pérdida de

material en las capas LC y el FSF es equivalente e inferior a la que presenta la capa FSL. En todos los casos, el proceso de tribocorrosión procede fundamentalmente mediante un desgaste mecánico acelerado por la corrosión. Como la interacción es fundamentalmente mecánica, el hecho de que el plaqueado láser posea una resistencia frente a la corrosión más elevada, no es relevante en su comportamiento frente a la tribocorrosión.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, la resistencia de los recubrimientos a los diversos procesos de degradación analizados puede resumirse en la siguiente tabla:

FENÓMENO AGRESIVO		RESISTENCIA
CORROSIÓN		LC>FSF>FSL
DESGASTE	DESLIZAMIENTO EN SECO	(LC≈FSF)>FSL
	ABRASIVO	LC≈FSF
TRIBOCORROSIÓN		(LC≈FSF)>FSL

La elección del recubrimiento más adecuado para una aplicación concreta se va a realizar conforme a una serie de requisitos técnicos, siempre bajo la política de minimización de costes. De forma general, y atendiendo a las características y a los costes de producción de los recubrimientos estudiados, se recomienda el uso del plaqueado láser (LC) para componentes mecánicos de elevado valor añadido y área funcional pequeña que exijan una resistencia elevada frente a la corrosión. Para aquellas aplicaciones de área funcional extensa y donde el principal fenómeno agresivo sea el desgaste bien en seco o corrosivo (soluciones neutras con baja concentración de iones cloruro), se emplearían los recubrimientos proyectados térmicamente y posteriormente fundidos a la llama (FSF), debido a que su complejidad técnica es menor y su coste es más reducido.