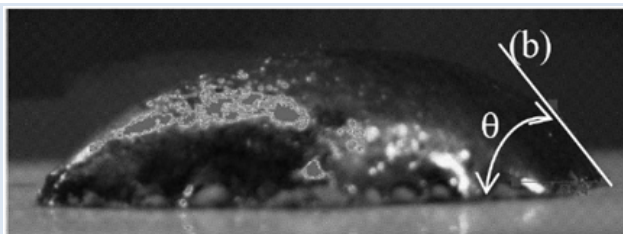


RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y CERÁMICOS SOLUCIONAN EL PROBLEMA ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE PAÍSES DESARROLLADOS Y EN DESARROLLO

Joaquín Lira-Olivares, Sara González Rodulfo, Jessica De Abreu De Abreu

Centro de Ingeniería de Superficies, CIS, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: jlira_olivares@hotmail.com



RESUMEN

El Centro de Ingeniería de Superficies (CIS) fue concebido con la idea de realizar investigación en el área de materiales orientada a las aplicaciones industriales y también dedicados a la promoción de jóvenes talentos facilitándoles herramientas y enlaces para el logro de su capacitación especializada, ambas funciones con la finalidad última de contribuir al desarrollo del país. En este trabajo se presenta una revisión de una de las líneas de investigación desarrolladas en el CIS, los Recubrimientos.

Al diseñar un recubrimiento la atención se enfoca en dos características importantes: la resistencia del mismo a las condiciones operativas y su adherencia a la superficie en que será colocado. Demás está decir que otras características del mismo van a ser importantes, ya sea que estén relacionadas con el aspecto o con las propiedades físicas y químicas. Teniendo en cuenta distintas aplicaciones finales de los recubrimientos, el Centro ha incursionado en la implementación y desarrollo de varios tipos de recubrimientos y se presenta aquí un resumen, destacando los resultados obtenidos en cada uno de los casos. Entre los procesos de recubrimiento que se mencionarán se encuentran: recubrimientos agalvánicos, por plasma, sol-gel, pirolisis, por CVD y lecho fluidizado, termorrociado oxiacetilénico, asistido por láser y nitruración de superficies.

Palabras Claves: Recubrimientos, Agalvánico, Pirolisis, Sol-gel, Láser, Adhesión

METALLIC AND CERAMIC COATINGS SOLVE ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF DEVELOPED AND DEVELOPING COUNTRIES

ABSTRACT

The Center for Surface Engineering was conceived with the idea of conducting research in the area of materials aimed at industrial applications and also dedicated to the promotion of young talents by providing tools and links to the achievement of their specialized training, both functions with the ultimate aim of contributing to national development.

This paper presents a review of one of the research lines developed at the Center, Coatings. In designing a coating, attention focuses on two important characteristics: the resistance to the environment in which we are placing the piece, and adhesion of the coating to the substrate. Needless to say, other features will be important, whether they relate to the appearance or physical and chemical properties of the coating. Taking into account different end uses of the coating, the Center has been searched the implementation of various types of coatings, offering in this paper a summary of results, highlighting the achievements in each case. Among the coating processes to be mentioned are: electroless coatings, plasma, solgel, pyrolysis, and fluidized bed CVD, laser and acetylene thermal-spray and surface nitriding.

Keywords: Coatings, electroless, pyrolysis, Sol-gel, Laser, Adhesion.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la crisis económica a nivel mundial y en especial en los países que requieren importar maquinarias y equipos, algunos de los recubrimientos utilizados para proteger estructuras (pinturas y galvanizados) y piezas (metalizado, capas cerámicas y cermets) son empleados frecuentemente para reconstruir piezas desgastadas y así incrementar la vida útil de estructuras, maquinarias y partes, contribuyendo a mejorar la calidad de los productos, disminuir los tiempos de parada, la importación y la explotación minera así como el apilamiento de desechos.

Los recubrimientos incrementan la durabilidad de una pieza mejorando su resistencia térmica, a la corrosión y al desgaste, haciendo la pieza más durable y aun atractiva, al mejorar su apariencia física y ornamental. Más aún, los recubrimientos pueden mejorar el comportamiento de una pieza al aumentar características como la reflectividad de la luz o su absorbancia, la conductividad o haciéndolas capaces de ser aceptadas por el cuerpo humano, es decir, biocompatibles y aun mas, osteogénicos.

Escoger el material de recubrimiento, el proceso para recubrir y su grosor (Lira-Olivares [1]), es una de las decisiones más difíciles tanto para el fabricante como para los responsables del mantenimiento. Conceptos como calidad o durabilidad y consideraciones económicas son usualmente determinantes para esta escogencia. Tiempo de ejecución y complejidad tecnológica deben entonces ser considerados (Lira-Olivares [1]). Dependiendo de las características físicas, grosor y propiedades mecánicas del recubrimiento, los técnicos tienen que decidir el sistema de deposición que mejor se adapte a su línea de producción, con un mínimo de especialización de los operadores y de tiempo requerido para la aplicación, la inversión inicial y gastos de producción. En piezas importantes el precio puede no ser limitante, ya que sistemas complejos de recubrimiento y materiales costosos pueden ser justificados debido a la seguridad que estos brinden al comportamiento de la parte recubierta. Por ejemplo, implantes biomédicos, muelas de perforación de la industria petrolera y piezas de uso militar o espacial.

Las tecnologías para recubrimiento han incrementado en número, sofisticación y tipos de materiales utilizados como aporte, también la

diversidad de aplicaciones se ha ido expandiendo. Así mismo, el conocimiento sobre caracterización de recubrimientos e insumos, sean estos alambres, polvos u otros, se ha hecho cada vez más sofisticado.

Los dos factores más importantes que se deben tener en cuenta en el comportamiento de un recubrimiento son las características de su superficie acabada y su adherencia al sustrato. La resistencia a la fatiga y la resistencia a los esfuerzos de corte parece ser importante en la durabilidad. En el caso de recubrimientos producidos por el rociado de partículas se ha demostrado que la decohesión es la fuente más importante de fallas (Grigorescu et al. [2]). La calidad del recubrimiento no solo depende de la química sino también de la morfología del material depositado, sea este a nivel atómico, molecular, gotas o partículas, que son influidas por el método de fabricación y los componentes. De aquí que los alambres, barras o partículas deben ser caracterizadas previamente para asegurar un buen recubrimiento cuando estos sean usados, incluyendo en esta caracterización, la composición química sobre todo si se utiliza en fluidos. La preparación de la superficie a ser recubierta, en especial su limpieza y acabado (rugosidad y porosidad), es también importante para la adhesión.

Cuando se habla del tipo de superficie se refiere a las características topológicas y químicas, una superficie rugosa o porosa tiende a presentar mayor área por unidad de superficie que una lisa y en las primeras el recubrimiento tiende a anclarse mejor mecánicamente que en una superficie lisa. Pero, igualmente si el sustrato y el recubrimiento son químicamente compatibles, entonces tenderá a adherirse, esta adhesión puede ser muy débil, (fisisorción), o un poco más fuerte, (quimisorción), cuando esta se hace más fuerte, tenemos un recubrimiento adherido, por ejemplo, por soldadura. Probablemente la adhesión más fuerte de un recubrimiento a un sustrato es aquella de un recubrimiento metálico a una superficie metálica. La soldadura no es otra cosa que una interdifusión del material de recubrimiento hacia el sustrato y viceversa, en algunos casos formando nuevas fases.

La adhesión como estudio, trae una secuela de experimentos aceptables por las normas internacionales para comprobar o para poder comparar si la adhesión del recubrimiento al sustrato es fuerte o es débil en relación a la de otro

recubrimiento, o si las condiciones en que éste se realizó han sido aceptables (Grigorescu et al. [2]), de esta manera se puede realizar una evaluación del proceso y evaluar la factibilidad de su uso. Una superficie es algo muy complejo, puede estudiarse desde el punto de vista atómico teniendo que recurrir a experimentos sofisticados como la microscopía de campo iónico, o la microscopía de fuerza atómica, con las cuales puede verse como se crea una superficie o como se destruye la misma, a nivel atómico. Los primeros trabajos realizados por el autor fueron en este campo e indirectamente se pudo medir la influencia de los átomos internos del material sobre los átomos de la superficie. Esos primeros trabajos (Lira-Olivares y Washburn [3]) fueron un abre boca acerca de la complejidad del estudio de las superficies, más tarde dedicando nuestra atención a problemas más aplicados como son diferentes tipos de recubrimientos y métodos para recubrir por ejemplo: sol gel, mojado, CVD y lecho fluidizado, termorrociado oxiacetilénico, plasma, recubrimientos por HVOF y últimamente con recubrimientos asistidos por láser.

2. PROCESOS PARA RECUBRIR

Los procesos utilizados para recubrir, son determinantes de las características y la calidad del recubrimiento. Ellos limitan los materiales usados, el grosor, desempeño, durabilidad y hasta las formas de las piezas o estructuras usadas. Algunos procesos permiten cubrir únicamente superficies externas y cuando mucho interiores, otros pueden ser aplicados en cavidades intrincadas, u operan mejor en geometrías particulares. En función de la interacción recubrimiento-sustrato, los procesos de recubrimiento pueden clasificarse como se muestra en la Tabla 1.

2.1 Termorrociado Oxiacetilénico

Hoy día el termorrociado o proyección térmica es una de las técnicas de recubrimiento más versátiles y se han desarrollado muchos sistemas comerciales como termorrociado de polvos en llama, pistola de alambre con llama oxiacetilénica (también se utiliza con arco eléctrico), plasma transferido y no transferido, pistola de detonación y pistola de proyección por combustión de alta velocidad (HVOF).

Los recubrimientos por termorrociado tienen un grosor típico entre 0,1 y 10mm y consisten en partículas enlazadas con diferentes tamaños, formas

y grados de fusión. A pesar de que el termorrociado es una técnica muy utilizada, se requiere de mejoramientos sustanciales en términos de energía y economía de materiales.

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos de acuerdo al proceso (Lira-Olivares [1]).

<i>Naturaleza del Proceso</i>	<i>Algunas Técnicas de Recubrimientos</i>
Químico	CVD, Sol-gel, Agalvánico, Biomimético
Reacción- Conversión	Reacciones de superficies como formación de capas de diamante sobre la superficie del sustrato
Físico	Termorrociado por Pirolisis, oxiacetilénico, HVOF, plasma y PVD
Electroquímico	Galvanizados
Difusivos	Soldaduras
Recubrimiento por mojado e inmersión	Pintura por sol-gel, inmersión en material líquido o fundido

2.1.1 Alambre

El rociado oxiacetilénico (u oxifuel) por alambre también conocido como rociado por alambre, es el método de termorrociado más antiguo y uno de los que requiere de menor inversión de capital. Originalmente, se empleaban sólo materiales con bajo punto de fusión como el zinc. El proceso consiste en una llama de oxígeno y acetileno acelerada por un soplete o pistola, con la cual se funde el material que será utilizado como recubrimiento que se encuentra en forma de alambre. Durante la operación, el alambre es expuesto a la llama mediante rolineras movidas por una turbina de aire ajustable o un motor eléctrico. La punta del alambre forma un cuello y se funde parcialmente en contacto con la llama y es atomizado en partículas por un chorro de aire envolvente o del mismo gas combustible, el cual además proyecta al recubrimiento sobre la pieza a recubrir. Las gotas se forman posiblemente por autodifusión como explican Chornick *et al.* [4]. Últimamente se han utilizado también barras en lugar de alambres como forma base del material de recubrimiento (Lira-Olivares [1]).

Las tasas de rociado para este proceso oscilan entre

los 2,3 y los 55 kg/hr (5 a 120 lb/hr) y se ven limitadas por el punto de fusión del material de recubrimiento y por la elección del gas combustible. La pistola de termorrociado de alambre se utiliza comúnmente como una herramienta de uso manual para aplicaciones *in situ*, sin embargo, una pistola operada con un motor eléctrico se recomienda cuando la embocadura puede mantenerse fija, por ejemplo rotando la pieza en un torno y trasladando paralelamente la pistola. Es totalmente portátil y por ende muy apropiada para recubrir los exteriores de estructuras grandes.

Aluminio y zinc, entre otros metales son proyectados por el método de rociado oxiacetilénico por alambre para proteger de la corrosión a estructuras grandes expuestas a los elementos, tales como puentes y tanques de almacenamiento. También para la restauración de las dimensiones de componentes desgastados en máquinas, en los que se remueve la superficie dañada y se recubre hasta obtener un espesor superior al original para luego maquinarlo hasta conseguir las dimensiones deseadas utilizando para esto aleaciones compatibles con la aleación de la pieza original. Este proceso es una buena opción para rociado en general. Las capas pueden ser aplicadas rápidamente a bajo costo. Una amplia gama de recubrimientos pueden ser aplicados, incluyendo aceros austeníticos y martensíticos, aluminuros de níquel, aleaciones de níquel-cromo, bronce, monel, Babbitt, aluminio, zinc y molibdeno.

2.1.2 Polvos

El rociado oxiacetilénico de polvos extiende el rango de aplicaciones subsecuentes para incluir cerámicas, carburos, y recubrimientos duros fusionables como Ni-B-Si. El polvo es alimentado por gravedad desde un recipiente en el tope de la pistola hacia la llama, o empleando un gas presurizado (nitrógeno, oxígeno o aire), para alimentar el polvo desde un contenedor, hasta el cañón de la pistola siendo este arrastrado hasta la boquilla, en donde es fundido y proyectado por el gas caliente hacia una superficie preparada para ser recubierta. Recubrimientos de alta calidad y/o altas tasas de recubrimiento requieren de sistemas presurizados. Las temperaturas alcanzadas en la boquilla oscilan entre los 1500 °C y los 2800 °C, pero en el sustrato se puede mantener temperaturas inferiores a los 200 °C con un enfriamiento por aire adecuado; por lo cual no se formaría una Zona

Afectada por el Calor (HAZ, por sus siglas en inglés). Probablemente, las pistolas de polvo son más fáciles de poner en marcha y cambiar los recubrimientos que las pistolas de alambre, por ello se han vuelto muy populares en trabajos de mantenimiento de corto plazo en maquinarias, manufactura de partes originales, y en la aplicación de controles de seguridad en turbinas de gas.

A pesar de su extendido uso en la deposición de CERMETS con carburo de tungsteno (WC) y carburo de vanadio (VC) (Lira-Olivares *et al.* [5]), ambos carburos tienden a oxidarse en el proceso formando una capa que no les permite una adhesión íntima con la matriz metálica y los hace fácilmente removibles (decohesión) en un proceso de fricción o abrasión. Es por ello, que se ha incursionado en nuevas técnicas de recubrimiento para optimizar el aprovechamiento de dichos materiales, una de estas técnicas es recubrimiento agalvánico de los carburos.

2.2 Recubrimientos Agalvánicos

Para los recubrimientos agalvánicos no es necesario contar con una fuente de corriente ni conductividad de la superficie a recubrir. Este puede ser considerado un proceso autocatalítico en el cual se induce un intercambio de electrones a partir de una reducción química en la que se coloca un agente reductor y el depósito continúa catalizando la reacción de reducción para que el proceso de deposición se automantenga, estas características permiten una deposición relativamente gruesa (Bunshah [6]).

Es un proceso químico controlado, con algunas ventajas como: logro de depósitos bastante uniformes, poco porosos y más resistentes a la corrosión que los galvanicos, casi cualquier superficie puede ser recubierta, no se requiere de contactos eléctricos. La deposición agalvánica es simple y puede emplearse para obtener un recubrimiento uniforme de metal amorfo sobre un sustrato metálico o no metálico.

Para prevenir la reducción espontánea (descomposición) se utilizan otros agentes químicos, generalmente de origen orgánico y aditivos que proveen características adicionales a estos recubrimientos como son: estabilizadores, incremento del brillo y rebajadores de esfuerzos.

Los recubrimientos agalvánicos Ni-B del estudio realizado por Krishnaveni *et al.* [7] son amorfos en

condiciones de laminado. Al realizarle el tratamiento en caliente (350 °C y 450 °C por 1h) se observa la transformación de la fase amorfa a cristalina del níquel y del boro-níquel (Ni_3B and Ni_2B). A altas temperaturas de recocido (450 °C) se evidenció el crecimiento de cristales de níquel y la conversión de fase de Ni_2B a una fase más estable Ni_3B .

Patrones de DRX de depósitos de Ni-B tratados en caliente a 600 °C por 1 h indican la ausencia de fase Ni_2B y predomina la fase níquel y Ni_3B en el recubrimiento. La microdureza de los recubrimientos agalvánicos Ni-B esta en el orden de 570 (HV100) (para recubrimientos laminados) y 908 (HV100) (para recubrimientos tratados en caliente a 450 °C por 1 h). El desgaste específico aumenta con el incremento de la carga de 20 N a 40 N y en toda carga aplicada, la tasa específica de desgaste y el coeficiente de fricción son menores para el tratamiento en caliente de depósitos agalvánicos Ni-B comparado con los obtenidos por laminado. El proceso de desgaste de los recubrimientos agalvánicos Ni-B son gobernados por un mecanismo de desgaste adhesivo. Por el tratamiento en caliente los recubrimientos incrementan su dureza aumentando la resistencia plástica del recubrimiento y disminuyendo el área real de contacto entre superficies (Krishnaveni *et al.* [7]).

Estudios realizados por Rabinowicz [8], consiguieron cambios morfológicos significativos en los depósitos de níquel agalvánicos, para los rangos de concentración de ácido maleico y thiourea estudiados. En altas concentraciones de thiourea, el P (% en peso) decrece a menos del 7 %. Una superficie de efecto suavizado fue observada con la adición de 180 y 300 mg/l de ácido maleico, y a alta concentración de este ácido aparece una superficie nodular. El comportamiento de deslizamiento de los depósitos de referencia Ni-P se desarrolla en dos pasos. Durante el paso I, el depósito sufre un leve desgaste abrasivo mientras que durante el paso II, el desgaste es severo y se caracteriza por el desprendimiento de partículas. También en el codepósito, la fricción y el desgaste desarrollados en el paso I fueron reconocidos como representativos de la durabilidad de la superficie de los depósitos. En el caso de rodamiento-deslizamiento, se presentan dos estados tribológicos (Cheong *et al.* [9], Straffelini *et al.* [10]).

En el CIS esta técnica se utilizó para lograr el

incremento de la resistencia al desgaste de superficies metálicas, usando materiales compuestos con una matriz metálica, asegurando que este recubrimiento se adhiriera a la pieza a ser recubierta y partículas duras de carburo de Tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), carburo de vanadio (VC) y diamante controlaran el proceso de desgaste, en especial, por fricción y abrasión, adhiriéndose mejor a la matriz metálica y evitando su remoción.

El objetivo de esta línea de estudio en recubrimientos agalvánicos era poder utilizar WC y en lo posible VC en cermets con matriz de Ni-B-Si. Un especial interés en VC era su existencia en las cenizas del petróleo venezolano, ya que al aumentar su uso se valorizaría el producto principal del país.

Este proceso se realizó depositando el recubrimiento de Ni-B sobre los carburos en baños ácidos y alcalinos. Para observar cambios estructurales se calentaron los polvos compuestos en una atmósfera de argón durante 5 min a diferentes temperaturas. El sinterizado se realizó en el rango de temperaturas de 1035 °C - 1100 °C en el cual, se mejoraron las características en la densidad del compuesto metal-carburo. La mojabilidad de la aleación Ni-B dependió del carburo con que se realizó el recubrimiento, en el caso del VC la segregación de la matriz ocurrió a los 1035 °C y con el WC a los 1150 °C.

Estos resultados proporcionaron una base para establecer la posibilidad de recubrir agalvánicamente con la aleación Ni-B los polvos de carburos metálicos en medios tanto ácidos (mayor deposición) como alcalinos (mayor adhesión). Este serviría como un precursor del proceso de sinterización en fase líquida. Sin embargo, se requiere realizar más investigación con la finalidad de dilucidar con certeza la influencia del tamaño y las propiedades químicas de los carburos en la transformación estructural al calentar el sistema metal- carburo (Vélez *et al.* [11]).

2.3 Termorociado por Plasma

El Arco-plasma con polvos puede ser considerado el sistema más sofisticado y versátil de los métodos de termorociado. El equipo de plasma comercial puede alcanzar temperaturas en la pistola tan altas como 11000 °C, las cuáles son muy por encima del punto de fusión e incluso evaporación de cualquiera de los materiales conocidos. Sin embargo, solo una zona muy pequeña de la llama llega a esa temperatura, y

la descomposición de materiales durante el rociado es minimizada por la alta velocidad del gas producido por el plasma, que resulta en tiempos de residencia muy cortos en la zona de alta temperatura. Como el gas plasmogénico es usualmente inerte (argón o nitrógeno) o es un gas reductor (hidrógeno), el proceso de plasma también provee una atmósfera controlada para la fusión y transporte del material de recubrimiento, minimizando así la oxidación, y la velocidad relativamente alta con que se proyectan las partículas produciendo recubrimientos de alta densidad debido a la energía cinética del impacto (Lira-Olivares [12]).

En la pistola de plasma, la temperatura es elevada por el gas plasmogénico a través de un arco eléctrico. El arco puede ser formado dentro de la misma pistola y se le llama plasma no transferido o entre la pistola y la pieza y se llama plasma transferido. El arco eléctrico descompone el gas en átomos si este es molecular e ioniza dichos átomos por bombardeo electrónico. La energía emitida al volver el gas a su estado de estabilidad produce las altas temperaturas al emitir fotones en frecuencias térmica y luminosa. Usualmente se utiliza un cátodo de tungsteno debido a su alto punto de fusión y en las pistolas de plasma no transferido un ánodo de cobre (a veces recubierto con una fina lámina de tungsteno) enfriado por agua para resistir las altas temperaturas. En las pistolas de plasma transferido sólo se requiere del cátodo ya que el ánodo es la pieza a ser recubierta. El material para recubrimiento es transportado por gas e inyectado directamente en el plasma para evitar la erosión de los electrodos debido a las altas velocidades, y allí es fundido y arrastrado a alta velocidad hacia la pieza. En la práctica el argón es usado como gas plasmogénico primario y pequeñas porciones de un gas secundario como el hidrógeno y el helio son mezclados con este incrementando el voltaje de operación y la energía térmica, dado que la recombinación de estos gases moleculares biatómicos, es altamente exotérmica (Lira-Olivares [12]).

Actualmente la tecnología con plasma incorpora sistemas totalmente automatizados para el manejo de la pieza y de la pistola lo cual permite aislar acústicamente el equipo que generalmente es muy ruidoso, requiriendo protección acústica de los operadores.

Los equipos de plasma y la necesidad de manipularlos robóticamente o en forma automática y aún más de aislarlos desde el punto de vista sonoro, incrementan su costo haciéndolos poco accesibles como equipos populares pero en aplicaciones médicas, como implantes, o energéticas, como turbinas para la generación de calor o para la aviación, estos equipos han resultado de gran utilidad.

Mutoh y sus colegas [13] realizaron recubrimientos con plasma para proteger álabes de turbina contra la corrosión atmosférica a altas temperaturas. Utilizaron dos ciclos térmicos en aire con diferentes tiempos uno corto de 10 min y otro largo de 23 h para investigar el daño causado por el ciclado térmico y la protección ejercida por la barrera que ofrece el recubrimiento rociado por plasma. Se observaron grietas superficiales en la superficie durante el ciclado térmico al ser este observado con el MEB. El comportamiento de las grietas superficiales está dominado por el ciclado térmico mientras que el tiempo a altas temperaturas no parecía influir sobre el agrietado. La observación en MEB y DRX estableció que una fina capa de alúmina preservaba la difusión de elementos metálicos a partir de Co, Ni, Cr, Al e Y bajo esta capa, formándose una interfase entre Co, Ni; Cr; Al e Y y la capa superior del recubrimiento. No se observaron grietas de laminación. La conducción térmica incremento al aumentar el número de ciclos, lo cual indico degradación de la función de barrera térmica del material. De las medida de porosidad se obtuvo que el incremento de la conductividad térmica era mayor debido a un incremento de la porosidad, es decir, los poros se llenaban con material sólido no identificado (Mutoh *et al.* [13]).

No se detectaron elementos en la capa exterior. No se encontró cambio de conductividad cuando se hizo el ciclado térmico en vacío, lo cual hace pensar que los elementos que obstruyen los poros son óxidos. Entonces la difusión superficial entre las partículas parece controlar la disminución de porosidad a altas temperaturas.

2.4 Recubrimientos asistidos por Láser

Al final de los años 80 incrementó el interés en realizar recubrimientos con una menor preparación de la pieza, es decir, que la deposición del material de recubrimiento se hiciera sobre una superficie no necesariamente decapada química y mecánicamente,

evitando un paso en la preparación de la superficie y por ende aumentando la eficiencia del proceso de recubrimiento. Igualmente surgió el interés de recubrir cerámicas con metales lo cual requería innovar en la preparación de la superficie cerámica para mejorar el anclaje del metal sobre ella, por ello se intentó un pre-barrido con láser de la misma logrando unos atractivos resultados. Sin embargo, al mejorar la adhesión de metales sobre cerámicas, barriéndolas previamente con láser, se suscitaron al menos tres explicaciones del fenómeno de adhesión del metal sobre la cerámica: primero, destaca la aseveración que el láser vaporiza los contaminantes de la superficie dejándola limpia para la adhesión del metal, segundo que el láser erosiona aumentando la rugosidad de la superficie lo cual mejora el anclaje mecánico sobre ella, y tercero, que la superficie es “activada” eléctricamente formando dipolos que permiten una mejor fisisorción de las partículas metálicas. Motivados por esta diatriba se propuso realizar estudios de la deposición de metales sobre cerámica en un ambiente controlado tratando de dilucidar cuál de estas posibles explicaciones es la más plausible (Hsien y Shin [15]).

Se diseñó y construyó una cámara de experimentación que permitió ejecutar diferentes mediciones del ángulo de contacto para realizar estudios de adhesión y tratamientos superficiales con láser. En particular se empleó radiación de láser pulsado de CO_2 de 7 Joule, 0,05-50 μs y 0,25-11 El experimento se realizó en una atmósfera de vacío de 10^{-6} mbar con el fin de minimizar los factores ambientales que pudiesen afectar las condiciones superficiales tanto iniciales como finales del sustrato, producto de la recontaminación por condensación de vapores.

El sustrato cerámico Al_2O_3 fue previamente tratado con un láser de CO_2 y sobre el mismo se depositó una aleación de Estaño-Plomo fundido empleando el método de la gota en reposo en alto vacío. Estas mediciones experimentales se realizaron con el fin de conocer el comportamiento físico-químico de la mojabilidad del sistema metal-cerámica (Sn/Pb- Al_2O_3). Se realizó una caracterización físico-química, mecánica y microestructural de los sustratos antes y después de la irradiación con el láser de alta potencia. La adhesión del sistema Sn/Pb- Al_2O_3 fue determinada con el método de la gota sésil (Rabinowicz [8]) que consiste en la

solidificación de una gota de 63% Sn 37% Pb (material de aporte de soldadura), que impacta sobre un sustrato plano y estacionario de alúmina con el fin de obtener información concerniente al ángulo de contacto aparente (macroscópico). La irradiación de las muestras se llevó a cabo dentro de la cámara de experimentación a temperatura ambiente, el sustrato de alúmina fue sometido a irradiaciones de láser pulsado de CO_2 con excitación transversal (TEA), una frecuencia de operación de 10 Hz y tiempo de exposición variable.

La primera experiencia con tiempos de exposición de 1 min, no aportó mejoras a la adhesión. Por lo tanto, se ensayó a tiempos mayores de 2, 3 y 4 min. Obteniéndose de este modo un ángulo de contacto θ menor que 90° (Ver Figura 1). Según la literatura consultada estos valores de ángulo de contacto deben traer como consecuencia una mejora en la energía de adhesión (Guerrero *et al.* [16]) La intervención del láser promueve un aumento en la mojabilidad de un 60% aproximadamente con respecto a la muestra sin irradiar en el sistema bajo estudio. Sin embargo, no se logró un fuerte enlace entre el sustrato y la gota fundida de Sn/Pb. La interacción de la radiación del láser de CO_2 con la superficie de la cerámica Al_2O_3 produjo cambios significativos en las características de la mojabilidad del material. Pasando de ser un sistema no mojable a uno parcialmente mojable, y el mecanismo predominante de enlace del sistema estudiado fue del tipo mecánico (micro rugosidad) favorable para el anclaje mecánico de la gota, es decir se produjeron microrugosidades permitiendo un mejor anclaje mecánico del metal sobre la cerámica.

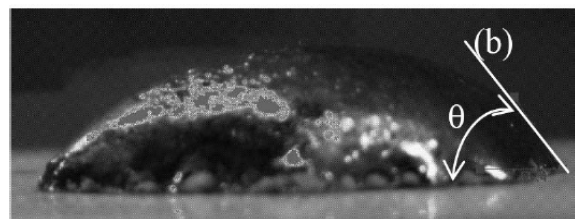


Figura 1. Sistema Sn/Pb- Al_2O_3 luego de ser irradiado con un tiempo de exposición de 4min. Formando un ángulo θ de 92° y 56° respectivamente.

Los resultados obtenidos, al menos para estos materiales, indican que la formación de microporosidades es el mecanismo más importante para promover un mejor anclaje sin que se pueda asegurar que los otros dos mecanismos puedan estar

actuando paralelamente (Guerrero *et al.* [16]).

Suutala *et al.* [17] estudiaron la resistencia al desgaste y a la corrosión de superficies recubiertas modificadas in situ y con un post-tratamiento por láseres de alta potencia tipo Nd: YAG y láseres de diodo. El propósito de este estudio era crear una base de información y conocimiento sobre la fusión simultánea de monocapas termorrociadas por plasma y HVOF para producir enlace metálico, alta resistencia al desgaste y a la corrosión en acero. Su propósito principal fue estimar los parámetros del proceso que permitieran el termorrociado asistido por láser. Las microestructuras y perfiles de dureza de los recubrimientos preparados por termorrociado asistido por láser son presentados en ese artículo.

2.5 Proyección de Sol-gel: Recubrimientos con partículas cerámicas nanométricas por termorrociado

Los recubrimientos por vía húmeda siguen siendo atractivos porque no afectan térmicamente la superficie del material, generalmente son de fácil aplicación y recubren la superficie siguiendo sus contornos, sin importar lo complicado de éstos, logrando así una mejor protección de superficies complejas. Entre estos recubrimientos se encuentran aquellos producidos por sol-gel que permiten colocar finas capas cerámicas sobre metales y otros materiales.

Un sol es una dispersión coloidal de partículas en un medio, usualmente acuoso. El proceso de sol-gel puede realizarse por inmersión o centrifugado y se ha constituido como una tecnología de recubrimiento emergente. Esta consiste en la aplicación de un sol a un sustrato, sobre el cual ocurre entonces la agregación, gelación y finalmente el secado para formar el gel. Típicamente, la técnica es utilizada para la producción de películas de óxidos cerámicos; en ese caso el gel es calentado por encima de los 150°C para asentar la cerámica. Esta técnica es considerada de alto potencial no sólo como un medio de producción de capas de porosidad controlada sino también para la producción de esferas de tamaño controlado (Giampaolo *et al.* [18]).

Mulita, alúmina, zirconia y otros recubrimientos cerámicos han sido aplicados satisfactoriamente por la técnica de sol-gel con la finalidad principal (Ogihara y Wada [19]) de evitar la corrosión y como aislantes térmicos.

Impulsados en la búsqueda de un método que pudiera producir una aplicación más rápida de capas de ZrO₂ utilizando sol-gel, se dirigió la búsqueda hacia un precursor adecuado, es decir, un sol que pudiera ser utilizado dentro de una pistola de termorrociado produciendo capas homogéneas y estables de zirconia sobre una superficie de acero inoxidable.

Se obtuvieron recubrimientos monolíticos y gruesos (más de 5µm) de ZrO₂, rociando una suspensión nanométrica derivada del sol-gel sobre un sustrato de acero inoxidable. La deposición cerámica se llevó a cabo rociando el sol con una pistola a llama de termorrociado comercial. Este nuevo proceso es comparado con la técnica más tradicional, como es la de rociado del sol a temperatura ambiente seguido de un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 900 °C. Los recubrimientos realizados por vía húmeda, se densificaron apropiadamente a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas, la capa se contrajo y presentó grietas al solidificarse. El proceso termorrociado, produjo capas homogéneas, sin grietas, con buena adhesión y baja porosidad.

Varios artículos [19-26] sobre la síntesis de ZrO₂ vía sol-gel, presentan el amplio rango de características de materiales que se pueden obtener por este método. Entre ellos los recubrimientos de zirconia estabilizada y no estabilizada, sobre acero inoxidable, producidas por sol-gel, usando vía húmeda, inmersión o spinning. Estos autores investigaron las mejoras producidas en resistencia a la corrosión y oxidación.

Usando diferentes precursores, Izumi *et al.* [24] produjeron recubrimientos de zirconia pura. Soluciones inestables, obtenidas a partir de alcóxidos, tendieron a producir capas discontinuas, mientras soles de tetraoxilatos de zirconio y de acetilacetato de zirconio, eran más estables, transparentes y continuos.

Películas aisladas de ZrO₂ fueron producidas por Vesteghem *et al.* [26] a partir de una suspensión coloidal de oxiacetato de zirconia. No se observó agregados o coalescencia de partículas por un período de tres años. Se obtuvo ZrO₂ monoclinica con tamaños de partículas de 24 nm y nanocristales de 11 nm. Las películas sin soporte (aisladas) sometidas a un tratamiento térmico mostraron densificación. Debido a la estabilidad del sol, así como la cristalización y sinterización de las películas de ZrO₂, el método de preparación del sol

fue escogido para el proceso de recubrimiento para aceros inoxidables por termorrociado.

Emulando a Vesteghem y su grupo [26], se procedió a preparar el sol. Se obtuvo una solución de acetato mezclando con n-propóxido de Zr con ácido acético en una proporción molar de 1:4. Se agregó un exceso para asegurar una reacción completa. La mezcla se almacenó a 600 °C por 24 h. Se obtuvo un precipitado blanco, fino de oxiacetato de zirconio, el cual se filtró y lavó con l-propanol y luego se secó. El polvo de oxiacetato de zirconio se diluyó en agua y se sometió a un tratamiento hidrotermal en una autoclave a 260 °C y una presión de 45 bares por 30 min.

Los sustratos de acero inoxidable, AISI 316L (DIN 1.4404) usados para el proceso de recubrimiento fueron discos de 16 mm de diámetro o láminas de 20x15x1 mm. Los sustratos se prepararon en cuatro formas diferentes para determinar los efectos de la capa pasivante sobre la resistencia a la oxidación/corrosión y sobre la adhesión del recubrimiento.

Para el proceso de rociado por vía húmeda se utilizó una pistola comercial de rociado (el mismo tipo utilizado para pintura y esmaltado). Se trabajó con un chorro fino con aire seco comprimido a una presión de 5-6 bar y una distancia de rociado de 10 cm. Los sustratos preparados fueron recubiertos rociándolos con una capa fina sobre ambos lados de la muestra. Las muestras fueron secadas a 100 °C por alrededor de 15 min. Para la obtención de recubrimientos más gruesos, los procesos de rociado y secado fueron repetidos cuatro veces. Se densificó el recubrimiento calentándolo a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar los 500 °C a la atmósfera y luego se sinterizó en atmósferas de argón a diferentes temperaturas entre los 600 y 900 °C durante 3h.

El termorrociado se llevó a cabo inyectando el sol de ZrO₂ dentro de una llama oxiacetilénica usando una pistola convencional de termorrociado de polvo (Terodyn 2000). Las muestras fueron recubiertas a una distancia de rociado de 15 cm desde el cañón de la pistola, orientando la llama a 90 grados de la superficie. Después de precalentar la superficie hasta 200 °C, la solución fue inyectada utilizando el control de encendido y apagado. La temperatura de la llama se mantuvo por encima de los 1200 °C, así que se previno el sobrecalentamiento del sustrato enfriándolo con aire comprimido a 3 bar de presión.

La temperatura más alta de deposición que se obtuvo en el sustrato fue de 650 °C.

Para el análisis de las superficies de las muestras con microscopía electrónica de barrido estas fueron observadas tal como quedaron después del recubrimiento. Para ver las secciones transversales las muestras fueron montadas en epoxy y cortadas con una sierra de diamante, fueron devastadas y pulidas especularmente y luego cubiertas con carbón para darle conductividad eléctrica a la parte cerámica. Para la observación de la intercara recubrimiento-sustrato, se utilizó en algunos casos un ataque químico.

La resistencia a la corrosión de muestras recubiertas y no recubiertas se realizó en una solución de 20% de ácido sulfúrico. Las muestras fueron sumergidas en la solución a 80 °C por 15, 30, 60 y 90 min. y se registró la pérdida de peso. Muestras recubiertas y no recubiertas fueron oxidadas a 800 °C hasta 15 h.

Se obtuvieron recubrimientos de zirconia conformado por fases estables, por lo tanto utilizables como barreras protectoras contra la corrosión oxidación y el calor, utilizando el método de rociado por vía húmeda del sol a temperatura ambiente y termorrociado del sol utilizando suspensiones coloidales de ZrO₂.

Para aplicaciones que envuelven temperaturas por debajo de 1170 °C, los recubrimientos monoclinicos pueden trabajar apropiadamente.

Partículas nanométricas derivadas del sol-gel en lugar de polvos micrométricos obtenibles comercialmente se pueden depositar por termorrociado. De esta manera se puede prescindir de los dopantes que disminuyen la resistencia a la corrosión de ZrO₂ y evitar la formación de fases fuera de equilibrio como las producidas por la deposición por plasma.

Optimizando los parámetros de deposición, y con pequeñas adaptaciones a la pistola de termorrociado, se podrían hacer depósitos gruesos y densos de zirconia y otras cerámicas nanométricas, los cuales proveen buena protección contra la oxidación, la corrosión y el ataque térmico.

La síntesis y caracterización de polvos metálicos de tamaño nanométrico ha atraído la atención de la comunidad de materiales debido a sus propiedades prominentes.

Los sistemas de óxido nano-binarios contienen Ag, Nd, Cu y SiO_2 , controlando el tamaño y sus propiedades éstos tienen aplicaciones en dispositivos ópticos miniaturizados, catalizadores, superconductores cerámicas avanzadas de alta temperatura y óptica integrada. Particularmente los polvos de óxido de plata nanométrico muestran buenas propiedades catalíticas en varias reacciones incluyendo la síntesis de Cu y acoplamiento oxidativo de metano, mientras la capa fina de óxidos de Al son de interés por muchos propósitos, tales como óptica antireflectante, revestimiento, gas aislante y recubrimientos protectores (Vesteghem *et al.* [26]).

Recientemente los nanocompuestos y nanocristales que contienen vidrios han atraído un gran interés debido a sus propiedades macroscópicas tales como alta resistencia mecánica, estabilidad química y resistencia térmica.

Los materiales que contienen agrupaciones nanométricas de metal tienen tradicionalmente que ser preparados por una variedad de métodos físicos y químicos. Entre los diversos métodos, el de sol-gel ha sido el más ampliamente usado para la preparación de óxidos inorgánicos, debido a su versatilidad y bajo costo. Por otra parte, este método permite la incorporación de diferentes especies tales como átomos, moléculas o partículas ultrafinas en vidrio seco. Esas especies son añadidas en la solución precursora produciendo propiedades características en vidrios sólidos. Los cristales metálicos incrustados en la matriz transparente de vidrio producen una coloración especial debido a la presencia de características de la banda absorción que puede ser utilizada en optoelectrónica para el desarrollo de la fase de plata en el vidrio de silicato (Vesteghem *et al.* [26]).

2.6 Recubrimientos por Pirolisis

La pirolisis puede considerarse un proceso de recubrimiento por vía húmeda. El rociado por pirolisis es una poderosa técnica para sintetizar una amplia variedad de polvos cerámicos de alta pureza y químicamente homogéneos. Este método permite la producción de una forma simple y continua de grandes cantidades de polvos de óxidos con un tamaño de partículas homogéneo y nanocristales de alrededor de 100 nm (Fossdal [27]).

Se han obtenido recubrimientos de zirconia mediante el proceso de rociado por pirolisis,

utilizando un precursor de la solución de n-propóxido de zirconia en l-propanol (Ruiz *et al.* [28]).

La investigación fue llevada a cabo teniendo en cuenta: gas de transporte (aire, He, N y Ar), temperatura (450 y 600°C), tiempo (1 y 2 h) y composición de sustratos (vidrios de borosilicatos, alúmina, aceros inoxidables y aceros al carbono) para el diseño de las muestras y condiciones de recubrimiento.

Los parámetros de deposición más importantes fueron el peso atómico y molecular del gas de transporte así como la temperatura de pirolisis. Se obtuvieron películas delgadas, con densidad y nanoestructura homogénea de ZrO_2 cúbico utilizando He y N, como gases de transporte a unos 600 °C sobre sustratos cerámicos.

El equipo utilizado para la deposición de ZrO_2 por rociado por pirolisis es mostrado esquemáticamente en la Figura 2. Este estuvo compuesto por un contenedor de atomización y una cámara de pirolisis.

El contenedor de atomización fue empleado para producir un aerosol fino a partir de una solución de 50% n-propóxido de zirconio en l-propanol por un efecto ultrasónico. El aerosol fue transportado a la cámara de pirolisis por gases de flujo laminar (8/min.), cuatro gases de transporte (aire, Ar, He y N) fueron utilizados para la elaboración de recubrimientos sobre los sustratos de vidrio, el nitrógeno fue escogido para los sustratos de alúmina y acero.

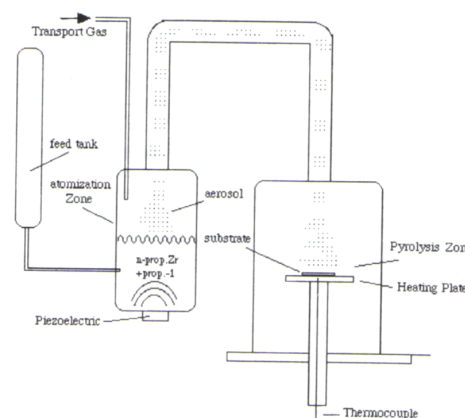


Figura 2. Equipo de recubrimiento de rociado por pirolisis.

Durante la preparación de los sustratos las muestras de acero carbonado (SAE 1020), acero inoxidable

(316L), y discos de alúmina sinterizada fueron pulidas y luego limpiadas ultrasónicamente en acetona. Los discos de vidrio de borosilicatos fueron limpiados en una solución sulfocrómica a 60 °C por 3 h., luego enjuagadas en agua y limpiadas ultrasónicamente en acetona. La solución sulfocrómica fue preparada disolviendo 150 gr de $K_2Cr_2O_7$ en 150 ml de H_2O , y luego revestida en H_2SO_4 hasta obtener 1 L de solución. El sustrato fue colocado en la cámara de pirolisis sobre una placa de calentamiento a una temperatura de 450 o 600 °C.

La morfología del recubrimiento fue observada por un microscopio electrónico de barrido (SEM). El análisis de los elementos fue llevado a cabo por Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) sin la ventana de Be, con la finalidad de detectar elementos más livianos. Fueron indentificadas las fases de ZrO por un análisis de difracción de rayos X (DRX). El tamaño del cristal se estimó sobre las medidas del ancho de la base del pico (a partir de los patrones de difracción) (Smith [29]), usando el pico (111) de la fase cúbica. El incremento de masa se calculó mediante las diferencias del peso de los sustratos antes y después del depósito del recubrimiento. El grosor del recubrimiento sobre los sustratos de vidrio fue estimado por medidas de interferometría por el método descrito por Morosanu, utilizando la ecuación (1):

$$e = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(\eta^2 - \eta_0^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Donde λ_1 y λ_2 son dos longitudes de onda correspondientes a las dos interferencias de valores máximo y mínimo, N es el número de interferencias o líneas de interferencia entre los valores máximos y mínimos seleccionados, η y η_0 son los índices de refracción del ZrO_2 y el sustrato respectivamente, y θ es el ángulo de incidencia.

Los resultados indican que la naturaleza del gas de transporte es el parámetro más importante y hay una clara relación entre el peso atómico y molecular y las características del recubrimiento.

Se obtuvo un recubrimiento más grueso y de mayor peso con He y N_2 , lo que sugiere que los gases de transporte más ligeros, llevaban sólo pequeñas gotas de aerosol, lo que incrementó la tasa de deposición pirolítica del precursor de alcóxido de zirconio y por ende la tasa de crecimiento del recubrimiento. El

aerosol se descompuso cerca de la superficie del sustrato y una reacción heterogénea permitió la deposición de las capas de ZrO_2 . En estos casos se confirmó la presencia de ZrO_2 en el espectro EDS. El grosor de los recubrimientos tal como se esperaba se incrementan con el aumento de la temperatura y el paso del tiempo, sin embargo, se observó una separación de las capas luego de cortar las piezas recubiertas en una atmósfera de nitrógeno por 2 h. a 600 °C.

Para la obtención de recubrimientos usando aire como gas de transporte, el pico de Zr no fue detectado por el análisis de EDS, pero se pudo registrar un bajo incremento de la masa. Este comportamiento fue atribuido a la reacción de hidrólisis del alcóxido de Zr mezclado con aire, lejos de la superficie del sustrato.

El color gris de la muestra recubierta sugiere que se formaron algunos productos carbonáceos provenientes de la pirolisis del solvente, afirmación apoyada por el incremento de la masa. En la atmósfera de argón los recubrimientos de zirconia no se formaron a 450 °C probablemente porque la reacción pirolítica de gotas grandes de aerosoles no tuvo lugar a bajas temperaturas.

A altas temperaturas (600 °C), el sustrato de vidrio mostró una coloración gris y pequeños picos de Zr fueron detectados por el EDS. Estos resultados sugieren que la reacción de pirolisis ocurrió lentamente, debido a que los gases de transporte de alto peso atómico llevan gotas grandes de aerosol, depositando recubrimientos muy delgados de zirconia con residuos carbonáceos. Capas continuas, transparentes a la luz visible y compuestas por partículas nanométricas se obtuvieron con He y N sobre el sustrato de vidrio. En la Figura 3(a) se muestra que los recubrimientos depositados con He tienen una nanoestructura densa y uniforme con partículas de tamaño entre los 30 y 50 nm; de acuerdo a los resultados del DRX (cristalitos de 36 nm) estas partículas eran cristales simples. Las micrografías (Figs. 3(b) y 3(c)) de los recubrimientos depositados en una atmósfera de N, dan evidencia de la influencia de la temperatura. A 450 °C se obtuvieron recubrimientos conformados por agregados policristalinos de alrededor de 50-150 nm.; a temperaturas elevadas (600 °C) se logró una nanoestructura más densa y homogénea. Al comparar los resultados mostrados en las Figuras 3(a) y 3(b) se concluyó que el nitrógeno, siendo más

pesado que el Helio, produce recubrimientos con una mayor distribución de tamaño de partículas, sin embargo, la nanoestructura obtenida estuvo lo suficientemente buena y considerando los costos del gas de transporte, el nitrógeno fue seleccionado para continuar los experimentos sobre los sustratos de alúmina y acero.

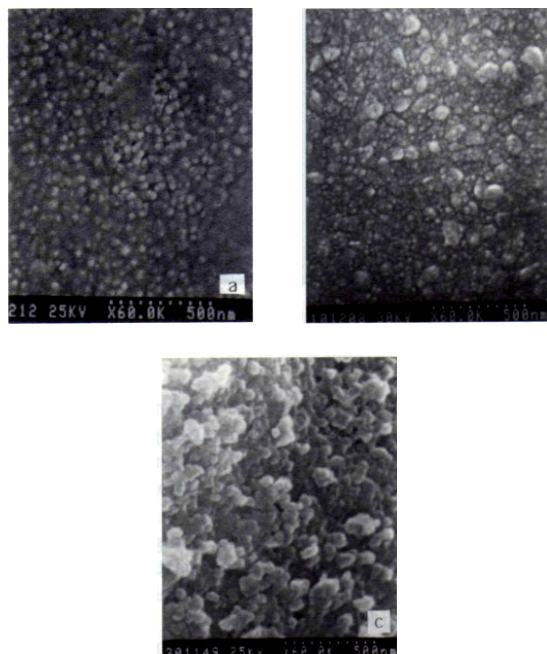


Figura 3. Micrografía de recubrimientos de ZrO_2 sobre sustratos de vidrio. Condiciones de deposición (1 h): (a) He, 600 °C; (b) N_2 , 600 °C; (c) N_2 , 450 °C.

Sobre los sustratos de alúmina se obtuvo unas tasas de deposición sustancialmente más altas que en los sustratos de vidrio, bajo las mismas condiciones de deposición. Se observó en el análisis de SEM que a 450 °C una película gris uniforme cubrió los granos de alúmina (Figura 4(a)). Un incremento mayor en masa se obtuvo a 600 °C durante 2 h., sin embargo, los recubrimientos tuvieron una coloración gris, lo que indica la presencia de residuos de carbón en las mismas.

Este recubrimiento fue también detectado por el DRX, pero resultó imposible distinguir entre la fase cúbica y la tetragonal, debido a la amplitud de los picos.

Luego de calentar la muestra en aire, a 600 °C por 24 h, se registró una ligera reducción en la masa y el sustrato de alúmina recuperó su color blanco original. El tratamiento térmico indujo la transformación de fase monoclinica estable y se

observaron grietas en el recubrimiento de ZrO_2 en los bordes de grano de la alúmina (Figura 4(b)). Los recubrimientos de zirconia por rociado por pirolisis también se obtuvieron sobre sustratos metálicos, sin embargo, estos presentaron menos características satisfactorias que los recubrimientos sobre cerámica. Sobre el acero inoxidable a 450 °C se observaron picos de difracción pequeños y esparcidos, asignables a la fase cúbica o tetragonal. El gran incremento en masa registrado, particularmente a altas temperaturas sobre el acero carbonado, se debió principalmente a la oxidación del sustrato, atribuido a O_2 residual presente en la cámara de reacción. La característica globular del óxido de hierro se observó sobre el sustrato de acero carbonado recubierto a 600 °C por 2 h. (Figura 5(a)). El análisis de SEM a bajo aumento mostró la espalación para los sustratos de acero inoxidable recubiertos bajo las mismas condiciones (Figura 5(b)).

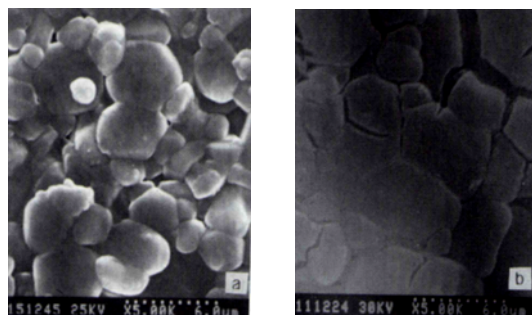


Figura 4. Micrografías de las superficies de recubrimientos de ZrO_2 sobre sustratos de alúmina. Condiciones de deposición (N_2): (a) 1 h, 450 °C, (b) 2 h, 600 °C y tratamiento térmico en aire a 600 °C.

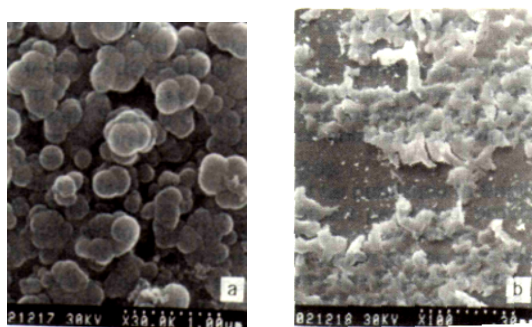


Figura 5. Micrografías de las superficies de recubrimiento de ZrO_2 sobre sustratos de acero. Condiciones de deposición (N_2 , 2 h, 600 °C): (a) acero carbonado; (b) acero inoxidable.

Se obtuvieron buenos resultados sobre los vidrios borosilicatos y sobre la alúmina usando gases de

transporte ligero (He o N) a una temperatura relativamente alta de reacción (600 °C) tiempos cortos de deposición (1 h). Bajo estas condiciones se obtuvieron recubrimientos densos, con nanoestructura homogénea, compuestos de ZrO_2 . Sin embargo, este proceso, en condiciones experimentales no fue satisfactorio para recubrimientos sobre sustratos de acero.

2.7 Recubrimientos por CVD en Lecho Fluidizado

Continuando con el interés de recubrir piezas metálicas para protegerlas contra la corrosión y oxidación a altas temperaturas, en los últimos años se ha estado desarrollando una técnica para la deposición de películas delgadas de aluminio sobre piezas o estructuras de aleaciones del mismo metal y de aceros. El aluminio de cierto grado de pureza es un excelente aislante de los medios corrosivos y a relativamente altas temperaturas forma una barrera térmica al oxidarse como alúmina (Al_2O_3), una cerámica muy estable. El fuselaje de los aviones por ejemplo, es revestido con una fina lámina de aluminio por un proceso de prensado a temperaturas relativamente altas (*cladding*) ya que dicho fuselaje es generalmente de una aleación más dura que el aluminio puro pero menos resistente a la corrosión; la fina lámina de aluminio lo protegería de la corrosión ambiental. El *cladding* no podría ser utilizado en estructuras complejas sólo en superficies planas o cuasi-planas. Pero la deposición química por vapor (CVD) y lecho fluidizado, al introducirse la pieza en un medio reactivo que actúa como un fluido, permite que las diminutas partículas de Al recubran uniformemente toda la pieza al reaccionar químicamente con esta, la cual se ha mantenido a una temperatura alta.

Varios experimentos se han llevado a cabo siguiendo esta técnica con excelentes resultados. Se ha logrado reducir hierro a partir de óxido de hierro (hematita), aplicando lecho fluidizado a altas presiones y a altas temperaturas utilizando gas natural e hidrógeno como agentes fluidizantes y reductores y es actualmente una de las fuentes de materia prima para SIDOR en Venezuela. Pocos años después se diseñó se construyó un horno de lecho fluidizado para la reducción de óxido de plata a plata pura que sería utilizado para amalgamas, este horno fue utilizado comercialmente por una

industria nacional.

Se estudió por ejemplo la factibilidad de formar recubrimientos protectores de aluminio por deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR) sobre la aleación de Ti-15Mo-3Al. Antes de realizar los experimentos se utilizaron los cálculos termoquímicos del sistema usando el método de minimización de energía libre con el software HSC Chemistry, como factor de diseño de las condiciones al recubrir la aleación de Ti con Al. Los recubrimientos fueron caracterizados por análisis morfológico superficial y de la sección transversal a través de MEB empleando EDS, mapa de distribución de los elementos y DRX. Se encontró que para las condiciones de $H_2/HCl = 31/1$ y $H_2/HCl = 15/1$, respectivamente, ambas sobre 1 h, a una temperatura de 395 °C, la aleación de Ti-15Mo-3Al presenta una capa de Al muy delgada. Los espesores de la capa de Al obtenidas para la relaciones de gases de $H_2/HCl = 31/1$ y $H_2/HCl = 15/1$ son de 0,58 y 0,87 μm respectivamente. De acuerdo a estos resultados el uso de CVD-FBR es viable para el proceso de deposición de Al sobre la aleación de titanio Ti-15Mo-Al (Pérez *et al.* [30]).

En los últimos trabajos realizados con esta técnica se han recubierto aceros con excelentes resultados.

2.8 Nitruración de Superficies

El desarrollo de whiskers en el interior de los poros del filtro de silicio, mejora la habilidad de estos para atrapar partículas más pequeñas que el tamaño de los poros del filtro. Los whiskers son: un solo cristal de alta perfección, cuya relación entre longitud y diámetro es muy grande. Los whiskers se utilizan como fase de refuerzo en algunos compuestos.

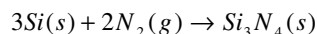
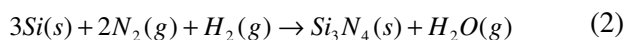
Los whiskers son de nitruro de silicio, producidos por un proceso de nucleación y crecimiento de cristales en la superficie porosa del silicio reaccionando con nitrógeno puro. Diferentes tiempos y temperaturas se han usado para la formación de whiskers de α -nitruro de silicio (α - Si_3N_4) por nitruración directa del filtro de silicio poroso, con el fin de optimizar la cantidad de whiskers y mejorar la calidad del filtro. Cuatro temperaturas diferentes (1000, 1100, 1200 y 1300 °C) fueron seleccionadas, cada una con dos tiempos de retención (15 min y 1 h) para nitruración completa con gases $H_2 + N_2$ y N_2 . (Wong-Sifuentes *et al.* [31]).

El análisis indicó que la temperatura más alta de

formación de whiskers de Si_3N_4 fue de 1300°C para el gas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$). Titanio de 99% de pureza se utilizó con la finalidad de modificar y controlar las reacciones y la presión parcial de oxígeno en el interior del horno durante el proceso de nitruración. El titanio se introdujo en forma sólida a ambos lados del soporte de la muestra con el fin de crear una reacción con el oxígeno que normalmente está presente en el interior del horno de vacío, incluso cuando esta se lleva a cabo (Wong-Sifuentes *et al.* [30]).

El filtro de silicio poroso mejora sus propiedades con el whisker de nitruro de silicio, a pesar de que disminuye también la medición de la permeabilidad de líquidos. Sin embargo, tiene un decremento más pequeño del flujo que los filtros de menor porosidad. El tamaño de la porosidad aumenta debido a la difusión del Si en el proceso de nitruración.

Las muestras se colocaron dentro de un horno atmósfera de nitrógeno, en condiciones de temperatura y presión determinada, ocurriendo las siguientes reacciones:



3. CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se han presentado contribuciones del autor, su grupo de trabajo y colegas asociados a la importante tecnología del mejoramiento de superficies para aumentar su resistencia a la corrosión/oxidación, las altas temperaturas, el desgaste y finalmente cambiando su morfología presentando una topografía extrema para atrapar partículas contaminantes de gases que puedan fluir al medio ambiente. Creemos haber contribuido con nuestro trabajo científico a la comprensión y mejoramiento de la ingeniería y ciencia de las superficies y con ello al desarrollo de la industria nacional e internacional y al mejoramiento del ambiente.

El proceso de rociado por pirolisis, con una solución precursora de n-propóxido de zirconio en l-propanol puede ser usada para depositar finas películas de ZrO_2 . Los parámetros de deposición más importantes resultaron ser la temperatura de pirolisis y el tamaño de las partículas de las gotas atomizadas, lo cual a su vez depende del peso atómico o molecular del gas de transporte.

El diseño del recubrimiento óptimo para una aplicación dada, requiere un análisis minucioso de la situación, incluyendo el ambiente químico y por supuesto el mecánico (tribológico) donde el recubrimiento deba operar. Las condiciones del sustrato son esenciales para su adhesión y el campo de esfuerzos en las superficies en contacto, si las hubiere, es esencial conocerlos. Posibles mecanismos triboquímicos pueden interferir en la durabilidad del mismo y así también el acabado del par tribológico.

Un área nueva que considera los efectos a nivel atómico, sería bueno considerarla, ya que la transferencia de átomos puede alterar la adhesividad de superficies, promoviendo fricción y desgaste. Se han referido recubrimientos avanzados para condiciones de contacto específicas, optimizando la interacción, para tomar ventaja de esos mecanismos.

Los fabricantes de pinturas están interesados en sistemas modulares que les permitan construir con ellas un recubrimiento de acuerdo al requerimiento del usuario. Este tipo de recubrimiento modular se puede extrapolar a otras aplicaciones. Parece ser necesario desarrollar recubrimientos y métodos de aplicación para el magnesio y otras aleaciones, espumas de metal, polímeros y compuestos. Pinturas autolimpiantes y bactericidas (con TiO_2), calefactoras, hidrófugas, antiestáticas. Es decir, que además de las aplicaciones habituales de las pinturas, se espera que estas cumplan otras funciones. Uhlman *et al.* [32] ha destacado como propiedades importantes:

- Facilidad de limpieza y autolimpieza.
- Resistencia al rayado y otros daños, propiedades tribológicas apropiadas.
- Pinturas que permitan el reciclado de la pieza.

Los metales y los plásticos y los espesores de capas son preferiblemente ajustados al rango nanométrico. Las nanopartículas son hechas desde soluciones coloidales de precursores metal-orgánicos. Por lo tanto, la tecnología sol-gel representa una base para la nanotecnología química. Siguiendo un proceso de sinterización térmica muy finas capas de cerámica como el cristal pueden ser producidas, ejemplo sobre sustratos metálicos y estos en general no son frágiles.

La ventaja de las capas híbridas inorgánicas-

orgánicas es su dureza combinada con una excelente transparencia y funciones adicionales. La variedad de funciones adicionales que pueden ser implementadas en el revestimiento usando sol-gel difícilmente se puede obtener en cualquier otra tecnología de película delgada: (Uhlman *et al.* [32])

- Propiedades ópticas (transparentes o con color definido, reflexión: reflejo y capas de antirreflejo, protección UV, almacenamiento de datos ópticos, holografía);
- Basado en la dureza sobre la incorporación de componentes inorgánicos, implementación de superficies más duras como plásticos, combinación con secado UV.
- Humedad definida utilizando las capas híbridas (hidrofilicidad/ hidrofobicidad);
- Propiedades del sensor;
- Propiedades de barrera;
- Propiedades antiestáticas;
- Pasivación (dispositivos microelectrónicos).

El principal cambio de la tecnología de la superficie en los próximos años radica en el control de la creciente complejidad de los revestimientos. Para los procesos de recubrimiento es necesario desarrollar nuevas herramientas para analizar los perfiles complejos de propiedades, como los métodos avanzados y las herramientas de simulación.

La tarea principal de la investigación y desarrollo es la implementación de agentes activos en los sistemas de alta complejidad para predecir y probar su eficiencia.

Para poder desarrollar nuevas soluciones innovadoras en el campo de la tecnología de superficies, esto es una necesidad absoluta para superar las fronteras que existen entre por ejemplo la tecnología de pintura y la tecnología de películas delgadas tales como CVD; PVD, etc.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Lira-Olivares, J. *Handbook of Metallurgical Process Design*. New York (EUUA): Marcel Dekker Inc., 2003, p. 857- 917.
- [2]. Grigorescu, I. C., De Vita, Y., Lira-Olivares. J. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 1992, 11, (1): 78-80.
- [3]. Lira-Olivares, J., Washburn. J. *J. Phy.*, 1975, 8: 812-813.
- [4]. B. Chornik, K. Ishizaki and P. Perret-Gentil. NATO Advance Science Institute Series, Series B: Phy., New York (EUUA), Vol. 86, Ed. Vu Thien Binh, 561, Plenum Press, 1983.
- [5]. Lira-Olivares, J., Di Giampaolo, A. R., Grigorescu, I. C., Ruiz, H., Sanz, A. En: *International workshop on fine ceramics*. Nagoya (Japan): Elsevier Science Publishers LTD, 1992, p. 31-37.
- [6]. Bunshah, R.F. *Deposition Technologies for Films and Coatings, Developments and Applications*. New Jersey (EUUA): Noyes publications. 1982, p.412
- [7]. Krishnaveni, K., Sankara, T., Seshadri, S. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 190 (1): 115-121.
- [8]. Rabinowicz, E. *Friction and Wear of Materials*, New York (EUUA): Wiley and sons, 1995, p.65.
- [9]. Cheong, W., Luan, B. y Shoesmith, D. *Applied Surface Science*, 2004, 229 (1-4): 282- 300.
- [10]. Straffellini, G., Colombo, D. y Molinari, A. *Wear*, 1999, 236 (1-2): 179- 188.
- [11]. Vélez, M., Quiñones, H., Di Giampaolo, A. R., Lira, J., Grigorescu, I. C. *J. of Refract. Met. H. Mat.*, 1999, 17: 92-102.
- [12]. Lira-Olivares, J. *Thermal Spray: Testing, Practical Learning Series*; TSS ASM International: Materials Park, OH; 2001, p. 41-43.
- [13]. Mutoh, Y., Ohki, M., Lira-Olivares, J., Takahashi, M. *Conference on Corrosion CONCOR*. New York (EUUA): Elsevier, 1997; 357-366.
- [14]. Poirier, T. *Dépôt de zircon colléidale sur substrats métalliques par projection par flamme d'un aerosol*, Tesis PhD. Limoges (Francia): L'Universite de Limoges, 2000.
- [15]. Hsien y Shinn, T. *Materials Science and Engineering*, 1998, p.120.
- [16]. Guerrero, A., Puerta, J., Lira, J. *Rev. Mex. Fís.* 2003.
- [17]. Suutula, J., Tuominen, J., Vuoristo, P. Elsevier: *Surface & Coatings Technology*, 2006, p. 1981-1987.
- [18]. Giampaolo, A. R., Castell, R., Perril, H., Sainz, C., Guerrero, A., Calatroni, J. Lira- Olivares, J. Elsevier Science Publishers LTD, 300-308.
- [19]. Ogihara, T., Wada, K. *Cer. Inter.* 1993, 19: 159-168.
- [20]. Guinebrethière, R., Dauger A., Lecomte A. , Vesteghem, H. *J. Non- Crys. Sol.* 1992, 147- 148: 542-547.

- [21]. Lecloux, A., François, E., Mohsine, A., Noville, F., Pirard J. *J. Non- Crys. Sol.* 1992, 147- 148: 389-393.
- [22]. Ghoneim N. M., Hanna S. B. *J Mat. Sci.* 1990, 25 (12): 5192- 5198.
- [23]. Bourell, D., Parimal, Kaysser, W. *J. Am. Cer. Soc.* 1993, 76 (3): 705-711.
- [24]. Izumi, K., Murakami, M., Deguchi, T., Morita, A., Tohge, N., Minami, T. *J. Am. Soc. Cer.* 1989, 72 (8): 1465- 1468.
- [25]. Atik, M., Aegerter M.A. *J. Non- Crys. Sol.* 1992, 147- 148: 813-819.
- [26]. Vesteghem, H., Lecomte, A., Dauger A. *J. Non- Crys. Sol.* 1992, 147- 148: 503-507.
- [27]. Fossdal, A. Nanosized Oxide powders- Spray Pyrolysis. [en línea]. 15-may-2010. Disponible en internet: http://www.sintef.no/upload/Materialer_kjemi/Ene rgikonvertering%20og%20materialer/dokumenter/spraypyrolyse_web.pdf
- [28]. Ruiz, H.; Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A.R.; Lira, J. *Surface & Coatings Technology*, 1996 89: 77-81.
- [29]. Smith, D. K, "Computer analysis of diffracton data" En: D. L. Bish and J. E. Post (eds). *Reviews in mineralogy Vol 20: moderns powder diffraction*. Washington: Book crafters, Inc. 1989, p. 205.
- [30]. Pérez, F., Lira-Olivares, J., Hierro, M., Tirado, J. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 25 (2):53-61. 2005.
- [31]. Wong-Sifuentes, M., Lira, J., Nanko, M. Defect and Diffusion Forum Vols. 289-292, 2009, p. 185-194.
- [32]. Uhlmann, P., Frenzel, R., Voit, B., Mock, U., Szyszka, B., Schmidt, B., Ondratschek, D., Gochermann J., Roths K. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58 (2): 122- 126.

Joaquin Lira-Olivares, AB, Ms, MA, PhD.

El Profesor Joaquin Lira-Olivares, AB, MS, MA, PhD, HD, se ha dedicado a la educacion desde su juventud, en 1953 era profesor del Instituto Nevery en el Paraiso y fue Teacher Asistant, Instructor y Faculty Associate, post Doc en Berkeley, California en los años 60 y 70. Fue Director Fundador del Centro de Investigaciones Metalurgicas y del Departamento de Ciencia de Los Materiales en la Universidad Simón Bolívar (USB, 1974) y luego Director Fundador del Centro de Estudios Orientales y del Centro de Ingeniería de Superficies en la misma universidad. Editor en Jefe de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales por diez años y Editor de varias revistas internacionales. Tutor de más de cien tesis de postgrado y pregrado, varios doctorados y postdoctorados y ha publicado extensamente. Ha recibido reconocimientos de los gobiernos de Francia, Japón y Corea y del Estado Venezolano. Actualmente es Profesor Emérito de la USB, miembro de la Academia de Ciencias de América Latina, de la Academia de la Ingeniería y el Hábitat, Senior Scientist de la American Society for the Advancement of Science y Fellow of the Royal Society of Microscopy (Eng).