

**Estudio del comportamiento a la
corrosión de ADI modificada
superficialmente con recubrimientos
de TiAl/TiAlN**

Proyecto final de la carrera de
ingeniería mecánica

Alumno: Rampi, Martín

Directores: Colombo, Diego Alejandro
Escalada, Lisandro

Fecha de presentación: noviembre de 2022



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

**Estudio del comportamiento a la
corrosión de ADI modificada
superficialmente con recubrimientos
de TiAl/TiAlN**

Proyecto final de la carrera de
ingeniería mecánica

Alumno: Rampi, Martín

Directores: Colombo, Diego Alejandro
Escalada, Lisandro

Fecha de presentación: noviembre de 2022

DEDICATORIA

A quienes fueron sostén y motivación constante en este camino de desafíos y aprendizaje, apoyándome en todo momento de manera incondicional ... a mis padres Patricia y Jorge y a mi hermano Lucas.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores Diego y Lisandro, que se mostraron predispuestos en todo momento, compartiendo conmigo sus conocimientos y por haberme guiado a lo largo de todo el proyecto.

A la gente del laboratorio de interfaces del INTEMA, especialmente a Alejandro, por la ayuda y cooperación brindada.

A Alejo, por su buena predisposición y colaboración para la obtención de las probetas seccionadas y las inclusiones.

A mi familia, por ser pilar incondicional en el transcurso, no solo de la carrera, sino también del proyecto final.

A mis amigos, por su constante apoyo y preocupación, por ser sostén en los momentos difíciles y estar presentes en todo momento.

Esquema de contenidos

1. Resumen	6
2. Introducción.....	7
3. Marco teórico.....	9
3.1. Fundiciones de hierro	9
3.1.1. Morfología del grafito en las fundiciones de hierro	11
3.1.2. Fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE).....	12
3.1.2.1. Clasificación del tipo de matriz en las FE	13
3.1.3. Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI).....	15
3.1.3.1. Transformación ausferrítica	17
3.1.3.2. Parámetros del tratamiento térmico y su influencia en la microestructura	18
3.1.3.3. Variación de las propiedades mecánicas de las ADI	19
3.1.4. Estabilidad microestructural de ADI	20
3.2. Tratamientos superficiales.....	21
3.2.1. Tratamientos de modificación superficial.....	22
3.2.2. Recubrimientos duros.....	22
3.2.3. Procesos de deposición de recubrimientos duros	23
3.2.3.1. Proceso de deposición en estado gaseoso	23
3.2.3.2. Deposición física en fase vapor (PVD).....	24
3.2.3.2.1. Deposición por arco catódico (CAD)	25
3.2.4. Principales propiedades de los recubrimientos duros.....	29
3.2.4.1. Adherencia de los recubrimientos	29
3.2.4.2. Dureza	30
3.2.4.3. Espesor de película.....	31
3.3. Tipos de corrosión.....	32
3.3.1. Clasificación de los procesos de corrosión según el medio	33
3.3.1.1. Proceso de corrosión química.....	34
3.3.1.2. Proceso de corrosión electroquímica	34
3.3.2. Ensayos de corrosión	37



3.3.2.1.	Pérdida de peso.....	38
3.3.2.2.	Ensayos de corrosión electroquímicos.....	39
3.5.2.2.1.	Curvas de polarización y extrapolación de Tafel (CP).....	39
3.5.2.2.2.	Resistencia a la polarización lineal (Rp).....	42
3.5.2.2.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	43
3.5.2.2.4.	Modulación de frecuencia electroquímica (EFM).....	47
4.	Objetivo general del proyecto.....	52
4.1.	Objetivos específicos del proyecto.....	52
5.	Metodología experimental.....	53
5.1.	Material de partida.....	53
5.2.	Preparación de las probetas (sustratos).....	54
5.3.	Aplicación de los recubrimientos.....	55
5.4.	Caracterización de las probetas sin recubrir y recubiertas.....	56
5.4.1.	Espesor.....	56
5.4.2.	Topografía superficial.....	58
5.4.3.	Determinación de las fases presentes y tensiones residuales.....	60
5.4.4.	Determinación del parámetro de red y el contenido de aluminio de los recubrimientos.....	62
5.4.5.	Medición de la dureza y módulo elástico.....	63
5.4.6.	Determinación de la adherencia de los recubrimientos.....	65
5.5.	Ensayos de corrosión.....	67
5.5.1.	OCP: Potencial a circuito abierto.....	71
5.5.2.	CP: Curvas de polarización y extrapolación de Tafel.....	71
5.5.3.	Rp: Resistencia a la polarización.....	73
5.5.4.	EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	74
5.5.5.	EFM: Modulación de frecuencia electroquímica.....	76
6.	Resultados y discusiones.....	77
6.1.	Determinación de las propiedades superficiales.....	77
6.1.1.	Características del sustrato.....	77
6.1.2.	Características de los recubrimientos.....	78
6.2.	Ensayos de corrosión.....	83
6.2.1.	Estabilización del potencial (OCP).....	83



6.2.2.	Resistencia a la polarización (Rp).....	83
6.2.3.	Modulación de frecuencia electroquímica (EFM).....	84
6.2.4.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	85
6.2.5.	Curvas de polarización (CP).....	89
6.3.	Metalografías	91
6.4.	Discusiones generales	101
7.	Conclusiones	103
8.	Trabajo futuro	105
9.	FUENTES.....	106
10.	Anexo	111
10.1.	Modificación de la celda electroquímica	111
10.1.1.	Secuencia de mecanizado	112
10.1.1.1.	Celda cilíndrica	112
10.1.1.2.	Base de la celda.....	113
10.1.1.3.	Apoyos o patas.....	114
10.1.1.4.	Centrador	115
10.1.2.	Despiece y planos acotados	116

1. Resumen

En el presente trabajo final, se estudiaron las propiedades de superficie y el comportamiento a la corrosión de fundición esferoidal austemperada (ADI) modificada con recubrimientos duros bicapa de TiAl/TiAlN aplicados mediante deposición física en fase vapor (PVD). Además, se propuso el diseño de la modificación de la celda electroquímica que se utiliza para la realización de los ensayos de corrosión, adaptando la misma a la geometría de la probeta.

Los recubrimientos se depositaron sobre muestras de ADI de alta resistencia, terminadas superficialmente mediante rectificado, utilizando las técnicas de deposición convencional por arco catódico (CAD) en un reactor de escala industrial, y deposición por arco combinada con implantación iónica (PBII&D) en un reactor de escala experimental.

La caracterización de las propiedades implicó la determinación de las fases presentes y tensiones residuales, dureza, módulo elástico y rugosidad. Además, para cada recubrimiento analizado se determinó el espesor, parámetro de red, contenido de aluminio y adherencia al sustrato.

En cuanto al estudio de la resistencia a la corrosión, se realizaron mediciones de potencial libre (OCP), de resistencia a la polarización (R_p), de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), de modulación de frecuencia electroquímica (EFM) y de polarización potenciodinámica (PP). Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, para la cual se utilizaron: como electrodo de referencia, un electrodo de calomel aturado (ECS), como contraelectrodo un alambre de platino con forma de espiral y como electrodo de trabajo, el material a evaluar.

Los ensayos de corrosión mostraron que la aplicación de los recubrimientos a las muestras de ADI producen una mejora en su comportamiento, notándose mayor resistencia a la corrosión en ensayos de R_p , EIS y EFM. Por otro lado, se observó que para las muestras recubiertas mediante el método CAD en el reactor industrial, los resultados fueron superiores a las muestras recubiertas mediante el método PBII&D en el reactor experimental. Los ensayos de polarización generaron un picado en la superficie, indicio de un mecanismo de corrosión localizada.

2. Introducción

Las fundiciones del tipo ADI (*Austempered Ductile Iron*) presentan ciertas ventajas en sus propiedades frente a algunos aceros colados y otros tipos de fundiciones, como su buena ductilidad, resistencia al desgaste y a la fatiga, entre otras. Se caracterizan por poseer grafito libre en forma nodular o esférica. Además, su matriz metálica está formada por una mezcla fina de ferrita acicular y austenita retenida denominada ausferrita, la cual se obtiene mediante el proceso de austemperizado.

Este tipo de material posee un amplio campo de aplicaciones en la industria, y como es de esperar, existen diversas atmósferas con las cuales puede convivir. Los medios acuosos con presencia de cloruros son claros entornos corrosivos para un componente mecánico de estas características, debido a la elevada conductividad iónica que presentan. La corrosión en ese tipo de ambientes es de naturaleza electroquímica y puede presentarse de manera general o de manera localizada. Esta última es la menos deseada, porque puede darse de forma selectiva en zonas o fases específicas (por picado, crevice, entre otras), por lo que tiende a ser poco predecible y a generar fallas catastróficas.

El uso de recubrimientos PVD es un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de componentes mecánicos. Además, la baja temperatura de trabajo de los procesos PVD (250 a 500°C) propicia su empleo en materiales tratados térmicamente (como es el caso del ADI) sin degradar su microestructura. La principal aplicación de los recubrimientos PVD se da en componentes mecánicos que requieren elevada dureza y resistencia al desgaste, aunque también son utilizados en situaciones en las que se requiere protección contra la corrosión. El comportamiento de los recubrimientos, tanto al desgaste como a la corrosión, depende de sus características microestructurales y mecánicas, así como también de la presencia de defectos superficiales. Estas características dependen, a su vez, del equipo de deposición empleado y de los parámetros de procesamiento específicos.

En base a lo expresado anteriormente, se plantea evaluar la influencia del uso de equipos de deposición experimentales e industriales en las características de recubrimientos de TiAl/TiAlN y en el comportamiento a la corrosión del sistema ADI recubierto. Se utilizará un conjunto de condiciones de procesamiento acordadas con los operadores de cada equipo, adecuando los



tiempos de deposición para obtener espesores de película similares. Con la recopilación y el análisis de la información de los ensayos de corrosión se podrá determinar, entre las condiciones estudiadas, el comportamiento de los recubrimientos, a modo comparativo.

3. Marco teórico

En el presente apartado se mencionarán y describirán los temas abordados a lo largo del desarrollo del proyecto final, con sus respectivos fundamentos teóricos que los sustentan.

En primera instancia, se tratarán los conceptos metalúrgicos básicos de las fundiciones de hierro, dado que el material base utilizado para su análisis es una fundición de hierro austemperada con grafito nodular. En segunda instancia, se abordarán los temas referentes a los tratamientos superficiales, haciendo foco en los procesos de deposición de recubrimientos duros y la técnica utilizada para su aplicación, como lo es el método de aplicación mediante PVD, con sus respectivas características y propiedades. Luego, se tratarán los conceptos básicos de corrosión, los distintos mecanismos y se profundizará sobre la corrosión localizada, la cuál es la predominante en el estudio de este proyecto. Además, se mencionarán las técnicas de ensayo para acelerar este proceso y los componentes presentes que conformarán el sistema y medio de inmersión.

3.1. Fundiciones de hierro

Las fundiciones de hierro están presentes en el uso de la humanidad desde los inicios de la Edad del Hierro (siglo XII a.C.) e incluso tiempo atrás. Con el correr del tiempo y los avances tecnológicos, tanto los aceros como las fundiciones, se convirtieron en el material de uso ingenieril más noble y dominante debido a su versatilidad en las aplicaciones y su bajo costo productivo.

Los componentes principales de las fundiciones son el hierro, el carbono y el silicio (pueden aparecer otros elementos presentes como el fósforo, proveniente del proceso productivo, pero en escasa concentración). La microestructura de las fundiciones de hierro depende de su composición química, del tratamiento al que se someta el material en estado líquido, de la temperatura, y de la velocidad de enfriamiento. Para comprender de manera más sencilla este comportamiento, se pueden utilizar los diagramas de hierro-carbono (Fe-C) tal y como se indica en la Figura 1. Si la velocidad de subenfriamiento es lenta, el avance de la transformación tiende al equilibrio, siguiendo el diagrama estable (trazo discontinuo). Por lo contrario, si la velocidad de



subenfriamiento es más rápida, el avance de la transformación tiende a seguir el diagrama metaestable (trazo continuo).

Cómo se puede observar en el gráfico de la Figura 1, la transformación metaestable presenta, en el diagrama, un desplazamiento del punto eutectoide y eutéctico hacia una menor temperatura y un mayor porcentaje de carbono en la matriz. Por otro lado, en este tipo de transformación, por debajo del punto eutéctico, las fases presentes son de austenita y cementita (conocido también como ledeburita), a diferencia de la transformación estable, dónde se encuentran las fases de austenita y grafito. Las primeras se denominan fundiciones blancas y las segundas, fundiciones grises.

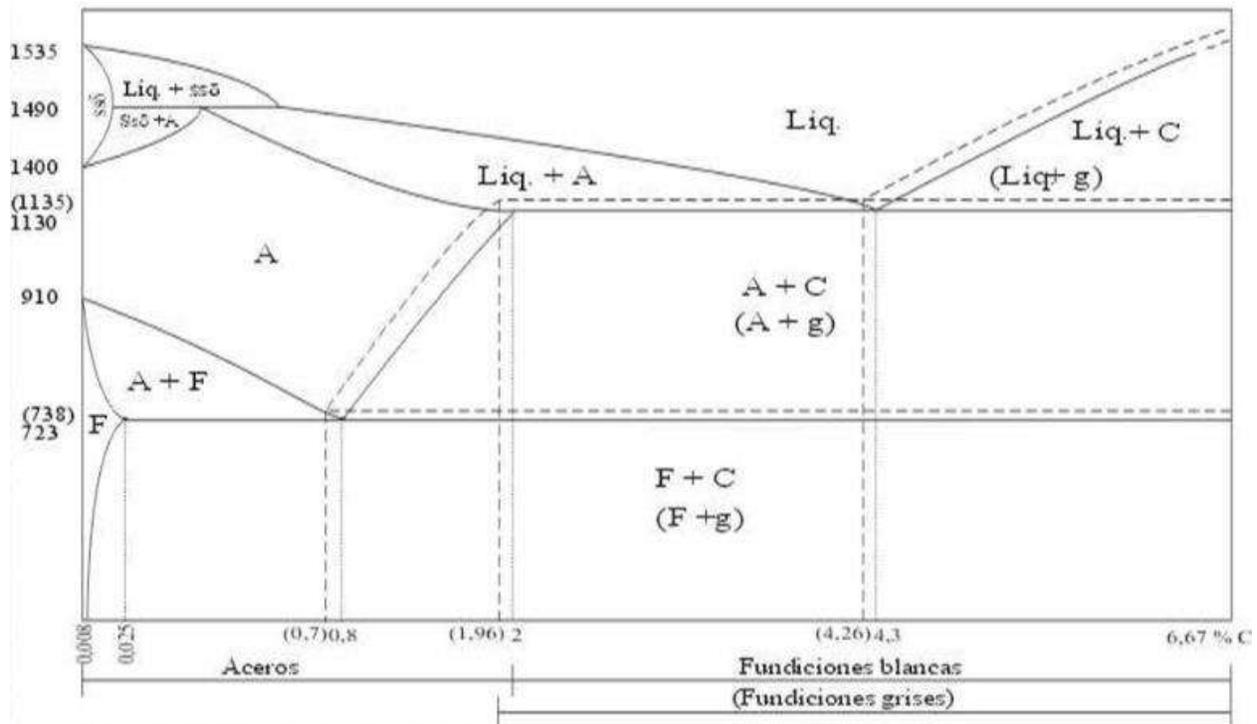


Figura 1. Diagrama Fe-C. Trazo discontinuo: diagrama estable (las fases se indican entre paréntesis).
Trazo continuo: diagrama metaestable. [Pozas I. (2018)].

Como se mencionó anteriormente, la adición de componentes a la mezcla hierro-carbono genera modificaciones en el diagrama Fe-C. Debido a que las fundiciones de hierro presentan un agregado importante de silicio (Si), sería más acertado trabajar con un diagrama Fe-C-Si que contemple sus variaciones, como se indica en el gráfico de la Figura 2, correspondiente a un contenido de Si del 2,5%.

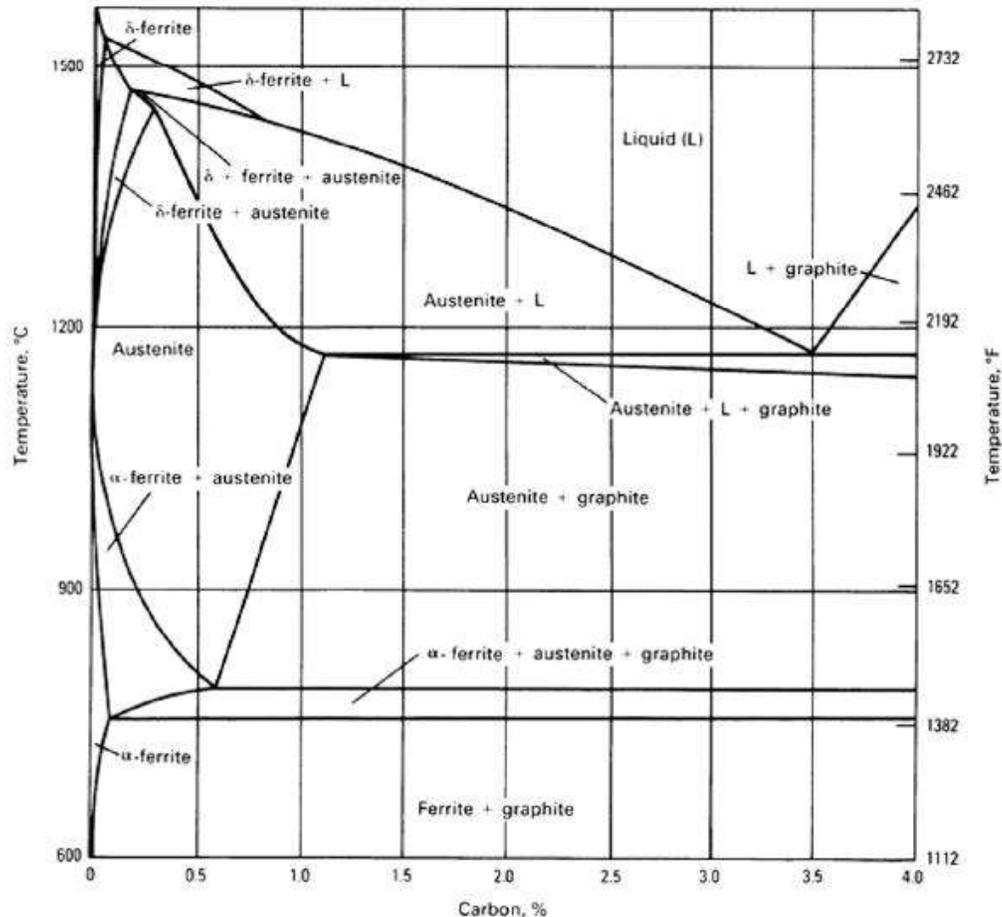


Figura 2. Corte de un diagrama Fe-C-Si con un 2,5% de Si. [Colombo D. (2013)].

Cómo se puede observar en el gráfico de la Figura 2, el agregado de silicio altera significativamente las composiciones eutécticas y eutectoide y la máxima solubilidad del carbono en la austenita. Puede notarse, también, que la introducción de silicio en el sistema causa que las reacciones eutéctica y eutectoide ocurran en un rango de temperatura y a temperaturas más elevadas que las reacciones binarias. El rango de temperaturas en el que estas reacciones ocurren es función del contenido de silicio, y se incrementa con el contenido del mismo.

3.1.1. Morfología del grafito en las fundiciones de hierro

El grafito presente en las fundiciones grises se puede presentar con distintos tipos de morfología, tal como se observa en la Figura 3.

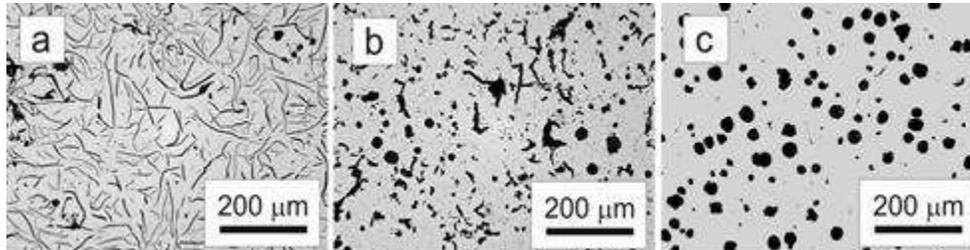


Figura 3. Morfologías del grafito en fundiciones blancas: a) Laminar, b) Vermicular, c) Nodular o esferoidal. [Colombo D. (2013)].

La morfología del grafito laminar es la que abarca el mayor volumen de producción. Sus propiedades son ampliamente influenciadas por el tamaño, cantidad y distribución de las láminas de grafito (factores que dependen tanto del contenido de carbono y silicio de la aleación como de la velocidad de enfriamiento). Si bien posee una resistencia relativamente baja, su maquinabilidad aceptable y su buena colabilidad y atenuación de vibraciones, lo hacen un material versátil y apto para varias aplicaciones como en piezas de motores, tubos, camisas de cilindro, pistones, maquinaria, etc.

Por otro lado, la morfología vermicular o del tipo “gusano” en comparación con una matriz similar, pero de grafito laminar, presenta una mayor ductilidad, resistencia a la tracción, a la fatiga y al impacto. Esta morfología se logra con la adición de aleantes como el magnesio (el cual promueve la nodulización), el titanio y el aluminio (estos últimos la restringen). El correcto balance entre estos aleantes es fundamental para obtener la morfología vermicular. Algunas de las aplicaciones posibles de esta variedad de fundición son: campanas y discos de freno de automóviles, moldes para aluminio, cilindros, válvulas de escape y aros de pistón.

3.1.2. Fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE)

Las fundiciones de hierro con grafito esferoidal tienen la particularidad de que el grafito presente en la matriz metálica presenta la forma de nódulos. Esta morfología corre con ventaja frente a las mencionadas anteriormente, debido a la disminución en la concentración de tensiones y en

la discontinuidad de la matriz metálica. Además, se caracteriza por ser una estructura de mínima energía en sus caras, por lo que presenta una menor distorsión en la matriz metálica.

Por otro lado, las fundiciones esferoidales mejoran las propiedades mecánicas frente a otras fundiciones grises, presentando una alta tensión de rotura, buena ductilidad y tenacidad. Es por esto, que poseen un auge en diversas aplicaciones, desplazando a aceros colados y forjados, especialmente en la industria automotriz, como, por ejemplo, árboles de leva, componentes de suspensión de vehículos, entre otros.

Para lograr que el grafito presente la morfología nodular o esferoidal, es necesario una adecuada composición química, así como la adición de elementos aleantes que promuevan su formación, tales como el Ce, Mg y el Si.

La composición química es, sin duda, el factor principal y más relevante. Se debe mantener un correcto balance del carbono equivalente (CE), controlando cuidadosamente los porcentajes de C y Si. Esto es debido a que, si el CE es demasiado bajo, el potencial de grafitización también es bajo y la nodulización de grafito se ubica entre las dendritas de la austenita primaria. Por el contrario, si el porcentaje de CE es elevado (superior a 4,65%), los nódulos de grafito se degeneran y conduce a la flotación, principalmente en las piezas de gran espesor. La composición eutéctica (aproximadamente un 4,3% de C) es la más utilizada, debido a que presenta la menor temperatura de solidificación y gran porcentaje de nódulos de grafito.

3.1.2.1. Clasificación del tipo de matriz en las FE

Tanto la forma, el tamaño y la distribución del grafito, como la naturaleza química de la matriz metálica que lo rodea, influyen de manera decisiva en las características mecánicas y propiedades físicas de las fundiciones.

En las FE, las matrices más comunes de encontrar son la ferrítica, la perlítica y la ferrítico-perlítica. Sin embargo, también se pueden alear y/o tratar térmicamente para producir otros tipos de matrices, como la austenítica, martensítica, austemperada (ADI), austemperada con carburos libres (CADI) y ferrítica alotriomórfica y ausferrita (ADI dual phase).

Las principales características de las matrices mencionadas anteriormente se pueden describir de la siguiente manera:

- Fundición esferoidal ferrítica: se caracteriza por tener buena ductilidad y resistencia al impacto, con una resistencia a la tracción y límite elástico equivalentes a un acero de bajo contenido de carbono.
- Fundición esferoidal perlítica: posee mayor contenido de carbono que la ferrítica, obteniendo una matriz perlítica (ferrita y cementita). Se caracteriza por tener una buena resistencia al desgaste y a la tracción, con resistencia al impacto y ductilidad menores que en el caso de la matriz ferrítica. Su maquinabilidad es superior a la de los aceros de propiedades comparables.
- Fundición esferoidal ferrítico-perlítica: es el tipo más común de FE. Posee una matriz compuesta por ferrita y perlita, por lo que adquiere una combinación de ambas estructuras, otorgándole al material, además, una buena maquinabilidad y un bajo costo de producción.
- Fundición esferoidal austenítica: esta matriz está compuesta principalmente por austenita. Esta fase es inestable a temperaturas inferiores a los 730°C (según el diagrama de equilibrio de la Figura 1), por lo que es indispensable el agregado de Ni, el cuál logra su estabilización a menores temperaturas. Como propiedades, se puede decir que ofrece una buena estabilidad dimensional y resistencia a la tracción a temperaturas elevadas. Además, la austenita se caracteriza también por ser no magnética, y, en comparación con otras matrices, ofrece una buena resistencia a la corrosión.
- Fundición esferoidal martensítica: esta matriz se obtiene mediante tratamientos térmicos de temple y revenido. Además, se le suele agregar aleantes que aumenten la templabilidad, es decir, que desplacen la curva S para evitar la generación de otros microconstituyentes no deseados, como la perlita. Se caracteriza por tener una gran resistencia a la tracción, al desgaste y una elevada dureza. Sin embargo, es una matriz frágil, con baja ductilidad y tenacidad.
- Fundición esferoidal austemperada (ADI): la matriz ADI es una combinación de ferrita acicular con austenita enriquecida en carbono, denominada ausferrita. Es una de las variantes más modernas de las fundiciones esferoidales y se obtiene a partir de un tratamiento térmico, denominado austemperado. Presentan la característica de tener una

elevada resistencia a la tracción, siendo ampliamente superior en comparación con las FE de matriz perlítica, además de una elevada ductilidad, tenacidad y resistencia al desgaste y fatiga.

- Fundición esferoidal austemperada con carburos libres (CADI): es otra de las variantes más modernas de las fundiciones esferoidales. A diferencia de las ADI, las CADI presentan una dispersión de carburos en la matriz ausferrítica, lo que le confiere mejores propiedades, tales como, resistencia al desgaste y a la abrasión. La distribución libre de carburos le otorga, además, un aumento en la resistencia al impacto, en comparación con otras funciones esferoidales.
- Fundición esferoidal ADI *Dual Phase*: las fundiciones de ADI *Dual Phase* son las más modernas e incluso siguen siendo objeto de estudio. La matriz *Dual Phase* está compuesta por ausferrita y ferrita libre o alotriomórfica, las cuales se obtienen mediante dos tratamientos térmicos consecutivos, un austenizado incompleto seguido de un austemperado. Las diferentes combinaciones de las fases presentes permiten ampliar aún más el rango de propiedades obtenibles, siendo destacable el incremento de la fractotenacidad para algunas microestructuras.

3.1.3. Fundiciones esferoidales austemperadas (ADI)

Las fundiciones esferoidales austemperadas (ADI, por sus iniciales en inglés de *Austempered Ductil Iron*) son una variante de las FE que, en los últimos tiempos, han tomado un amplio campo de aplicaciones, tanto como en la industria automotriz, ferroviaria, constructora, entre otras. Su microestructura, como se mencionó anteriormente, está compuesta por una fina mezcla de ferrita acicular y austenita enriquecida en carbono, brindándole al material una excelente combinación de tenacidad y resistencia, además de una aceptable resistencia a la corrosión. Esta matriz se obtiene a partir de un tratamiento térmico, denominado austemperado.

Como puede observarse en el gráfico de la Figura 4, el tratamiento térmico consta de cuatro etapas para lograr obtener la microestructura ausferrítica característica del ADI.

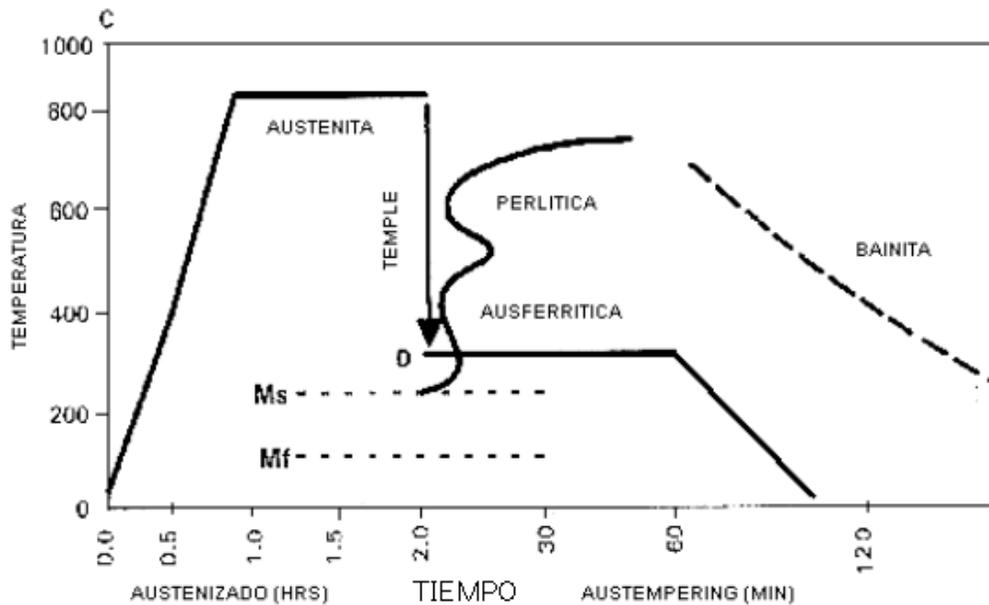


Figura 4. Tratamiento térmico a llevar a cabo, para lograr obtener la matriz ADI. [García-Lira J. et al. (2020)].

En primera instancia, se debe realizar un austenizado, elevando la temperatura del material hasta que se encuentre en el rango de 815°C a 925°C. La segunda etapa consta de un mantenimiento de la temperatura, a modo de lograr homogeneizar por completo la matriz de austenita, con un contenido de carbono controlado, dándole lugar al proceso de difusión. El tiempo de mantenimiento dependerá, principalmente, del tamaño de la pieza. En tercer lugar, se debe realizar un enfriamiento hasta la temperatura de austemperado. La severidad de este subenfriamiento deberá ser lo suficientemente alta, a modo de evitar la formación de otros microconstituyentes no deseados (ver Figura 4) en las temperaturas intermedias del proceso. Por último, se realiza un austemperado, el cual consiste en un proceso isotérmico, manteniendo la temperatura en un rango comprendido entre los 200°C y 400°C. En el austemperado, se produce la transformación final, donde la austenita se descompone en sus productos de reacción, formando ferrita acicular y austenita enriquecida en carbono.

3.1.3.1. Transformación ausferrítica

La microestructura ausferrítica, como se mencionó anteriormente, es propia y característica de las fundiciones ADI. El proceso de nucleación de esta fase se da, principalmente, en dos zonas particulares; una en la interfaz entre los nódulos de grafito y la matriz metálica, y la otra, en los bordes de grano austeníticos. El crecimiento prosigue dentro de la matriz, terminando en las últimas regiones en solidificar (zonas LTF, del inglés *Last To Freeze*). El proceso de transformación isotérmica se divide en dos etapas, de acuerdo a los productos obtenidos en el mismo.

La primera etapa consiste en el proceso de nucleación de la fase ferrita (bajo contenido de carbono) dentro de la matriz austenítica. Su crecimiento se da con morfología de agujas, durante el mantenimiento isotérmico a la temperatura de austemperado. Por cuestiones de solubilidad, se genera un excedente de carbono en la matriz ferrítica, el cual es reyectado hacia la austenita circundante. La formación de carburos es controlada o retardada por el contenido presente de silicio (entre un 2% y un 3%). Así mismo, la austenita sigue enriqueciéndose en carbono hasta cierto límite, en el que las placas de ferrita inhiben su crecimiento. Como consecuencia de este fenómeno, las curvas de avance de transformación (Temperatura-Tiempo-Transformación: “TTT” – Figura 4) se ven desplazadas hacia la derecha, es decir, a mayores valores de tiempo de transformación. Además, la temperatura de inicio de transformación martensítica M_s , sufre un decremento hasta valores inferiores a los de la temperatura ambiente, consecuencia de la estabilidad de la fase austenítica.

La segunda etapa tiene lugar cuando el mantenimiento isotérmico a la temperatura de austemperado se prolonga. Esto genera que la austenita enriquecida en carbono se descomponga en ferrita y carburos, los cuales son termodinámicamente más estables. Como consecuencia de estos nuevos microconstituyentes, el material presenta una disminución en los valores de ductilidad y tenacidad. Es por esto, que esta segunda etapa es indeseable y se trata de evitar, debido a la causa de la pérdida en algunas de sus propiedades.

3.1.3.2. Parámetros del tratamiento térmico y su influencia en la microestructura

El tiempo y la temperatura tanto de austenizado como de austemperado, son variables sumamente importantes para definir la microestructura de la matriz. Si la temperatura de austenizado se incrementa, el porcentaje de contenido de carbono en la matriz austenítica aumenta (ver Figura 2) hasta el máximo porcentaje de carbono que la austenita puede solubilizar. De esta manera, el carbono restante, reyepta para la formación de la fase ferrítica de la etapa de austemperado. Es por esto que, si la temperatura de austemperado aumenta, la velocidad de formación de ausferrita disminuye. Como consecuencia, podría darse una etapa de transformación incompleta, quedando zonas de austenita poco enriquecidas en carbono en las zonas LTF. Esta austenita no enriquecida podría transformarse en martensita durante el enfriamiento a temperatura ambiente, si no cuenta con la correcta adición de elementos aleantes. Por otro lado, el tiempo de austenizado debe asegurar una total difusión del carbono para poder obtener una estructura homogénea.

La temperatura y el tiempo de austemperado ejercen el mayor efecto sobre la microestructura de la matriz y las propiedades finales. La morfología y las cantidades relativas de ferrita y austenita enriquecida, formadas durante la primera etapa de la transformación, están principalmente determinadas por la temperatura. Los austemperados a temperaturas del rango superior (330°C-400°C), dan lugar a la producción de una estructura ausferrítica consistente en placas, o agujas de ferrita relativamente gruesas, en una matriz de austenita enriquecida en carbono. Cuando el austemperado se realiza a temperaturas inferiores (200°C – 330°C), la movilidad del carbono se ve restringida, por lo que los productos de reacción se afinan progresivamente, es decir, se obtiene una microestructura con agujas de ferrita más angostas, según *R. Gundlach (1991)*. Como resultado se obtiene una amplia gama de propiedades mecánicas, que se encuentran clasificadas por la norma ASTM A897/A897M-06.

Por otro lado, el tiempo de austemperado debe ser el suficiente para completar la primera etapa y, a la vez, no permitir que comience la segunda. Dado que el propósito del tratamiento es producir una matriz totalmente ausferrítica, si el tiempo de austemperado es muy corto, el grado de avance de la transformación será inferior al 100%, y quedará un porcentaje de austenita no

transformada ni estabilizada, que eventualmente transformará a martensita durante el enfriamiento en la etapa final. Si el tiempo de austemperado es mucho mayor al necesario, podrá iniciarse la segunda etapa, precipitando el carbono en forma de carburos bainíticos, *D. Moore (1990)*.

3.1.3.3. Variación de las propiedades mecánicas de las ADI

Las ADI se caracterizan por ser materiales con buena resistencia a la tracción, tenacidad, resistencia al desgaste y a la fatiga, además de su versatilidad ante la colabilidad y su bajo costo, entre otras, frente a otras FE y algunos aceros aleados templados y revenidos, tal como muestra la Figura 5.

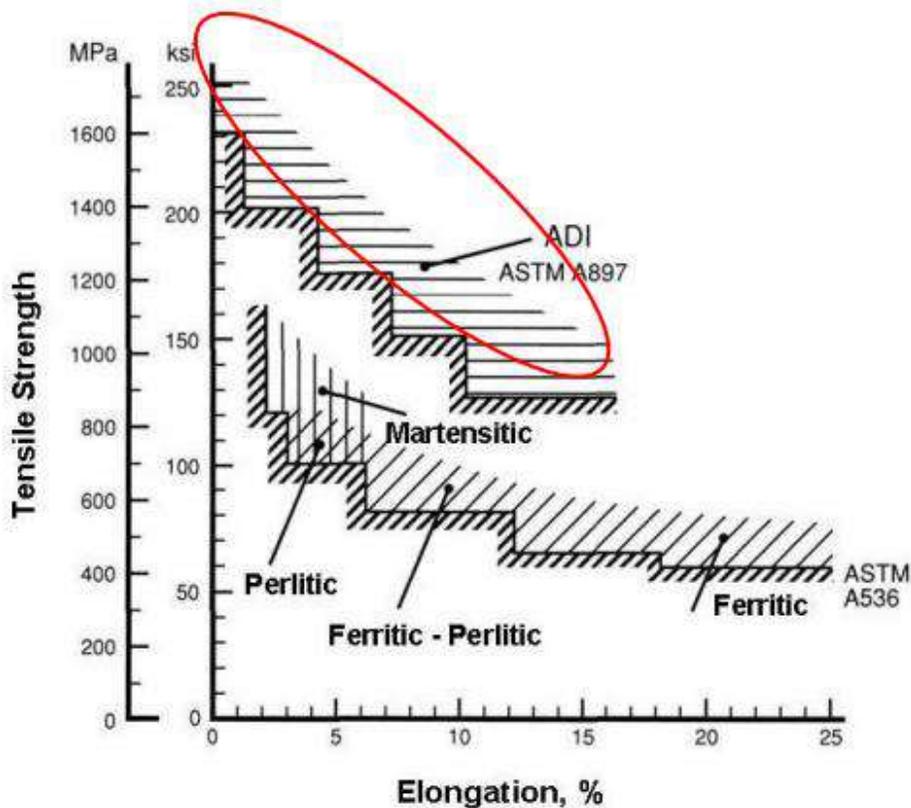


Figura 5. Resistencia a la tracción en función de la deformación de las ADI. [*Boeri R. et al. (2016)*].



Sin embargo, como se mencionó anteriormente, estas propiedades características de las ADI dependen principalmente de la temperatura de austemperado. Si la temperatura de austemperado es baja, entonces la resistencia y la dureza se ven favorecidas. De lo contrario, si la temperatura de austemperado es elevada, la propiedad mecánica que se ve promovida es la ductilidad. Este comportamiento se puede apreciar en el gráfico de la Figura 6, dónde se pone en manifiesto la influencia de la temperatura de austemperado frente a algunas de las propiedades mecánicas de las ADI.

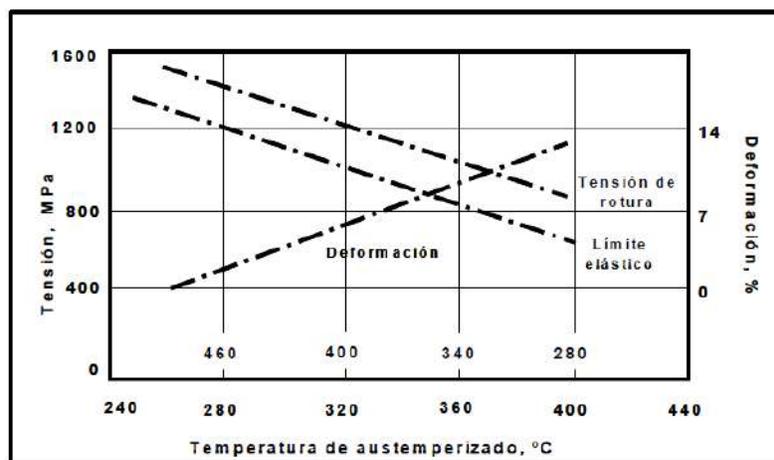


Figura 6. Propiedades mecánicas de las ADI en función de la temperatura de austemperado y austemperado. [Rey M. (2012)].

3.1.4. Estabilidad microestructural de ADI

Un componente es considerado estable, si las variables externas (tensión, deformación, temperatura, radiación, etc.) no comprometen su comportamiento en servicio. Los ejemplos de las características deseables durante el servicio pueden ser tan simples como el mantenimiento de la dimensión deseada (estabilidad dimensional), el mantenimiento de la capacidad de carga (estabilidad mecánica) o la resistencia a las transformaciones en estado sólido (estabilidad microestructural) durante la carga y las exposiciones a temperatura elevada.

Como se mencionó anteriormente, las ADI están conformadas por ferrita y austenita enriquecida en carbono. Según el gráfico de la Figura 1, la austenita es una fase estable a altas temperaturas (por encima de los 723°C) y termodinámicamente inestable a temperaturas inferiores. Sin

embargo, mediante la aplicación de tratamientos térmicos, como el austemperado, se puede lograr una austenita enriquecida en carbono metaestable a temperatura ambiente, producto de una baja movilidad atómica.

La estabilidad microestructural de ADI, por lo tanto, depende directamente de la estabilidad de la austenita enriquecida en carbono producida durante el austemperado. La austenita puede disminuir su energía, transformándose en una mezcla de ferrita y carburos, si se le da suficiente temperatura y tiempo, deteriorándose, de este modo, las propiedades mecánicas del material.

La descomposición de la austenita se produce particularmente bajo dos condiciones. Por un lado, si la exposición del material a la temperatura de austemperado prevalece durante tiempos prolongados, poniéndose de manifiesto la segunda etapa de la transformación ausferrítica, en dónde precipitarán carburos de hierro desde la austenita enriquecida en carbono. Por otro lado, si el material se somete a recalentamientos por encima de la temperatura de transformación, puede ocasionar el envejecimiento del mismo.

3.2. Tratamientos superficiales

Los materiales que se encuentran sometidos a desgaste y/o ambientes corrosivos, entre otros, tienden a sufrir alteraciones en su superficie. La integridad de las piezas bajo este contexto depende ampliamente de sus propiedades y características superficiales, principalmente de la dureza, coeficiente de fricción, rugosidad superficial y tensiones residuales. Para lograr una mejoría en estas propiedades, se pueden realizar tratamientos superficiales.

Los tratamientos superficiales comprenden dos diferentes clases de procesos, aquellos que modifican la capa superficial de un material, alterando su microestructura o composición química (nitrurado, cementado, temple superficial, etc.) y otros que producen la deposición de un recubrimiento, generalmente de un material diferente al del material base (sustrato), tal y como muestra la Figura 7. Ambos procesos buscan lograr una adaptabilidad del material a los requisitos funcionales impuestos, prolongando de este modo, su vida útil.



Figura 7. Esquema del material base con el recubrimiento superficial depositado.

3.2.1. Tratamientos de modificación superficial

Los tratamientos de modificación superficial pueden dividirse en dos grupos, según alteren o no, la composición química de las capas superficiales del material tratado.

Los tratamientos que generan una modificación en la composición química de la superficie del material son los tratamientos termoquímicos, como el nitrurado, cementado, carbonitrurado, entre otros; y los de implantación iónica.

Por otro lado, los tratamientos que generan una alteración en la microestructura de la superficie de la pieza, sin alterar su composición química, son los temple superficiales, el endurecimiento superficial por haz de electrones o láser, el shot peening (o granallado) y la fusión superficial por haz de electrones, láser o TIG (Tungsten Inert Gas), entre otros.

Ambos grupos de tratamientos superficiales comparten un mismo objetivo, y es el de lograr un aumento en la dureza del material, manteniendo un núcleo con mayor tenacidad y ductilidad.

3.2.2. Recubrimientos duros

Se entiende por recubrimientos duros a aquellos materiales que se depositan sobre la superficie de una pieza con la finalidad principal de proporcionarles mayor dureza y resistencia al desgaste. También pueden aportar otras propiedades de gran importancia, para aplicaciones específicas, como disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas en la superficie recubierta o producir colores y/o texturas con finalidades decorativas.

Los materiales que se suelen utilizar como recubrimientos duros pueden ser metálicos o cerámicos. En los recubrimientos cerámicos, se identifican las fases de óxidos, nitruros o carburos de metales de transición, aluminio, boro y silicio. Todos estos compuestos le otorgan a la superficie del material un aumento en la dureza en conjunto con una estabilidad química y térmica.

3.2.3. Procesos de deposición de recubrimientos duros

Dependiendo del estado de agregación en que se encuentre el material que se desee depositar, se pueden clasificar tres grupos: deposición en solución o spray (proceso de electroplateado, plateado químico, sol-gel, entre otros), deposición en estado fundido o semifundido (proyección térmica, soldadura, etc.) y deposición en estado gaseoso.

Los procesos de deposición en estado gaseoso son los más comunes y los más utilizados en la industria, a la hora de aplicar recubrimientos duros.

3.2.3.1. Proceso de deposición en estado gaseoso

Los procesos en estado gaseoso cubren técnicas en las que el material del recubrimiento pasa por una fase gaseosa o de vapor, antes de ser depositado sobre la superficie a recubrir. Entre ellos se encuentran las deposiciones químicas en fase vapor o CVD (del inglés, *Chemical Vapor Deposition*) y las deposiciones físicas en fase vapor o PVD (del inglés, *Physical Vapor Deposition*).

En el proceso CVD, especies en estado gaseoso son introducidas en la cámara de deposición, las cuales son activadas en la proximidad del sustrato y reaccionan químicamente para formar un depósito en la superficie del mismo. Las características principales del proceso de CVD son su versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos, y su gran capacidad de cobertura, aún para sustratos de geometría compleja. En la técnica CVD clásica, las especies en estado gaseoso son activadas térmicamente. Las altas temperaturas requeridas para la activación de las reacciones químicas (800°C a 1200°C) limitan la aplicación de este

proceso a ciertos materiales de sustrato, debido a que pueden degradar su microestructura, alterando, de este modo, sus propiedades mecánicas.

3.2.3.2. Deposición física en fase vapor (PVD)

Los procesos PVD involucran la vaporización del material a depositar desde una fuente sólida o líquida (denominada blanco), el transporte de ese material en forma de átomos o moléculas hacia el sustrato y su posterior condensación sobre el mismo, es decir, no hacen falta reacciones químicas para formar el recubrimiento, como en el CVD. Por tal razón, es un proceso que demanda menos temperatura (entre 200°C y 500°C) y es posible aplicarlo a materiales de sustrato que se degradan al ser expuestos a altas temperaturas.

En general, los procesos PVD se utilizan para depositar películas con espesores pequeños, desde cientos de nanómetros hasta unos pocos micrones. Las películas que se forman sobre la superficie pueden ser de una sola capa o multicapa, dependiendo de la aplicación a la cual se someta la pieza. Las técnicas más modernas de deposición de materiales compuestos sobre el sustrato incluyen la asistencia de plasmas, utilizando procesos de deposición reactivos, tal como esquematiza la Figura 8.

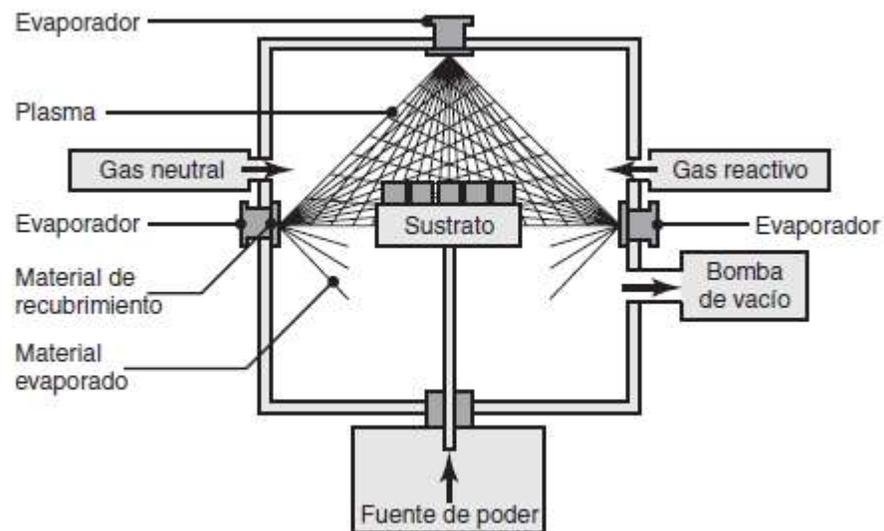


Figura 8. Esquema del proceso de deposición física de vapor (PVD) sobre un sustrato.



Entre las principales técnicas de aplicación de PVD pueden nombrarse la evaporación, el *sputtering* y la deposición por arco catódico (CAD).

La evaporación es un proceso en donde las especies en fase vapor se producen por aporte de energía térmica. La deposición se realiza en alto vacío, con presiones entre 10^{-7} y 10^{-3} Pa. Para este rango de presiones, el camino libre de átomos y moléculas es grande (de 5×10^2 a 5×10^7 cm) comparado con la distancia blanco-sustrato, por lo que el material vaporizado se logra proyectar en línea recta, sin experimentar colisiones que puedan desviar su trayectoria hacia el sustrato. Este proceso es ideal para recubrir piezas de superficie plana, sin embargo, pierde eficiencia si la pieza a recubrir presenta geometrías más complejas. El aporte de energía para la evaporación se puede realizar por calentamiento resistivo, por inducción, por haz de electrones, arco eléctrico o láser.

El *sputtering* se caracteriza por ser un proceso de vaporización en el cual no se utiliza energía térmica, sino que la fase de vapor se origina por el desprendimiento mecánico de átomos o moléculas desde la superficie del blanco mediante un bombardeo de haz de iones energéticos y no reactivos. En la técnica clásica, los iones energéticos se obtienen de un plasma. Las presiones de trabajo típicas varían entre 1 y 10 Pa. A diferencia de la técnica de evaporación, el proceso de *sputtering* es más caótico, debido a que, para ese nivel de presiones, las partículas extraídas del blanco mediante el bombardeo de iones obtenidos de un plasma viajan por el medio, colisionando de manera aleatoria con las moléculas del gas durante el trayecto, depositándose en el sustrato con velocidades y direcciones distintas. Por lo tanto, este método es más indicado para la deposición de recubrimientos sobre materiales de geometrías complejas u/o irregulares, debido a la carencia de unidireccionalidad que presenta. Por otro lado, es un método menos eficiente que el de evaporación. Es por esto, que las tasas de deposición de las partículas del blanco sobre el sustrato son de uno o dos órdenes de magnitud inferior.

3.2.3.2.1. Deposición por arco catódico (CAD)

La simplicidad de la utilización de un arco catódico en la producción de recubrimientos, en comparación con el uso de otras tecnologías y la eficiencia de su deposición, hace que sea uno de los métodos preferenciales a la hora de optar por recubrir una pieza. Las descargas de arco utilizan corrientes elevadas con muy bajas tensiones (~ 100 A, 20 V), en forma continua o de

pulsos, entre dos o más electrodos enfrentados dentro de una cámara de atmósfera controlada (en vacío). Bajo estas condiciones, el cátodo (material a depositar) recibe grandes flujos de energía y alcanza temperaturas elevadas. Como consecuencia, el mismo es erosionado y sufre vaporización.

En los arcos catódicos (presiones < 1 kPa), la corriente se concentra en pequeños puntos del cátodo, denominados spots ($\sim 1 - 10 \mu\text{m}$ de diámetro), que aparecen y desaparecen, y se desplazan rápidamente sobre toda la superficie catódica. En los spots se generan altas densidades de corriente que pueden llegar a 10^{10} A/cm^2 , dependiendo del material del cátodo y de la presión. Esta concentración del flujo de corriente genera un fuerte aumento de la temperatura en la región del spot, manteniéndose relativamente frío el resto del cátodo. Uno de los modelos más aceptados para explicar el comportamiento de los spots, es el de “pileta líquida”, *L.P. Harris (1974)*. Este modelo, que se esquematiza en la Figura 9, plantea que, en la región del spot, se forma una especie de pileta de metal fundido mediante calentamiento Joule. En esta pileta se vaporizan grandes cantidades de material catódico y, por la elevada temperatura local, se incrementa la emisión termoiónica de electrones, formando una nube de plasma en una región próxima al cátodo. Los electrones chocan con el material vaporizado y lo ionizan en una región plana cerca de la superficie del cátodo. Los electrones, al ser más livianos, escapan de esta región, dejando a la misma con un exceso de carga positiva. Estas cargas generan campos eléctricos sobre la superficie del cátodo, que, a su vez, producen emisión electrónica por campo. Los iones que se encuentran en esta región se repelen electrónicamente y una fracción de ellos (cercana a la mitad) es eyectada con energía de entre 25 y 150 eV dando lugar a un jet de plasma, que transporta una fracción de la corriente del arco ($\sim 8\%$ para arcos en vacío), *C.W. Kimblin (1973)*. Los iones restantes son absorbidos por el cátodo.

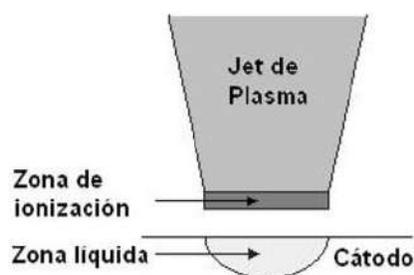


Figura 9. Esquema del spot catódico según el modelo de pileta líquida. [*Facciolo P*].

La técnica de deposición por arco catódico consiste en generar un arco, continuo o pulsado, colocando un sustrato que intercepte al jet de plasma. De esta manera, el material metálico se deposita sobre la superficie, formando una película delgada que recubre el sustrato. Si se inyectan gases reactivos a baja presión (en el rango de los arcos catódicos), los iones metálicos se combinan químicamente con las partículas del gas, y una variedad de recubrimientos pueden ser obtenidos, dependiendo de los gases en cuestión y del cátodo. En la Figura 10 se muestran configuraciones típicas de electrodos para este método de deposición. En el caso (a), el sustrato es el ánodo, por lo tanto, el mismo debe ser conductor, igual que el recubrimiento. En la configuración (b), el ánodo es un anillo que rodea al cátodo: los electrones se mueven hacia él, mientras que los iones salen eyectados hacia delante, donde se coloca el sustrato. De esta manera, el sustrato está aislado eléctricamente del ánodo y puede ser de un material no conductor.

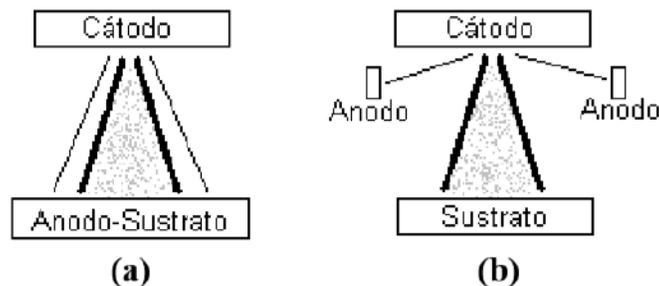


Figura 10. Configuraciones típicas de electrodos para arcos catódicos. La línea delgada representa la trayectoria de los electrones; la línea gruesa, la de los iones metálicos (jet de plasma). [Facciolo P].

Como el material catódico en la región del spot se encuentra fundido, junto con los iones metálicos, también se eyectan gotas del metal líquido. Esto se debe a que los iones reabsorbidos transfieren energía cinética al material líquido en los spots, haciendo que una fracción del mismo sea eyectada o “salpicada” por los bordes, *G.W. McClure (1974)*. Estas gotas, denominadas microgotas o macropartículas, se solidifican al alejarse del cátodo y, junto con el haz de iones, pueden depositarse sobre el sustrato. Las macropartículas pueden tener diámetros de entre 10 nm y 100 μm , siendo mayor su tamaño y número para materiales de bajo punto de fusión. La presencia de macropartículas en los recubrimientos constituye la principal desventaja de esta



técnica para determinados campos de aplicación, donde se requiere una alta calidad de los films, por ejemplo, en óptica y en microelectrónica. El método más utilizado para evitar o reducir la presencia de macropartículas en los recubrimientos es el empleo de filtros magnéticos.

Si los recubrimientos se depositan con un arco catódico manteniendo el sustrato al potencial del ánodo o polarizándolo con algunos cientos de voltios negativos respecto del ánodo, la energía con que impactan los iones (~ 100 eV) es suficiente para penetrar unas capas atómicas desde la superficie del film a medida que el mismo crece; esto provee mayor movilidad a los átomos del film, provocando algunos reordenamientos atómicos. Este efecto densifica la estructura y previene la formación de poros en el film.

La evidencia experimental ha demostrado que, cuando se emplean polarizaciones superiores a 1 kV, la energía con que impactan los iones, supera los keV. Así, los iones proveen suficiente energía como para facilitar que los átomos cercanos al sitio de impacto realicen un reordenamiento atómico significativo, conduciendo a la relajación de los esfuerzos y tensiones locales, *M.M. Bilek (2002)*. El impacto de iones de alta energía provee el beneficio adicional de formar una interfaz donde sustrato y recubrimiento se entremezclan, *W. Attenberger (2004)*. Esta interfaz difusa generalmente mejora la adhesión. El proceso combinado de deposición con implantación iónica (PBII&D, del inglés *plasma based ion implantation and deposition*) con una descarga de arco catódica se logra al insertar una muestra en el plasma y polarizarla negativamente con una tensión pulsada de decenas de kilovolts, *M. M. Bilek (2002)*. Durante el ciclo de polarización, cuando la alta tensión no es aplicada, las especies de relativamente baja energía se adhieren a la superficie, dando lugar a la transformación de un film; mientras que, al aplicar la tensión negativa, los iones son implantados. Controlando la tensión y duración de los pulsos, se puede controlar la interfaz, la morfología y la estructura de los films. El proceso de PBII&D permite tratar grandes áreas y sustratos con formas irregulares.

3.2.4. Principales propiedades de los recubrimientos duros

Si bien, las propiedades a mejorar de las piezas con la deposición de los recubrimientos duros varían en relación a la aplicación funcional, la adherencia al sustrato, la dureza y el espesor de película son sumamente importantes para la mayoría de las aplicaciones.

Dado que los procesos PVD son de carácter atómico y que, además, el sustrato y el recubrimiento pasan a ser un sistema mecánico único en el que sus partes están íntimamente vinculadas, resulta de cierta complejidad tanto la medición como la interpretación de las mencionadas propiedades.

3.2.4.1. Adherencia de los recubrimientos

La adherencia de un recubrimiento al sustrato (o material base) puede definirse como la capacidad de mantenerse unidos en condiciones de servicio y sin degradación en función del tiempo. Determina la calidad del conjunto, la fiabilidad para su aplicación y la integridad estructural. Esta propiedad depende de las fuerzas de unión a escala atómica, que se da entre la interfaz recubrimiento-sustrato, además de las fuerzas de anclaje mecánico, por diferencia de rugosidad superficial, entre ambos materiales.

Las tensiones que se inducen por la deformación del conjunto sustrato-recubrimiento puede conducir a fallas de carácter cohesivo (fisuras) tanto en el material del sustrato como en el del recubrimiento. En consecuencia, una falla de la unión sustrato-recubrimiento puede resultar tanto en fallas de adherencia a nivel interfacial, como de fallas cohesivas del sustrato o en el recubrimiento que den lugar al desprendimiento. Existen en la práctica distintos tipos de interfaces, como se muestra en la Figura 11.

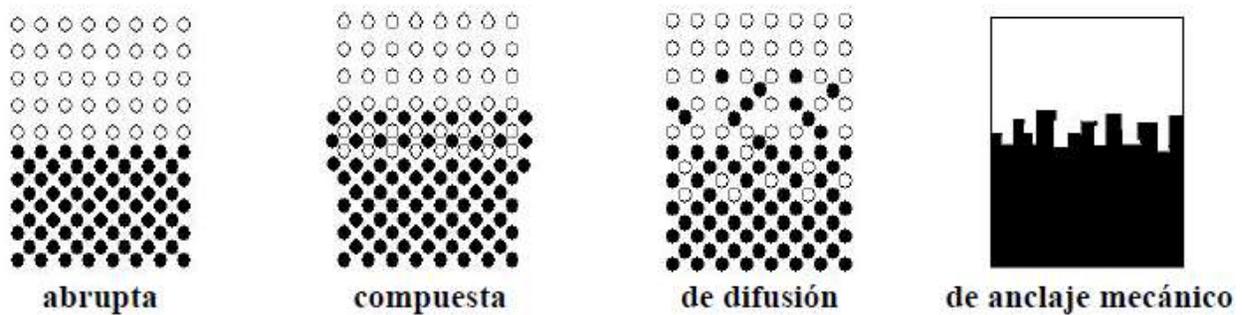


Figura 11. Mecanismos de adherencia en la interfaz recubrimiento-sustrato. [Colombo D. (2013)].

En el primer caso de adherencia indicado en la Figura 11, puede observarse que la unión y la interacción entre el sustrato y el recubrimiento es de carácter débil y sin afinidad química ni efectos de difusión atómica, característico de los enlaces de Van del Waals, concluyendo en una adherencia pobre. Sin embargo, si existe afinidad química entre los átomos de ambos componentes del sistema se forma una interfaz compuesta. Este tipo de interfaz es usualmente frágil como resultado de las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan las reacciones químicas, por lo que solamente películas muy delgadas tienen una adherencia satisfactoria. De lo contrario, si el mecanismo dominante es el de difusión de los átomos del recubrimiento en el sustrato, se logra una transición gradual de las propiedades entre ambos materiales. Como resultado, se obtiene una alta adherencia. Por último, la rugosidad superficial y las asperezas de ambas superficies pueden determinar, independientemente de si hay o no afinidad química y/o difusión atómica, la unión y adherencia del recubrimiento en el sustrato mediante el mecanismo de anclaje mecánico. En este caso, las propiedades mecánicas y tribológicas serán las encargadas de determinar la adherencia del recubrimiento al sustrato.

3.2.4.2. Dureza

La dureza de un material se puede definir como la resistencia del mismo a ser deformado, penetrado o rayado. Es una propiedad muy importante que un recubrimiento debe tener para lograr mantener su integridad frente a las interacciones tribológicas. La microestructura del material y las fuerzas de unión interatómicas definen el grado de dureza que presenta un determinado material. Para lograr altos valores de dureza, es indispensable que haya un alto grado de enlaces covalentes, corta longitud de alcance y una elevada energía de cohesión. Por

otro lado, la dureza también se puede incrementar si se cuenta con un tamaño de grano pequeño, dado que implica un aumento en la cantidad de bordes de grano (zonas de mayor energía y barreras para el desplazamiento de dislocaciones); las impurezas, por su parte, actúan de anclaje frente a los desplazamientos de dislocaciones, pudiendo generarse el fenómeno de Frank Read, formando anillos de dislocación y enrejado de dislocaciones con numerosos codos que incrementan la dureza; las fases dispersas y las texturas irregulares también son factores que incrementan la dureza de los recubrimientos.

3.2.4.3. Espesor de película

El espesor de película de un recubrimiento se puede definir, desde un punto de vista geométrico, como la distancia o longitud característica que existe entre la superficie del sustrato y la superficie exterior del recubrimiento en cuestión, en dirección perpendicular. Se vincula directamente a otras propiedades relevantes del recubrimiento, como la adherencia, la dureza, las tensiones residuales y el coeficiente de fricción. La Figura 12 ilustra los espesores característicos para las distintas técnicas de deposición. Considerando, en particular, los recubrimientos duros producidos mediante técnicas PVD y CVD asistidas por plasma (PAPVD y PACVD, del inglés *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition* y *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* respectivamente), los espesores típicos son del orden de 0,1 a 10 μm .

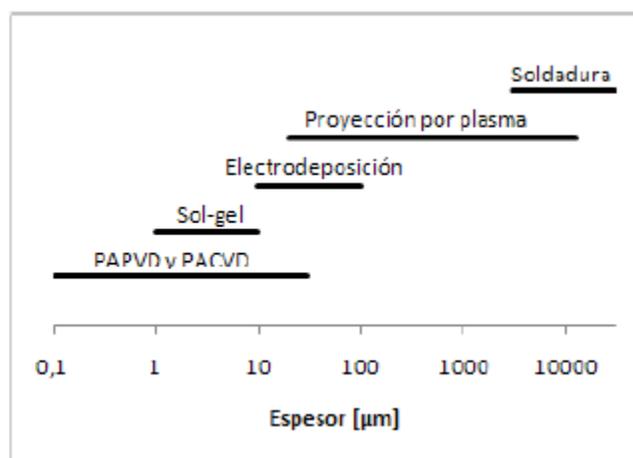


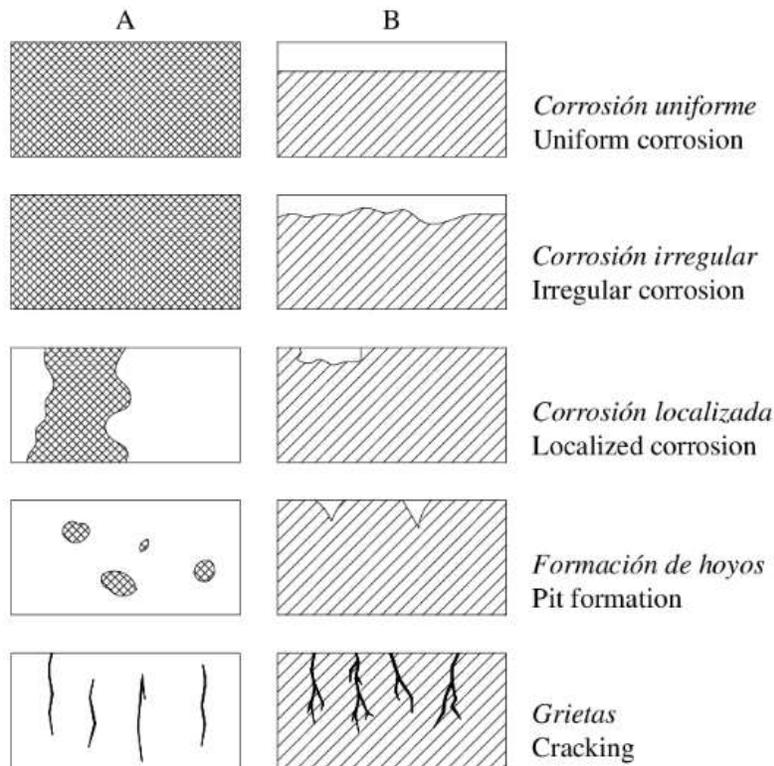
Figura 12. Espesores de película de recubrimiento en función de la técnica de deposición. [Colombo D. (2013)].

El espesor de película, por sí sólo, no distingue un buen recubrimiento de uno malo, pero sí da una idea del mismo. A medida que el espesor de película disminuye, las técnicas de aplicación se vuelven un tanto más sofisticadas. Esto se traduce a que, se buscan espesores de películas más delgadas que puedan soportar esfuerzos externos y ambientes agresivos, conservando su integridad estructural y funcional.

3.3. Tipos de corrosión

Todos los materiales (en especial los metales), reaccionan con el medioambiente circundante. Dependiendo del medio en el que se encuentren inmersos, estos tenderán a ganar o a perder electrones, con la finalidad de alcanzar un equilibrio. El mecanismo de corrosión, entonces, puede definirse como el deterioro de un material, el cuál reacciona con el medio, y tiende a ceder electrones (siendo entonces, un proceso de naturaleza química o electroquímica). Debido a esto, existe una pérdida de masa, que puede o no, ser medida de manera sencilla. Sí la pérdida de masa es considerable, entonces será fácilmente medible, de lo contrario, puede no ser notoria e incluso, ni siquiera ser visible, por lo que puede conducir a fallas catastróficas a causa de los deterioros en sus propiedades microestructurales.

Existen varios tipos de corrosión que se pueden dar en un material, como la corrosión intergranular, SCC (del inglés, *Stress Corrosion Cracking*), el crevice, entre otros. Algunos de estos mecanismos se caracterizan por ser de naturaleza localizada, es decir, se da en zonas preferenciales, y otros de naturaleza general, dándose de manera uniforme en la superficie. El tipo de corrosión presente en un material dependerá de la composición química del mismo, la homogeneidad de su microestructura, de las características superficiales presentes y de las condiciones del medio en el que esté en contacto.



Vista superior Sección transversal

Figura 13. Mecanismos de corrosión más usuales en materiales.

3.3.1. Clasificación de los procesos de corrosión según el medio

El proceso de corrosión varía su naturaleza en función al mecanismo que actúe, la morfología del material, el medio en el que se desarrolle e incluso, una combinación de cualquiera de estos.

El medio en el cual se genera el proceso de corrosión es una de las clasificaciones más útiles a la hora de poder estudiar los mecanismos de ataque que se desarrollan en la superficie de un material.

3.3.1.1. Proceso de corrosión química

El proceso de corrosión química se produce cuando un material reacciona en un medio no iónico (líquido o gaseoso), de naturaleza corrosiva. Este proceso puede darse hasta que el material se deteriora por completo o bien, hasta lograr una saturación en el líquido o gas circundante.

El proceso de corrosión química puede desarrollarse de distintos modos:

1. Ataque por metal líquido: Este fenómeno se da en el caso de que exista coexistencia entre un metal en estado sólido y otro en estado líquido. El metal en estado sólido se corroe en sus puntos más débiles (o los de mayor energía) por causa del contacto con el metal en estado líquido.
2. Lixiviación selectiva: también conocido como corrosión selectiva, y se da en metales aleados, dónde se produce la remoción de uno de los elementos de una aleación sólida que compone al material.
3. Ataque químico: este fenómeno ocurre en presencia de reacciones químicas de carácter agresivo por solventes poderosos. Generalmente, es un mecanismo que se genera de manera intencional, cuando se busca diferenciar las fases que componen la microestructura de una pieza que se desea analizar.

3.3.1.2. Proceso de corrosión electroquímica

A diferencia del proceso de corrosión química, la corrosión electroquímica se produce por un proceso simultáneo de conducción de electricidad través de un medio electrolítico, a partir de un metal hacia otro, o bien, de un sector superficial de un material hasta otra parte de la misma superficie (dónde las condiciones permitan el flujo de electricidad).

Un medio electrolítico permite la circulación de electricidad, dado que contiene iones, es decir, partículas atómicas o radicales, que permiten el transporte de carga desde una zona de carga negativa a una zona positiva. Un claro ejemplo de un electrolito es la solución simulada de agua de mar, siendo el medio más empleado para la realización de ensayos en celdas electroquímicas.

Sin embargo, la presencia única de un medio electrolítico no es suficiente para que el proceso de corrosión electroquímico se lleve a cabo. Se debe conformar un circuito cerrado, en el que



participan, además del electrolito, una región de una superficie metálica (conductora) con una carga negativa (anódica), otra región con carga positiva (catódica) y un camino conductor de electricidad, tal y como se esquematiza en la Figura 14.

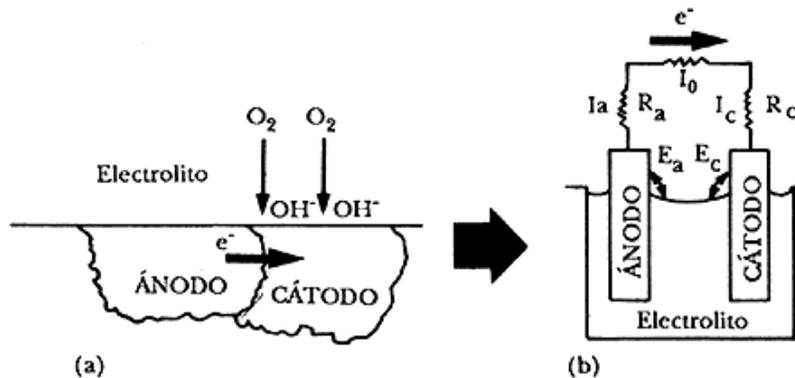
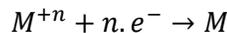


Figura 14. Esquematación del proceso de corrosión electroquímico: a) Corrosión en una micropila, b) Representación del circuito equivalente (usualmente para ensayos). [Ávila J. et al. (1989)].

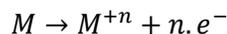
La zona anódica y la zona catódica, dentro del circuito cerrado, pueden pertenecer tanto al mismo metal como formar parte de metales distintos.

Dentro de estos circuitos cerrados, conocidos también como celdas electroquímicas, pueden darse dos procesos diferentes:

- Si el metal toma un valor de potencial positivo respecto al de la solución, quiere decir que los iones tienden a depositarse sobre la superficie metálica. Este proceso es conocido como reducción, y está dado por la siguiente relación:



- Si el metal toma un valor de potencial negativo respecto al de la solución, quiere decir que los iones se desprenden de la superficie metálica, dando lugar al proceso inverso mencionado anteriormente, conocido como oxidación:



Este proceso de pasaje de cargas de un lado hacia otro de la interfaz metal-solución llegará a un punto de equilibrio, dado que a medida que la diferencia de potencial aumenta, el pasaje de cargas irá disminuyendo hasta alcanzar una diferencia de potencial tal en la que ya no exista pasaje de carga. En este punto, la velocidad de reacción del proceso de oxidación será igual a

la velocidad de reacción del proceso de reducción, dado por la expresión (1), dónde toda la diferencia de potencial del electrodo se concentrará en la interfaz metal-electrolito.



Para lograr medir una diferencia de potencial entre el metal y la disolución, se debe poder medir desde un cero absoluto. Esto, se logra mediante la implementación de un electrodo de referencia, el cuál toma un valor de 0,0 V de potencial, cerrando el circuito. Usualmente, para este valor de referencia se utiliza el electrodo normal de hidrógeno además del Calomel, que consiste la utilización de mercurio inmerso en una solución de cloruro de potasio saturado y en contacto con cloruro mercurioso (registrando una diferencia de +0,2415 V respecto del electrodo estándar de hidrógeno). Los valores que se obtienen se denominan potenciales normales de electrodos, y se representan con el símbolo E° .

Una vez que se alcanza el potencial de equilibrio, es decir, cuando las velocidades de reacción satisfacen la expresión (1), se simboliza a dicho potencial como E_{eq} . Cuando las relaciones alcanzan este valor, se las denomina hemirreacciones.

Dentro de los ensayos de corrosión electroquímica, no sólo es importante conocer el potencial de equilibrio (E_{eq}), sino que también existen otros parámetros que son indispensables para conocer el comportamiento de un metal frente a un medio corrosivo. Para introducir estos conceptos, se utiliza a modo de ejemplo, un trozo de metal sumergido en una solución ácida, en la que ocurren dos reacciones factibles, como se mencionó anteriormente. El hierro comienza a experimentar un proceso de disolución que se da a una determinada velocidad, dada por la densidad de corriente anódica (i_{anod}). Por otro lado, los protones comienzan a experimentar el proceso de reducción, dado por la densidad de corriente catódica (i_{catod}).

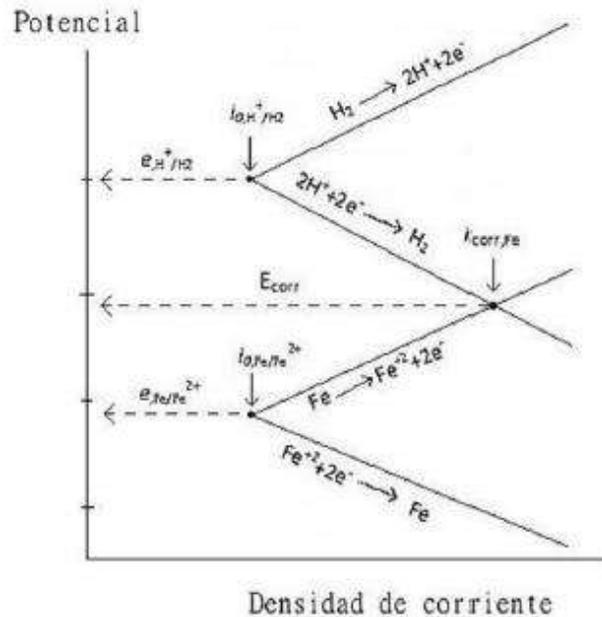


Figura 15. Esquematización de la polarización de hemirreacciones, en un gráfico de potencial vs densidad de corriente. [Rosales C. (2014)].

Como se puede observar en el gráfico de la Figura 15, cada una de las hemirreacciones tiene su propio potencial de equilibrio, polarizándose hasta alcanzar un único potencial, dado por un valor intermedio entre ambos, el cual se denomina potencial de corrosión (E_{corr}). En ese punto, no puede haber espontáneamente ninguna acumulación de carga en la interfaz metal-disolución, por lo que la corriente anódica se iguala a la corriente catódica. Ese valor de corriente, al cual le corresponde el valor de potencial de corrosión, se la denomina corriente de corrosión (i_{corr}) y ambos se obtienen por la intersección entre la rama anódica (oxidación del hierro) y la rama catódica (reducción de los protones).

3.3.2. Ensayos de corrosión

Los ensayos de corrosión son sumamente importantes en la ingeniería para poder comprender, mitigar y controlar el fenómeno, con el fin de preservar la integridad de piezas y materiales y, así, evitar que salgan de servicio antes de tiempo. Realizando los correspondientes ensayos de corrosión en materiales destinados a la fabricación de piezas, es posible identificar el tipo de mecanismo que predomina sobre la superficie, el tiempo de degradación y el compromiso que

presenta con el funcionamiento y, de esta manera, investigar y actuar sobre mejoras tecnológicas.

Existen tres grandes grupos, en los que se pueden dividir los ensayos:

- En primer lugar, aquellos correspondientes a pruebas realizables en laboratorios, simulando ambientes agresivos y exponiendo muestras del material a utilizar en servicio.
- En segundo lugar, aquellos en los que se realizan en planta y en ambientes reales, dónde el material se expone de manera directa.
- En tercer lugar, aquellos en que se confecciona la pieza del material a ensayar y se lo expone a las condiciones específicas a las que serán utilizados en servicio o procesos reales.

Si bien los ensayos de corrosión en laboratorio brindan resultados relativos, dado que no se logra una idéntica simulación de los ambientes ni condiciones de operaciones reales, son importantes para comprender el comportamiento de los materiales frente a ambientes corrosivos y poder predecir supuestas fallas.

Los métodos principales de ensayo de corrosión, y los más utilizados, son los de pérdida de peso y los métodos electroquímicos.

3.3.2.1. Pérdida de peso

Los ensayos de corrosión que se miden por pérdida de peso son los métodos más sencillos y ampliamente utilizados. Se utiliza como método de evaluación, calibración y comparación con otros métodos de corrosión. Para su empleo, se utilizan muestras o testigos, las cuales son pesadas previas al ensayo de inmersión al ambiente corrosivo. Las muestras se extraen, luego de un período de tiempo considerable de exposición, y se las limpia cuidadosamente. Posteriormente, se las vuelve a pesar y se calcula la diferencia de peso entre el valor inicial y el final, dado por la pérdida de material expuesto en el ensayo. Conociendo la densidad del material y el área afectada, es posible obtener la diferencia de espesor, la cual permite calcular la tasa de corrosión promedio, considerando el tiempo de exposición de las muestras.

3.3.2.2. Ensayos de corrosión electroquímicos

A diferencia de los ensayos de pérdida de peso, los ensayos electroquímicos son un poco más complejos y permiten obtener de manera cuantitativa, la cinética del proceso, además de evaluar el fenómeno de corrosión. Para la realización de estos ensayos, se emplean en conjunto varias técnicas. Las más difundidas son el cálculo de la resistencia a la polarización lineal (R_p), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y las curvas de polarización y extrapolación de Tafel (CP). En los últimos tiempos, la técnica de modulación de frecuencias electroquímica (EFM) se ha empezado a complementar con las mencionadas anteriormente.

3.5.2.2.1. Curvas de polarización y extrapolación de Tafel (CP)

Las curvas de polarización y la extrapolación de Tafel son métodos que se utilizan conjuntamente y sirven para determinar la velocidad de corrosión de un metal mediante la densidad de corriente de corrosión. Como se vio anteriormente, el potencial de corrosión (E_{corr}) se da cuando la corriente anódica se iguala a la corriente catódica, y es en ese instante en el que se obtiene la corriente de corrosión (i_{corr}).

En el caso en el que se presente un exceso de cargas negativas (e^-) sobre la superficie del material, la polarización que se determina en ese momento es de característica catódica. De lo contrario, si existe una deficiencia de cargas negativas sobre la superficie del material, la polarización será entonces de característica anódica.

Butler-Volmer propusieron una expresión algebraica en la que relaciona la corriente catódica con la corriente anódica (2):

$$j = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha_A \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha_C \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right\} \quad (2)$$

Dónde j es la densidad de corriente en $[A/m^2]$, j_0 es la corriente de intercambio en $[A/m^2]$, α_A es el coeficiente de transferencia electrónica anódico y α_C el coeficiente de transferencia electrónica catódico, ambos adimensionales, z es la cantidad de electrones involucrados en una reacción, F



es la constante de Faraday en [Fr/mol], R es la constante de los gases en [J/K.mol], η es el sobrepotencial en [mV] y T es la temperatura en [K].

Es claro evidenciar, entonces, que según la expresión de Butler-Volmer, para valores elevados de sobrepotencial, el segundo término se ve disminuido frente al primero si el potencial es positivo (curva anódica), o, por el contrario, si el potencial es negativo, será el segundo término quien domine la expresión (curva catódica).

Para poder determinar la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión mediante las curvas de polarización, Tafel se basó en la expresión de Butler-Volmer (2), y así, obtener los parámetros de ajuste de las curvas, partiendo de dos premisas. La primera es considerar potenciales grandes y negativos. En este caso, la expresión queda reducida entonces al segundo término:

$$j = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right\} \quad (3)$$

Aplicando logaritmos a ambos miembros y despejando la variable η correspondiente al sobrepotencial, se obtiene la siguiente relación:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_0) - \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j) \quad (4)$$

De la expresión (4) entonces se definen las constantes de Tafel:

$$A_c = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha_c \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_0) \quad (5)$$

$$B_c = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha_c \cdot z \cdot F} \quad (6)$$



Dónde A_c representa la ordenada al origen y B_c la pendiente. Queda definida, entonces, la recta de Tafel como:

$$\eta = B_c \cdot \ln(j) + A_c \quad (7)$$

La segunda premisa, es el razonamiento análogo, pero considerando potenciales grandes y positivos, dónde el primer término pesa por encima del segundo, pudiendo hallar la recta correspondiente a la sección anódica.

En la Figura 16 se esquematizan las curvas de polarización reales (trazo continuo) y teóricas (trazo punteado). Puede observarse que la corriente anódica y catódica se igualan para el valor de potencial de corrosión, por lo que los equipos de medición miden una corriente neta igual a cero, siendo de alta complejidad obtener el valor de densidad de corriente de corrosión. Es por esto que en la teoría se grafican las curvas como rectas, obteniendo así, un único punto real de intersección del cual se puede leer de manera directa el valor de densidad de corriente de corrosión correspondiente al potencial de corrosión.

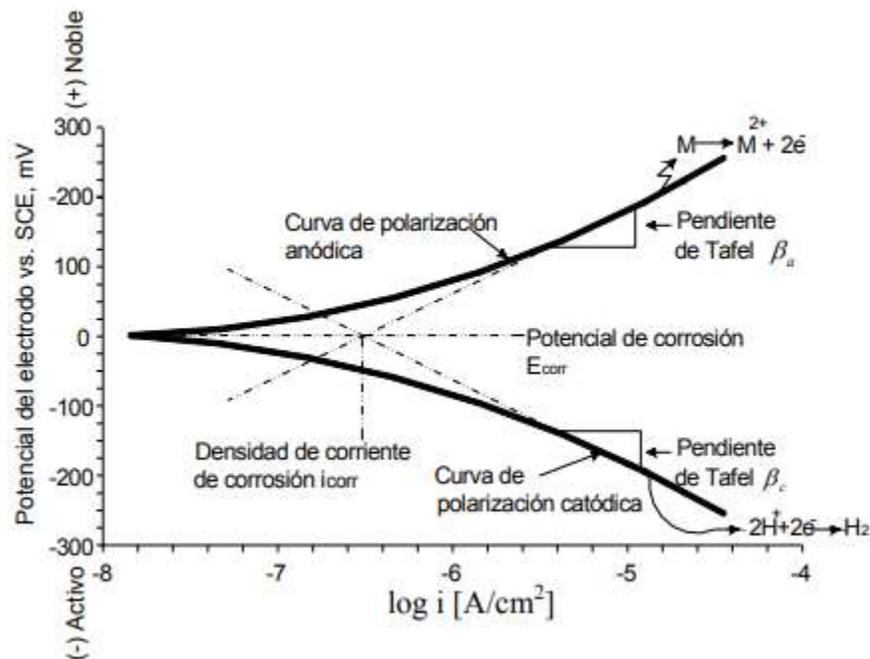


Figura 16. Curvas de polarización y estructura de aplicación de las rectas de Tafel.

En los ensayos de polarización, los cuáles son ensayos destructivos, dado que los intervalos de potenciales son de un orden mayor que los utilizados en los no destructivos, se realiza el método inverso. Es decir, de las curvas de polarización se proyecta una recta tangente a la sección lineal de cada rama (catódica y anódica) y se extrapola hasta lograr la intersección entre ambas. Los valores de i_{corr} y E_{corr} se puede leer de manera directa desde la gráfica, obteniendo una buena aproximación.

3.5.2.2.2. Resistencia a la polarización lineal (R_p)

El método de la resistencia a la polarización lineal consiste en realizar una pequeña polarización a un área del material a ensayar, sometiéndolo a una variación de potencial de aproximadamente unos 10 mV (a modo de no perturbar el sistema) respecto del potencial de corrosión (anódico o catódico) y se mide la variación de la corriente resultante.

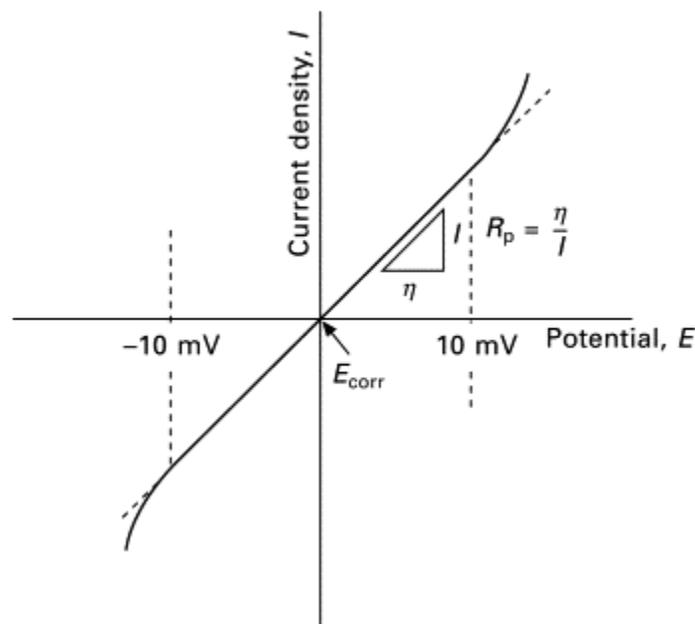


Figura 17. Representación gráfica del comportamiento de la corriente frente a cambios en el potencial.

[Toshev Y. et al. (2006)].

Cómo puede observarse en el gráfico de la Figura 17, existe un tramo en torno al potencial de corrosión en el cual el comportamiento se da de forma lineal y la curva de polarización puede



aproximarse a una recta. La pendiente que resulta de la zona lineal en el gráfico potencial versus densidad de corriente se denomina resistencia a la polarización, definida como R_p .

Stern-Geary proponen una expresión matemática (8) para lograr obtener la corriente de corrosión i_{corr} , relacionando la resistencia a la polarización con las pendientes de Tafel.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (8)$$

Dónde β_a y β_c son las pendientes de Tafel respectivamente, expresadas en [mV/década] de densidad de corriente, R_p es la resistencia a la polarización en [ohms.cm²] y el término i_{corr} es la corriente de corrosión expresada en [mA/cm²].

Este método presenta la ventaja de ser una técnica sencilla para lograr obtener la velocidad de corrosión y es considerada una técnica no destructiva, dado que, si bien se polariza el material, se aplican diferencias de potenciales pequeños, por lo que no afecta la estructura superficial del material.

3.5.2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica es otra técnica no destructiva. En este caso, se aplica corriente alterna para polarizar el material (con potenciales pequeños) mediante una señal de potencial de naturaleza sinusoidal.

Variando la frecuencia del sistema, desde cero hasta infinito, se logra obtener la respuesta en corriente, que, como proviene de una tensión alterna, será también de naturaleza sinusoidal. Quedan definidas las expresiones (9) y (10) respectivamente:

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (9)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (10)$$

Siendo E_0 la amplitud de la función del potencial e I_0 la corriente para dicho potencial, es decir, en el instante para tiempo igual a cero.

De modo de no alterar al sistema de manera irreversible y, además, obtener respuestas lineales, la señal de entrada se aplica sobre el potencial de equilibrio y la amplitud de E_0 es pequeña, del orden de los 10 mV.

La impedancia de este sistema se obtiene al realizar el cociente entre la señal de potencial aplicada y la corriente de respuesta. Cómo se trata de un sistema en el que posee módulo y fase, tiene la naturaleza de ser un vector con componente real e imaginaria.

$$|Z| = \frac{E_0}{I_0} = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (11)$$

Dónde Z_{Re} es la parte real del vector y Z_{Im} la parte imaginaria. Por otro lado, para obtener la fase, se calcula el arco tangente del cociente entre ambas componentes vectoriales, dando como resultado la expresión (12):

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad (12)$$

Dado que, para cada valor de frecuencia ensayado, se obtiene un punto determinado, no basta sólo con representar a un vector en el plano complejo. Es por esto, que existen dos maneras de representar de forma gráfica los valores obtenidos en los ensayos de EIS.

En primer lugar, se puede utilizar el diagrama de Nyquist, en el que se representa la opuesta de la parte imaginaria, es decir $-Z_{Im}$, en función de la parte real Z_{Re} . De esta manera, se obtiene un semicírculo (completo, para el caso más simple) en el semiplano positivo y es el sistema de representación más utilizado (Figura 18), dado que la información que se obtiene de este diagrama se basa en la forma que adoptan los espectros de frecuencias ensayados.

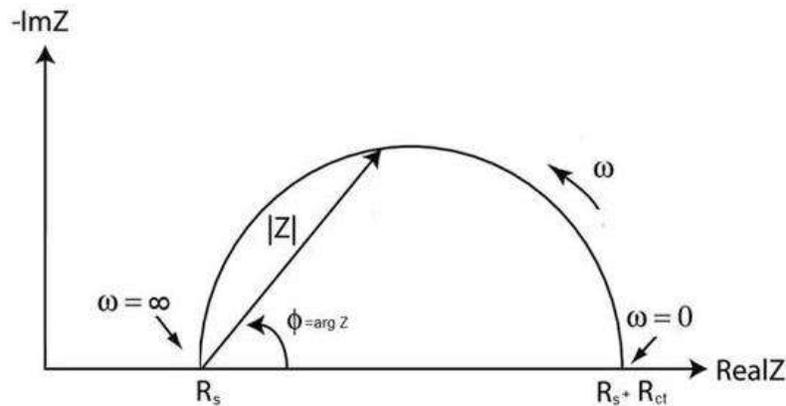


Figura 18. Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico. [Berradja A. (2019)].

En segundo lugar, se pueden utilizar los diagramas de Bode, en los que se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log(|Z|)$) y el ángulo de la fase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ensayada ($\log(\omega)$), tal y como se muestra en la Figura 19. La ventaja de la utilización de este método es la información que brinda en relación al comportamiento que tiene en función de la frecuencia.

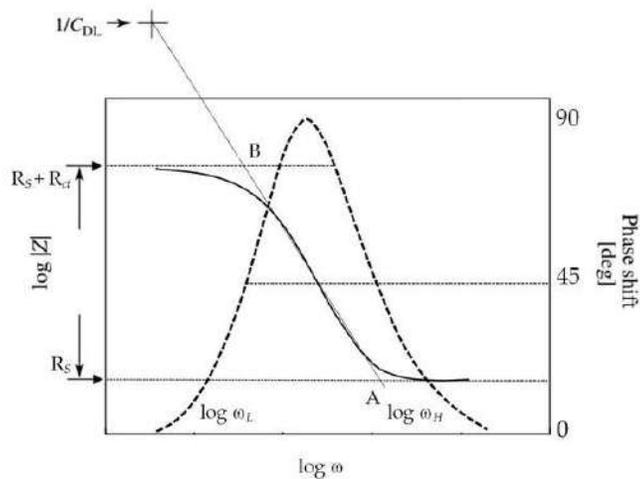


Figura 19. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico. [Berradja A. (2019)].

Ambos esquemas son complementarios y, por lo general, se suelen utilizar en conjunto. Sin embargo, deben ajustarse a los datos experimentales, por lo que se debe tener en cuenta el criterio de interpretación de los modelos de los espectros de impedancia. Los datos que se obtienen a partir de estos ensayos representan la respuesta eléctrica del sistema en estudio. Estos gráficos brindan información acerca de la resistencia de polarización, resistencia de la

disolución y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz, la cual considera una capa de iones adsorbida sobre la superficie del material. La resistencia de transferencia de carga, por ejemplo, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es un parámetro importante que se puede obtener mediante el modelado y ajuste de un circuito eléctrico equivalente.

Es por esto que la información que se pueda extraer dependerá directamente del modelo que se proponga implementar. Los circuitos eléctricos son las representaciones que mejor se adaptan al comportamiento de los resultados que se obtienen de los datos experimentales. En el gráfico de la Figura 20 se puede observar el modelo de Randles, que es una representación esquemática de un ensayo de espectroscopía mediante un circuito eléctrico equivalente simple, siendo el más sencillo correspondiente al caso de corrosión generalizada. Como respuesta a este circuito, se obtienen los resultados que tienen la forma correspondiente al diagrama de Nyquist y de Bode.

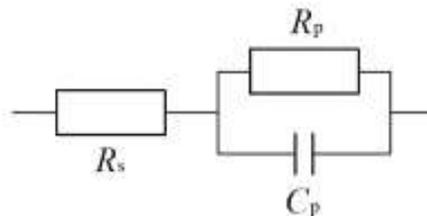


Figura 20. Modelo de Randles: representación de un circuito eléctrico equivalente simple. [Wang, R et al. (2022)].

Los parámetros que lo componen están dados por R_s , que representa la resistencia del medio electrolítico y se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias, R_p , que presenta la resistencia a la transferencia de carga y C_p , un elemento de fase constante que representa la capacitancia con pérdidas dada por las interacciones que se dan en la interfaz electrodo-electrolito.

Para obtener la impedancia de este circuito, basta con sumar la resistencia R_s en serie con la impedancia equivalente compuesta por la puesta en paralelo de R_p y C_p , obteniendo la expresión número (13):

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + (i \cdot \omega \cdot C_p)}$$

(13)



Siendo $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, con f expresada en Hz (frecuencia) y el término i corresponde a la unidad imaginaria.

Para los circuitos equivalentes más complejos, donde se tiene en cuenta la porosidad del material, se emplean capacitores (CPE) en paralelo con las resistencias tanto del electrolito dentro del poro, como la de transferencia de carga entre ion y electrón de la interfaz. Para representar la impedancia de los CPE, se utiliza la siguiente expresión:

$$Z = \frac{1}{Y \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (14)$$

Dónde Y representa la amplitud de la impedancia, j es la representación de la unidad imaginaria de los números complejos, ω es la frecuencia en [rad/s] y n un exponente que determina el comportamiento ya sea resistivo, capacitivo o inductivo. Es decir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } n = 0 \rightarrow Z = \frac{1}{Y} \rightarrow \text{Resistivo} \\ \text{Si } n = 1 \rightarrow Z = \frac{1}{C \cdot (j \cdot \omega)} \rightarrow \text{Capacitivo} \\ \text{Si } n = -1 \rightarrow Z = L \cdot (j \cdot \omega) \rightarrow \text{Inductivo} \end{array} \right.$$

3.5.2.2.4. Modulación de frecuencia electroquímica (EFM)

Las técnicas para determinar y monitorear la velocidad de corrosión en diferentes materiales conductores son numerosas, sin embargo, el EFM (del inglés, *Electrochemical Frequency Modulation*) es un método novedoso y alternativo del tipo no destructivo que en los últimos años ha tomado un auge en lo que a ensayos de corrosión refiere. Este método consiste en la implementación de dos señales de voltaje pequeño o tensión alterna, a diferentes frecuencias aplicadas simultáneamente a la misma celda, obteniendo mediante el principio de superposición, la respuesta no lineal de la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión en función de la frecuencia y en función del tiempo.

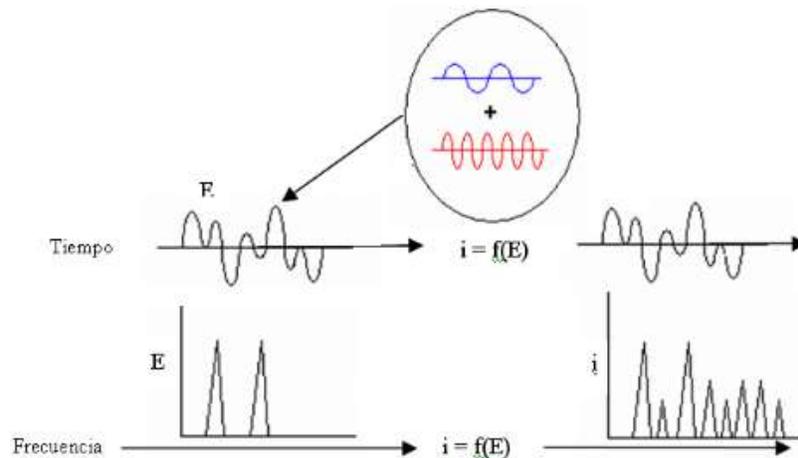


Figura 21. Resultante gráfica de la aplicación de dos señales de tensión a diferentes frecuencias [Zafra Guerra E. et al. (2014)].

La ventaja de la utilización de este método, a diferencia de, por ejemplo, la resistencia a la polarización lineal o la de espectroscopía de impedancia electroquímica (métodos no destructivos), radica en la no necesidad del cálculo de las pendientes de Tafel (β_c y β_a) para obtener la densidad de corriente de corrosión, dado que su cálculo se basa en mediciones no lineales.

La técnica EFM se basa en aplicar una perturbación de potencial mediante dos ondas sinusoidales de frecuencias distintas (Figura 21) a un sistema sometido a un ambiente corrosivo. La respuesta a esta resultante concluye en una corriente alterna no lineal que se mide a frecuencias base, armónicas y de intermodulación (suma y resta de las frecuencias bases).

Del análisis de los picos de corriente a las frecuencias armónicas y de modulación se puede obtener la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel.

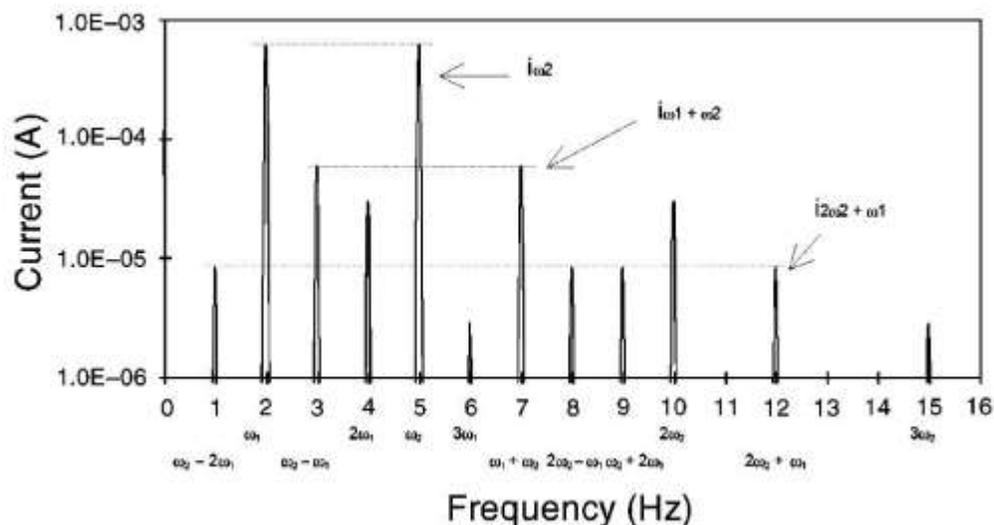


Figura 22. Corriente alterna en función de las frecuencias armónicas y de modulación (en este caso, 2 Hz y 5 Hz, *Daza et al., 2014*).

Como se mencionó anteriormente, para la aplicación de esta técnica, se induce una tensión pequeña a frecuencias diferentes, pudiendo expresarla de la siguiente manera:

$$\eta = U_0 \cdot \sin(\omega_1 \cdot t) + U_0 \cdot \sin(\omega_2 \cdot t) \quad (15)$$

Dónde η es el sobrepotencial, U_0 es la amplitud del voltaje de perturbación aplicado, t es la variable temporal y ω_1 y ω_2 son las frecuencias de perturbación angulares en [rad/s] respectivamente (con $f = \frac{\omega}{2\pi}$). Dado por la no linealidad del proceso de corrosión, la respuesta de la corriente resultante contiene un espectro de frecuencias con componentes armónicos ($2 \cdot \omega_1, 3 \cdot \omega_1, \dots, 2 \cdot \omega_2, 3 \cdot \omega_2, \dots$) y componentes de intermodulación ($2 \cdot \omega_1 \pm \omega_2, \omega_1 \pm 2 \cdot \omega_2, \dots$).

Analizando los sobrepotenciales que se obtienen de las distintas frecuencias, puede obtenerse la velocidad de corrosión y los parámetros de Tafel:

$$i = i_{corr} \cdot \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \quad (16)$$



Dónde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, y β_a y β_c son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, respectivamente. Sin embargo, debido a la mencionada no linealidad del fenómeno de corrosión, se debe trabajar matemáticamente para obtener valores concretos. Para esto, se aplican los siguientes pasos para lograr abordar a un resultado representativo, *Daza et al.*, (2014):

- ✓ Se reemplaza la expresión (15) en la (16).
- ✓ Los términos exponenciales se trabajan como desarrollo de serie de Taylor (se obtiene una buena aproximación si se desarrollan hasta el tercer término).
- ✓ Se aplican relaciones trigonométricas para relacionar las potencias de senos y se trabaja algebraicamente.
- ✓ Se asume que $\omega_2 > \omega_1$ y que $|\beta_a| < |\beta_c|$

Finalmente, se obtienen las expresiones de densidad de corriente de corrosión (17), pendiente de Tafel anódica (18) y pendiente de Tafel catódica (19):

$$i_{corr} = \frac{i_{\omega_1, \omega_2}^2}{2 \cdot \sqrt{8 \cdot i_{\omega_1, \omega_2} \cdot i_{2, \omega_2 \pm \omega_1} - 3 \cdot i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (17)$$

$$\beta_a = \frac{U_0 \cdot i_{\omega_1, \omega_2}}{i_{\omega_2 \pm \omega_1} + \sqrt{8 \cdot i_{\omega_1, \omega_2} \cdot i_{2, \omega_2 \pm \omega_1} - 3 \cdot i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (18)$$

$$\beta_c = \frac{U_0 \cdot i_{\omega_1, \omega_2}}{-i_{\omega_2 \pm \omega_1} + \sqrt{8 \cdot i_{\omega_1, \omega_2} \cdot i_{2, \omega_2 \pm \omega_1} - 3 \cdot i_{\omega_2 \pm \omega_1}^2}} \quad (19)$$

Por otro lado, la técnica de aplicación de EFM permite calcular dos coeficientes que se encuentran implícitos en el espectro de frecuencias armónicas y de intermodulación, que se denominan factores de causalidad y permiten determinar la validez de los resultados obtenidos.

Existe una relación en las respuestas de densidad de corriente dados por las frecuencias armónicas y las de intermodulación, que son las siguientes:

$$i_{\omega_2 \pm \omega_1} = 2 \cdot i_{2.\omega_1} = 2 \cdot i_{2.\omega_2} \quad (20)$$

$$i_{2.\omega_2 \pm \omega_1} = i_{2.\omega_1 \pm \omega_2} = 3 \cdot i_{3.\omega_1} = 3 \cdot i_{3.\omega_2} \quad (21)$$

Los factores de causalidad, entonces, quedan definidos en base a las relaciones (20) y (21) como:

$$\text{Factor de causalidad (2)} = \frac{i_{\omega_2 \pm \omega_1}}{i_{2.\omega_1}} \quad (22)$$

$$\text{Factor de causalidad (3)} = \frac{i_{2.\omega_2 \pm \omega_1}}{i_{3.\omega_1}} \quad (23)$$

Cabe aclarar que los componentes de corriente del denominador en las expresiones (22) y (23) son intercambiables con los correspondientes presentes en las relaciones (20) y (21) respectivamente, dado por la igualdad que presentan.

De este modo, si existe una relación entre la señal de perturbación y la señal de respuesta, los factores de causalidad determinan la validez de los ensayos, dado que el factor de causalidad (2) es igual a 2 y el factor de causalidad (3) es igual a 3, habiendo una relación causal entre la señal de perturbación y la señal de respuesta. De lo contrario, si difieren de manera significativa de dichos valores, puede deducirse que las mediciones son influenciadas por ruido.

4. Objetivo general del proyecto

En relación a los antecedentes mencionados, el objetivo general del presente trabajo consiste en el estudio de propiedades de superficie y el comportamiento a la corrosión de ADI modificada con recubrimientos duros bicapa de TiAl/TiAlN aplicados mediante técnicas de PVD.

4.1. Objetivos específicos del proyecto

Teniendo como premisa el objetivo general que motivó el proyecto, se desprenden los siguientes objetivos específicos, a modo de ampliar el espectro de influencia de los distintos parámetros que se encuentran en juego:

- Analizar la influencia de los equipos de deposición PVD (industriales y experimentales) sobre las características de los recubrimientos de TiAl/TiAlN.
- Analizar la influencia de las características de los recubrimientos sobre el comportamiento y la resistencia a la corrosión del sistema ADI recubierto.
- Analizar los mecanismos de corrosión en muestras de ADI sin recubrir y recubiertas con TiAl/TiAlN mediante el empleo de técnicas PVD.
- Diseñar una celda electroquímica para realizar ensayos de corrosión sobre muestras con forma de disco, similares a las utilizadas en el presente trabajo.

5. Metodología experimental

El presente proyecto se basa principalmente en la caracterización de probetas de ADI sin recubrir y recubiertas y en el ensayo de las mencionadas muestras frente a un ambiente corrosivo. Para realizar estos ensayos, se disponía con antelación de probetas de ADI con recubrimientos de TiAl/TiAlN depositados en equipos industriales y equipos experimentales. Además, también se contaba con probetas de ADI sin recubrimientos.

En el presente apartado se describirá brevemente, entonces, el modo de obtención del material de sustrato, así como su preparación y caracterización de los mismos, la metodología de aplicación de los recubrimientos y la caracterización de estos. Posteriormente, se detallará el procedimiento de los ensayos de corrosión realizados para las distintas condiciones experimentales.

5.1. Material de partida

Como material de partida, se utilizó fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) producida en un horno de inducción de media frecuencia (3KHz) y 55 Kg de capacidad, el cual pertenece a la Planta Piloto de Fundición de la División Metalurgia del INTEMA.

Se colaron probetas con forma de disco de 70 mm de diámetro y 10 mm de espesor, mediante la utilización de moldes de arena de sílice ligadas con resina con disposición horizontal. La Figura 23 muestra la pieza obtenida a partir de la cual se seccionaron las probetas.

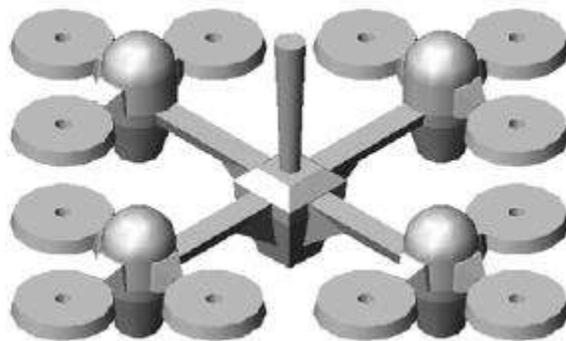


Figura 23. Esquema de la pieza obtenida utilizando el molde de disco con disposición horizontal.

[Colombo D. (2013)].



El conteo nodular fue de aproximadamente 300 nod/mm², con un diámetro medio de nódulo de unos 20 µm. La nodularidad superó el 90% en todos los casos, de acuerdo con la norma ASTM A247. En la Tabla 1 se presenta la composición química obtenida en la colada realizada.

Composición química [% en peso]							
C	Si	Mn	S	P	Mg	Cu	Ni
3,44	3,02	0,11	0,02	0,042	0,057	0,95	0,34

Tabla 1. Composición química de las muestras en forma de disco obtenidas por colada expresada como % en peso.

5.2. Preparación de las probetas (sustratos)

Los discos se seccionaron del resto de la pieza colada cortándolos a mano con una sierra. Aprovechando su geometría de revolución, se mecanizaron en torno montado en un plato de tres mordazas, para obtener probetas de 65 mm de diámetro y 8 mm de espesor, aproximadamente, con un agujero central roscado NF 9/16x18.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División Metalurgia del INTEMA. Se utilizó ADI de alta resistencia (baja temperatura de austemperado). Los ciclos térmicos consistieron en un austenizado en mufla eléctrica a 910°C durante 120 min, dónde se mantuvo una atmósfera protectora, con el agregado de carbonilla y virutas de fundición de hierro para evitar la descarburación, seguido de un austemperado en baño de sales a 280°C durante un período de 90 minutos y un posterior enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una dureza Brinell promedio de 415 HBW_{2.5/187.5}.

Para lograr una buena terminación superficial y una baja rugosidad, las probetas se terminaron superficialmente mediante rectificado, utilizando una rectificadora tangencial plana, perteneciente al Taller de Mecánica de la Facultad de Ingeniería. En primera instancia, se realizaron tres pasadas de desbaste. Luego, para reducir la rugosidad superficial, se realizó una pasada de acabado. La muela utilizada se identifica como IC36 46I J5 V9 de Abrasivos del sur, con ligante vitrificado y abrasivos de SiC (recomendada para rectificado de aceros). Como fluido de corte, se utilizó una solución acuosa de aceite soluble "Dromus B" al 5%.

5.3. Aplicación de los recubrimientos

Antes de la aplicación de los recubrimientos, las probetas se debieron limpiar para evitar que haya impurezas o elementos que puedan ocasionar una disminución en la adherencia del recubrimiento al sustrato. Para esto, los discos fueron sumergidos en un baño de ultrasonido con acetona para desengrasarlos. Posteriormente fueron enjuagados con alcohol isopropílico y secados con aire caliente.

Los recubrimientos de TiAl/TiAlN se aplicaron en un equipo de escala industrial perteneciente a la empresa Sudosilo S.A. (localizada en la provincia de Córdoba) y en un equipo de escala experimental perteneciente al Instituto de Física del Plasma, dependiente del CONICET-UBA (localizado en la Ciudad de Buenos Aires), usando combinaciones de parámetros de proceso específicamente seleccionadas para este material. Dentro de los equipos de deposición, los sustratos fueron nuevamente limpiados con bombardeo de iones de Ti, en el caso del reactor industrial, y con Ar, en el caso del reactor experimental.

En ambos equipos se utilizaron blancos de aleación TiAl (50/50 at. %) como material del cátodo. El equipo industrial usa cuatro cátodos de 65 mm de diámetro, mientras que el equipo experimental, un único cátodo de 55 mm de diámetro. Los recubrimientos fueron depositados por CAD en el equipo industrial, utilizando una corriente de arco de 60 A y polarizando los sustratos con tensión continua de -165 V. En el equipo experimental, los recubrimientos fueron depositados por PBI&D, utilizando una corriente de arco de 70 A y una tensión pulsada de -6 kV. En ambos casos, la temperatura de los sustratos se mantuvo en 300°C. Para depositar la capa intermedia de TiAl puro, no se inyectaron gases en el equipo industrial, mientras que en equipo experimental se inyectó Ar puro. Para depositar la capa exterior de TiAlN, se inyectó N₂ puro en el equipo industrial y una mezcla de Ar y N₂ (al 50%) en el equipo experimental. Los tiempos de deposición en ambos equipos se adecuaron para obtener espesores de TiAl y TiAlN de 0,3 y 1 μm, respectivamente. En la Tabla 2 se detallan los parámetros fijados en los equipos para la deposición de los recubrimientos.



Deposición de TiAl/TiAlN		
Parámetro	Equipo industrial	Equipo experimental
Material catódico	Al (50% at.) Ti(50% at.)	Al (50% at.) Ti(50% at.)
Distancia blanco-sustrato [mm]	200	200
Tensión de polarización [V]	-165	-6000*
Corriente de Arco [A]	60	70
Temperatura del sustrato [°C]	300	300
Presión del reactor [Pa]	2/2	0,01/0,04
Gas ambiental	-/N ₂	Ar/Ar(50%)+N ₂ (50%)
Tiempo de deposición [min]	10/50	2/15

Tabla 2. Parámetros fijados para la deposición de TiAl/TiAlN en equipo industrial y experimental.

Nota: El valor con (*) indica que se utilizó una polarización por pulsos (200 Hz, 50 μ s de ancho de pulso).

5.4. Caracterización de las probetas sin recubrir y recubiertas

Es importante hacer un estudio sobre las probetas a ensayar a la corrosión, dado que las características presentes en ellas pueden influir de manera directa en los resultados. Para esto, se realizaron determinaciones de espesor, parámetro de red y contenido de Al de los recubrimientos, se evaluó la topografía superficial antes y después de las deposiciones y se determinaron las fases presentes y tensiones residuales tanto en el sustrato como en los recubrimientos depositados, se midió la dureza y el módulo elástico de las probetas sin recubrir y recubiertas y se determinó la adherencia de los recubrimientos.

5.4.1. Espesor

El espesor de los recubrimientos se determinó mediante el método de abrasión esférica (calotest). El ensayo implica colocar la superficie recubierta sobre un soporte y hacer girar sobre ella una esfera de acero de diámetro conocido, la cual debe ser impregnada con pasta de pulir de granulometría fina. El giro de la esfera provoca un desgaste abrasivo, tanto en el recubrimiento como en el sustrato, originando una huella de desgaste. Para determinar el espesor del

recubrimiento se deben medir las dimensiones de la impronta formada durante el ensayo. Para el caso de una muestra plana, se deben determinar las cotas 'x' e 'y' o D1 y D2, tal y como se muestra en la Figura 24.

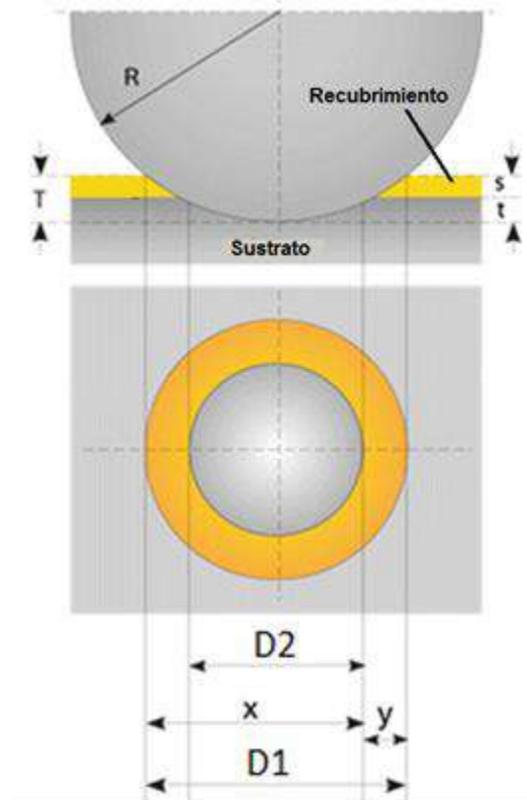


Figura 24. Impronta generada por el método de abrasión esférica. [Neme I. (2019)].

Finalmente, teniendo en cuenta el diámetro de bolilla utilizada (D), se puede hallar el espesor del recubrimiento a través de alguna de las siguientes expresiones:

$$E = \frac{D_1^2 - D_2^2}{4 \cdot d} \tag{24}$$

$$E = \frac{x \cdot y}{d} \tag{25}$$



Dónde E es el espesor, D_1 y D_2 son los diámetros exterior e interior, respectivamente y x e y son las cotas geométricas indicadas en la Figura 24.

Para realizar las improntas se utilizó un calotester perteneciente al INIFIP equipado con una bolilla de 25,4 mm de diámetro. Como abrasivo, se utilizó pasta de pulir diamantada con una granulometría de $1/4 \mu\text{m}$. La medición de las improntas se realizó sobre micrografías, obtenidas mediante microscopía óptica, utilizando un software de procesamiento de imágenes.

5.4.2. Topografía superficial

Se realizaron mediciones mediante la utilización de un rugosímetro de contacto Taylor Hobson Surtronic 3 Plus perteneciente al laboratorio de Metrología de la Facultad de Ingeniería, utilizando una longitud de medición de 4 mm (cut-off: 0,8 mm). Para el filtrado de los perfiles y la determinación de los parámetros de rugosidad, se implementó el uso del software TalyMap Gold. Se analizaron dos parámetros característicos de la rugosidad superficial:

- La rugosidad media aritmética (R_a)
- La asimetría del perfil (R_{sk})

La determinación de R_a brinda información acerca del promedio general (en una determinada longitud característica de la superficie) de la rugosidad, y se define como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad, en función de una línea media dentro de la longitud de medición.

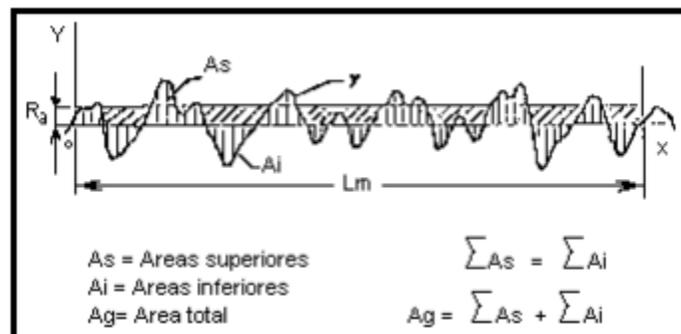


Figura 25. Representación gráfica del parámetro R_a .

Para obtener un valor de R_a , se utilizan las expresiones (26) y (27), correlacionada a la definición característica de R_a y siguiendo los parámetros de la Figura 25.

$$R_a = \frac{1}{l} \cdot \int_0^l |y(x)| \quad (26)$$

$$R_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (27)$$

Por otro lado, el valor de R_{sk} , brinda una idea de la asimetría que presenta el perfil de la superficie con respecto a la línea media, es decir, identifica en la superficie la predominancia de picos o valles presentes en la muestra, tal como muestra la Figura 26.

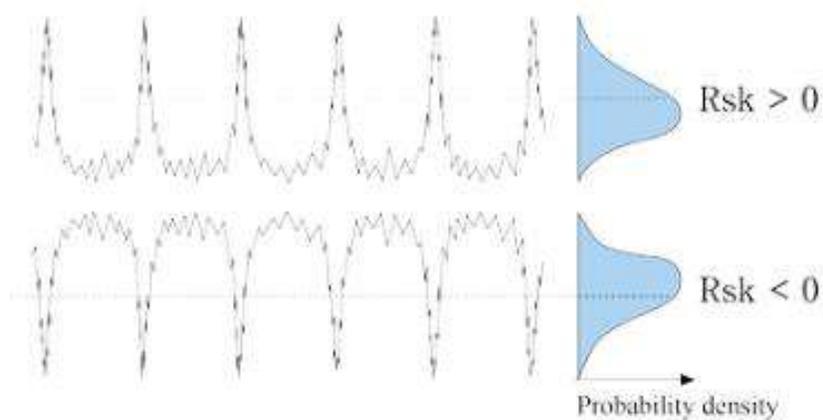


Figura 26. Representación gráfica del parámetro R_{sk} .

Para la obtención de este parámetro, se utilizan las expresiones (28) y (29) respectivamente:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l \{y(x)\}^2 dx}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

(28)

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \cdot \left(\frac{1}{l} \cdot \int_0^l z^3(x) dx \right)$$

(29)

Por consiguiente, se pueden esperar 3 resultados distintos:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } R_{sk} < 0 \rightarrow \text{la desviación está por encima de la línea media} \rightarrow \text{predominan los valles} \\ \text{Si } R_{sk} > 0 \rightarrow \text{la desviación está por debajo de la línea media} \rightarrow \text{predominan los picos} \\ \text{Si } R_{sk} = 0 \rightarrow \text{la desviación está sobre de la línea media} \rightarrow \text{uniformidad de rugosidad} \end{array} \right.$

5.4.3. Determinación de las fases presentes y tensiones residuales

Para identificar y determinar las fases presentes en la superficie del sustrato y los recubrimientos, se utilizó un difractómetro PANalytical X'pert PRO, el cual pertenece a la División Cerámicos del INTEMA. Este equipo cuenta con una fuente de Rayos X que emite radiación $K\alpha$ de Cu con una longitud de onda promedio de unos 1,5418 Å y, además, cuenta con un monocromador de grafito, cuya finalidad es mejorar la calidad del rayo difractado, reduciendo el fondo y filtrando la fluorescencia producida en las muestras ferrosas.

Fijando una tensión de 40 KV y una corriente de 30 mA, se operó el tubo de Rayos X y se utilizaron slits de incidencia y recepción de 1° y una máscara de 10 mm. De esta manera, se obtuvieron diagramas de difracción o difractogramas, los cuales fueron registrados en un rango de 2θ desde 30° hasta 90°, utilizando pasos de 0,02° a una velocidad de 1 seg/paso. Utilizando



la Ley de Bragg, determinada por la expresión número (30), se realizó la identificación de fases presentes en la superficie.

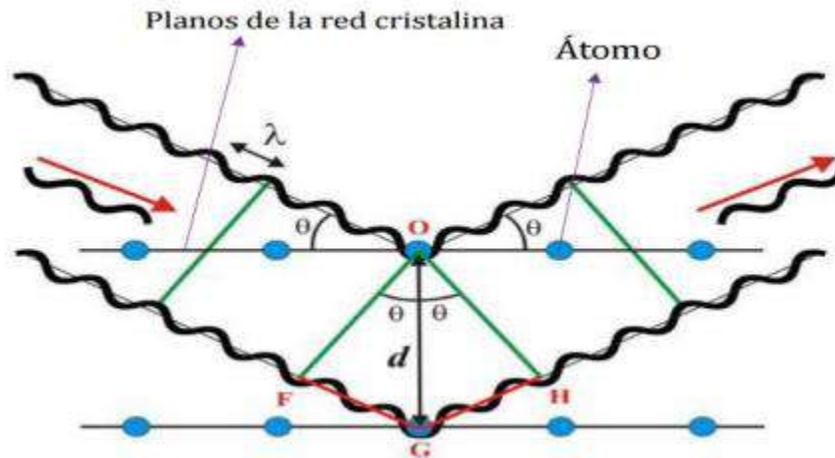


Figura 27. Esquemización de la difracción en función de los parámetros para aplicar la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (30)$$

Dónde λ es la longitud de onda, n es un número entero, d es la distancia interplanar y θ es el semiángulo entre los rayos incidentes y los difractados.

Finalmente, las fases se pueden identificar midiendo los ángulos (2θ) a los que se producen los picos de difracción y calculando, despejando de (30), las distancias interplanares, para, finalmente, compararlas con las de la base de datos publicada por *International Centre for Diffraction Data (2010)*.

Por otro lado, para determinar las tensiones residuales, se aplicó el método del $\sin^2(\psi)$, asumiendo un estado biaxial de tensiones. El ángulo ψ es aquel que existe entre la normal de la superficie del material y bisectriz entre los rayos incidente y difractado. Es recomendable utilizar ángulos de 2θ que sean mayores a 100° y preferentemente mayores a 120° , dado que los picos de difracción ubicados a valores menores caen rápidamente al aumentar el ángulo de inclinación ψ , lo que daría una cantidad de datos de $d_{\phi\psi}$ vs. $\sin^2\psi$ insuficientes, concluyendo en valores posiblemente erróneos.

Para analizar los datos y extraer los valores de las tensiones residuales, se utilizó el software X'Pert Stress. Las constantes elásticas de rayos X (XEC's) de los recubrimientos se calcularon a partir de los módulos elásticos (E) que se determinaron experimentalmente asumiendo un coeficiente de Poisson de 0,18 (según lo reportado por *Carvalho N. J. – 2001* y *Vogli et al. – 2011*)

El pico utilizado para determinar las tensiones residuales en las muestras recubiertas fue el TiAlN (422). El rango de 2θ en el que se registraron los difractogramas fue de 122° a 134° , con un paso de $0,05^\circ$ y una velocidad de barrido de 5 seg/paso. Los ángulos de inclinación ψ que se utilizaron fueron de 0° ; $25,29^\circ$; $37,17^\circ$; $47,73^\circ$ y $58,69^\circ$. Las tensiones residuales de los recubrimientos en las muestras se analizaron en la dirección de abrasión de los sustratos.

5.4.4. Determinación del parámetro de red y el contenido de aluminio de los recubrimientos

Para la descripción de este ítem, es necesario aclarar previamente que los recubrimientos presentaron una estructura cúbica, tal como puede verse en el Capítulo 6. El parámetro de red de los recubrimientos se determinó a partir de la posición del ángulo del pico de difracción asociado al plano (111) de la red cúbica ajustado con una función pseudo-Voight.

Por otro lado, el contenido de aluminio presente en los recubrimientos se determinó a partir de la Ley de Vegard, dado que aplica para compuestos ternarios con estructura cúbica. Esta indica que el contenido de aluminio de la película (x), depende linealmente del parámetro de red, tal y como se indica en la expresión (31):

$$a_{Ti_{1-x}Al_xN} = a_{TiN} - k \cdot x \quad (31)$$

Dónde k es un parámetro de valor $k = 0.2135 \text{ \AA}$, que se obtuvo al considerar un parámetro de red para TiN de $a_{TiN} = 4,292 \text{ \AA}$ teniendo en cuenta trabajos previos (según *J. P. Quintana et al. -2019*, *D. A. Colombo et al. – 2013*, *D. A. Colombo et al. – 2016*) y el reportado en la bibliografía para $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$, $a_{Ti_{0,5}Al_{0,5}N} = 4,185 \text{ \AA}$, según *Chen Li et al. (2012)*.

5.4.5. Medición de la dureza y módulo elástico

Para la determinación tanto del valor de dureza, como del módulo elástico del sustrato y los recubrimientos, se realizaron ensayos de indentación instrumentada, utilizando un equipo Hysitron TI 900 Triboindenter, que pertenece al Laboratorio de Superficies del INTEMA. Se optó por un indentador Berkovich que posee una geometría piramidal con base triangular. Los ángulos de sus aristas, según se indica en la Figura 28, son de $142^{\circ}30'$.

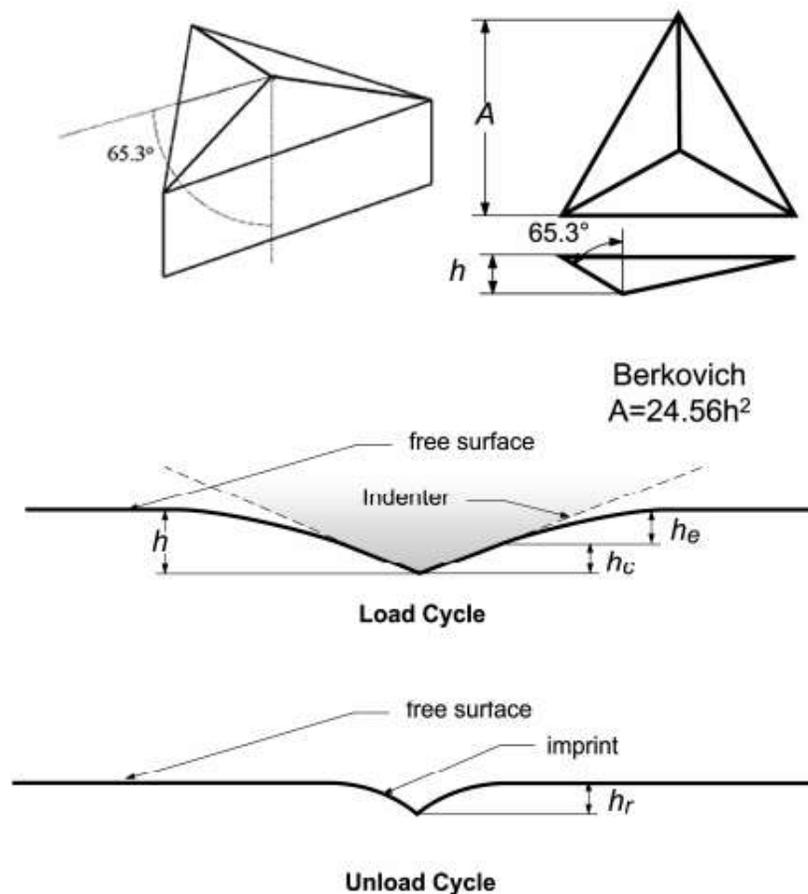


Figura 28. Esquematación del indentador Berkovich y sus parámetros. [Fischer-Cripps A. (2006)].

Es recomendable generar una impronta con una profundidad menor al 10% del espesor del recubrimiento, para evitar que la medición se vea afectada por las características del sustrato. El equipo puede operarse en modo control de desplazamiento o modo control de carga. Sin embargo, bajo el modo control de desplazamiento, la dispersión de las mediciones resultó muy



elevada. Dado esto, se optó por utilizar el modo control de carga seleccionando una carga que respete la profundidad de penetración recomendada. La carga máxima a aplicar resultó de 10 mN y, bajo las relaciones de la expresión (32) y (33) según Oliver-Pharr, se puede determinar el valor de la dureza H y el del módulo elástico reducido E_r .

$$H = \frac{P_{Máx}}{A_c} \quad (32)$$

$$E_r = \frac{S}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (33)$$

Dónde $P_{Máx}$ es el valor de la carga máxima [mN], A_c [μm] es el valor del área de contacto y S es el valor de la rigidez de contacto.

El módulo elástico de los recubrimientos se puede obtener mediante el módulo reducido, mediante la expresión (34):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (34)$$

Dónde E_i es el módulo elástico del indentador, ν_i es el coeficiente de Poisson del indentador, E_f el módulo elástico del recubrimiento y ν_f el coeficiente de Poisson del recubrimiento. Los valores de las constantes elásticas utilizados para el indentador Berkovich fueron de $E_i = 1140 \text{ GPa}$ y $\nu_i = 0,07$. Para el recubrimiento de TiAlN, nuevamente se asumió un coeficiente de Poisson de $\nu_f = 0,18$.

La compliancia de la máquina y la geometría del indentador fueron previamente calibradas mediante el método Oliver-Pharr, según *Oliver et al. (1992)*.

La Figura 29 muestra, a modo de ejemplo, un gráfico de carga vs desplazamiento para una indentación en ADI, a partir del cual se calcularon valores de dureza y módulo elástico (para esa indentación).

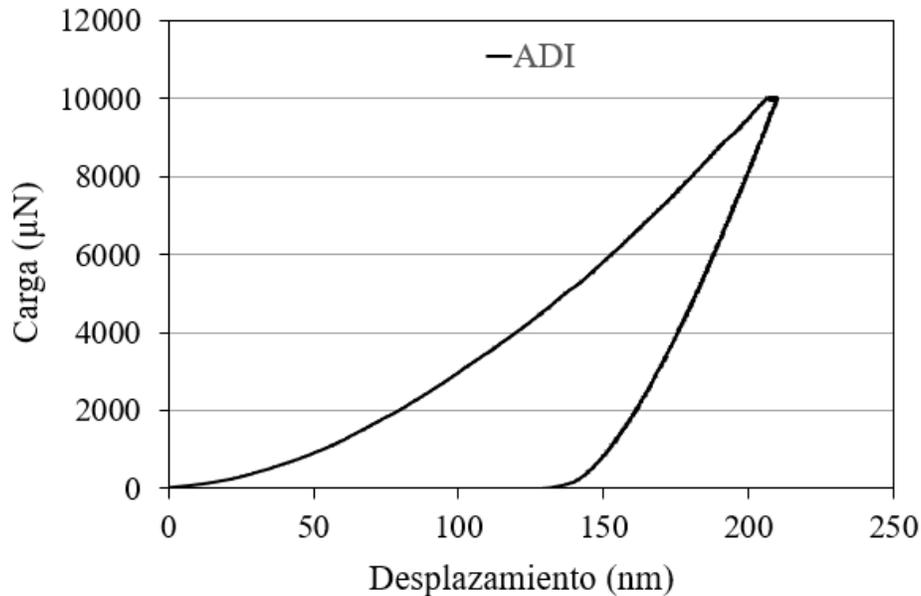


Figura 29. Determinación del módulo elástico del ADI mediante nanoindentación.

5.4.6. Determinación de la adherencia de los recubrimientos

Para determinar la adherencia de los recubrimientos, se implementó la técnica de indentación Rockwell C, siguiendo la norma VDI 3198. El procedimiento del ensayo consiste en realizar una serie de improntas sobre la superficie, mediante la utilización de un indentador cónico de diamante con un ángulo de 120° y con una carga aplicada de 150 Kg. En el gráfico de la Figura 30 se esquematiza la aplicación de la técnica empleada, en dónde se pueden observar las 5 variables más relevantes:

1. Indentador cónico.
2. Recubrimiento de TiAl/TiAlN.
3. Sustrato o metal base (ADI).
4. Vista superior de la indentación sobre el recubrimiento.
- A. Zona aledaña del recubrimiento afectada por la impronta.

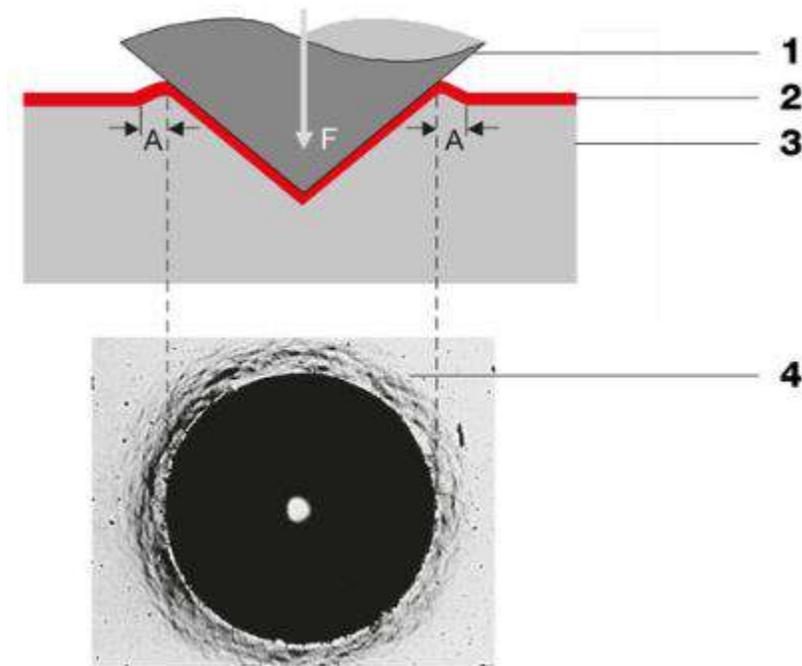


Figura 30. Determinación de la adherencia mediante la técnica Rocwell C.

Una vez realizadas las improntas, se debe verificar la calidad o grado de adherencia. Para esto, se utilizó un microscopio óptico con 100 aumentos observando el borde de las improntas dónde se localiza el daño provocado al recubrimiento.

Para lograr determinar la calidad y el tipo de adherencia, la norma VDI 3198 ofrece una serie de patrones característicos, con los cuáles se debe comparar la zona "A" (ver Figura 30) observada por el microscopio.

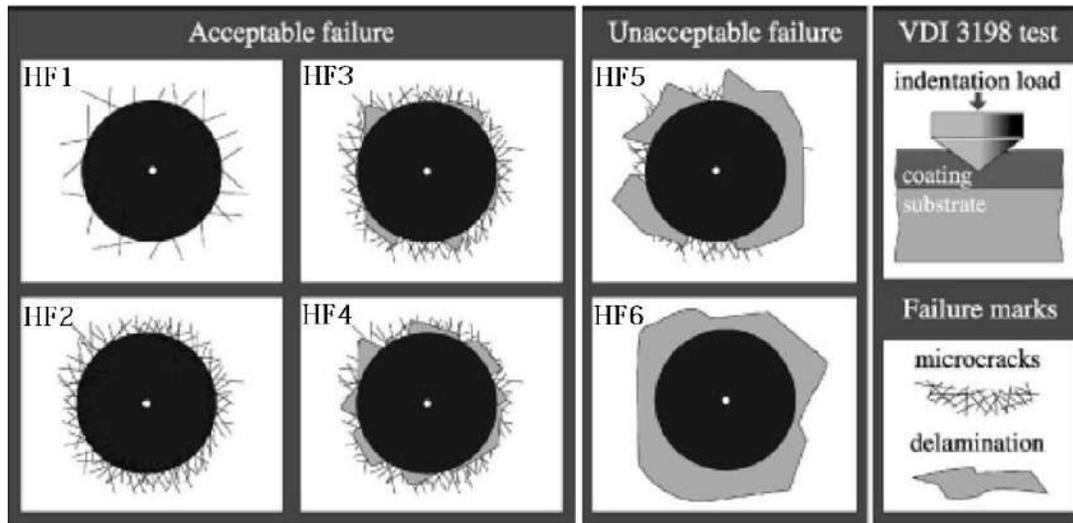


Figura 31. Determinación de la calidad de adherencia mediante la aplicación del método Rockwell C (norma VDI 3198). [Castell P. (2019)]

La determinación del tipo de adherencia, según se indica en la Figura 31, se clasifica en HFX (del alemán *Haftkraft* que significa fuerza adhesiva), donde X es un número que va del 1 (excelente adherencia) donde el recubrimiento apenas sufre algunas fisuras, al 6 (adherencia insuficiente) donde predomina el fenómeno de delaminación.

Finalmente, comparando con los patrones indicados en la Figura 31, se selecciona la calidad de adherencia de los recubrimientos (relevados en la Tabla 5).

Por otro lado, la carga crítica de adherencia se determinó mediante la implementación del método de rayado o *scratch test*. Para esto, se empleó un equipo de rayado de carga constante, utilizando un indentador de diamante con geometría esferocónica de 120°. Las cargas aplicadas fueron desde 5 N hasta 40 N con incrementos de 5 N, con una longitud total de rayado de 10 mm.

5.5. Ensayos de corrosión

Para determinar la resistencia a la corrosión, tanto de las probetas de ADI sin recubrir como recubiertas, se utilizó una celda electroquímica con tres electrodos:

1. Un electrodo de referencia con el cuál se comparan los resultados arrojados. En este caso se utilizó un electrodo de calomel aturado como referencia (ECS).

2. Un electrodo de platino en forma de espiral como contraelectrodo. El platino es inerte a la reacción química y actúa como conductor de electrones.
3. El electrodo de trabajo que corresponde al material de interés.

Como medio corrosivo en la celda, se utilizó solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% con un venteo de oxígeno constante.

La celda consta de un recipiente, el cual contiene el medio corrosivo de NaCl, una tapa con sello y tres orificios, por donde se ubicarán el electrodo de platino, el ECS y el tubo de venteo de oxígeno, un orificio inferior de aproximadamente 6 mm por donde se vinculan el medio corrosivo y la probeta (el orificio cuenta con un O ring que asegura un mejor sellado) a modo de lograr una corrosión de un área conocida (siendo de $0,2827 \text{ cm}^2$), una base y un pistón de ajuste para la muestra.

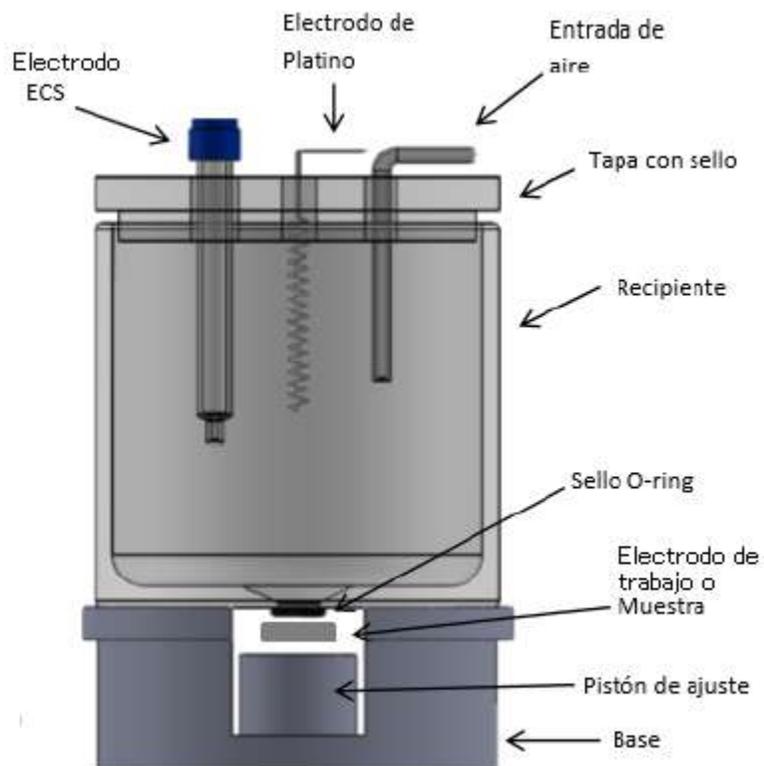


Figura 32. Esquematación de la celda electroquímica disponible en el INTEMA para la realización de los ensayos de corrosión.



Dado que las probetas que se utilizaron para la realización de ensayos (Figura 33) poseen un diámetro exterior de aproximadamente 65 mm, un espesor de aproximadamente 8 mm y un diámetro interior de aproximadamente 17,5 mm el cual es concéntrico con el orificio de la base del recipiente de la celda electroquímica, se debió suprimir la utilización de la base y el pistón de ajuste, adaptando la muestra con dos broches de aprietes, a modo de lograr un correcto sellado del O'ring, y así, de esta manera, evitar fugas del fluido utilizado como solución salina, como se observa en la Figura 34.

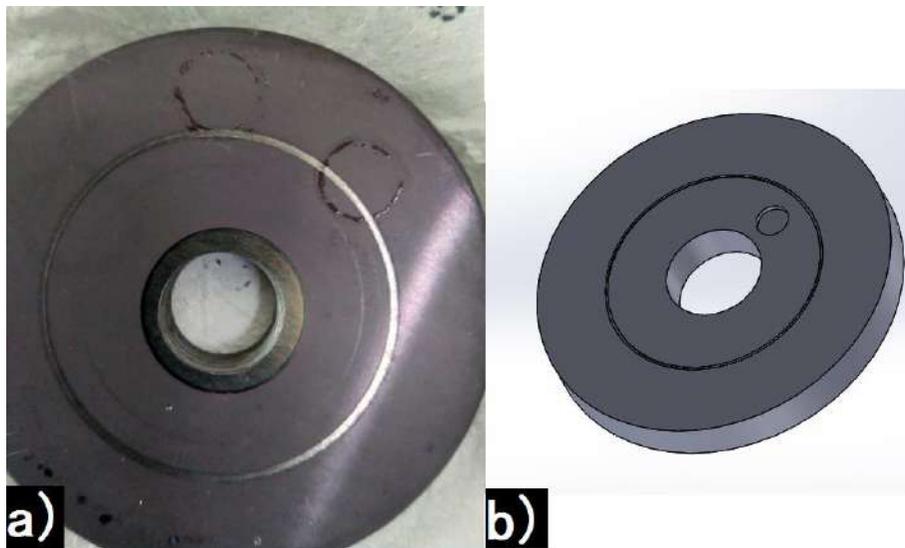


Figura 33. a) probeta utilizada en los ensayos, b) representación esquemática de la probeta de ensayos (SolidWorks).

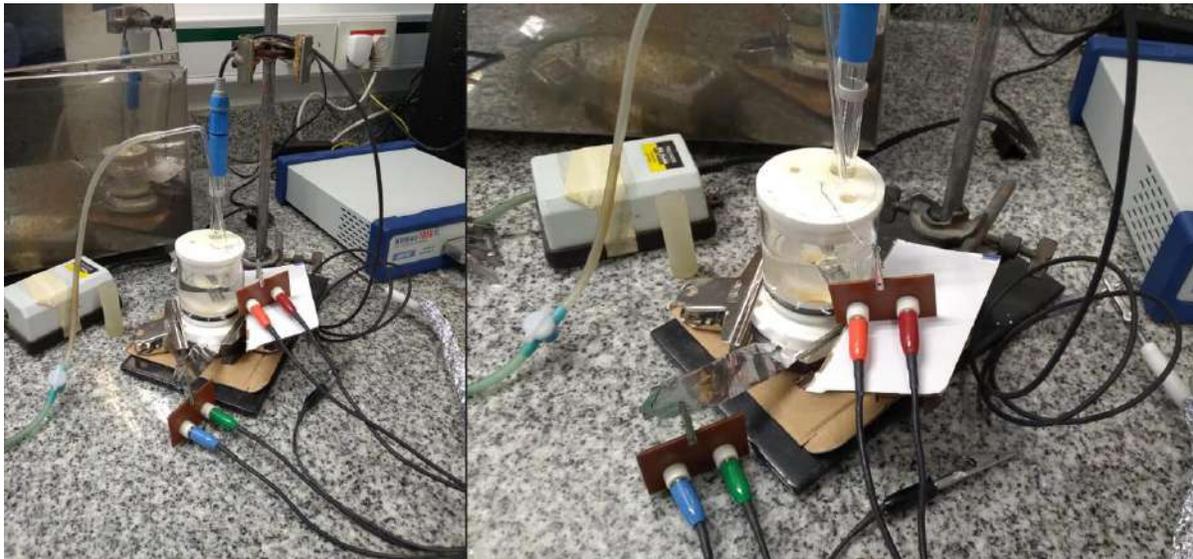


Figura 34. Adaptación de la probeta a la celda electroquímica de ensayo.

Se realizaron ensayos no destructivos de estabilización de potencial a circuito abierto (OCP), resistencia a la polarización (R_p), modulación de frecuencia electroquímica (EFM), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y ensayos destructivos de polarización (CP). Para esto, además del medio corrosivo de NaCl al 3,5%, se utilizó un potenciostato Gamry Interface 1010E. La secuencia de ensayos se realizó de la siguiente manera:

1. Ensayo de OCP de estabilización de un día.
2. Ensayo de OCP de 5 minutos, a modo de verificar la estabilización
3. Ensayo de R_p
4. Ensayo de OCP de 5 minutos
5. Ensayo de EFM
6. Ensayo de OCP de 5 minutos
7. Ensayo de EIS
8. Ensayo de OCP de 5 minutos
9. Ensayo de CP

Se intercaló entre cada ensayo, una medición de potencial de unos 5 minutos para verificar y asegurar que el potencial de corrosión no haya sido modificado luego de cada ensayo no destructivo.

A modo de lograr una correcta estimación de los resultados obtenidos, se realizaron de más de tres repeticiones por condición estudiada, utilizando:

- Muestras de ADI recubiertas con TiAl/TiAlN mediante CAD en equipo industrial (dos muestras y cuatro ensayos validados).
- Muestras de ADI recubiertas con TiAl/TiAlN mediante PBII&D en equipo experimental (dos muestras y tres ensayos validados).
- Muestras de ADI sin recubrir (dos muestras y tres ensayos validados).

Se detallarán, a continuación, los ensayos de resistencia a la corrosión realizados en el INTEMA. Se utilizarán las gráficas que se consideren más representativas de cada ensayo y se ajustarán los resultados obtenidos a un promedio de la cantidad de ensayos realizado por muestra.

5.5.1. OCP: Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto u OCP (del inglés, *Open Circuit Potential*) representa, básicamente, el potencial del material estable inmerso en un determinado medio. Para esto, se asume que la totalidad de la superficie del mismo posee el mismo potencial de electrodo, por lo que todas las zonas anódicas y catódicas se polarizan entre sí para lograr alcanzar un único valor de potencial, sin existir corriente neta de circulación.

Realizar esta estabilización de potencial en una muestra que será posteriormente ensayada, brinda solidez de los resultados obtenidos en los ensayos siguientes, dado que se encontrará con un valor de potencial único y estable.

5.5.2. CP: Curvas de polarización y extrapolación de Tafel

Para la realización de los ensayos de polarización se configuró una cota inferior de -250 mV respecto al potencial de corrosión y, con una velocidad de barrido de 1 mV/s, se propuso un valor de corte de 5 mA de densidad de corriente, con el fin de poder visualizar daños en la superficie atacada.



Una vez obtenidos los valores correspondientes, se utilizó el software OriginLab para relevar las gráficas representativas de los datos extraídos del programa. Para obtener la corriente de corrosión (i_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes anódicas (β_a) y catódicas (β_c) correspondiente a cada ensayo, se realizó una aproximación lineal de los segmentos en los que el comportamiento tiende a una recta (mínimo en una década de amplitud), tal y como se indica en la Figura 16. Del punto de intersección entre ambas rectas se puede obtener el valor de densidad de corriente de corrosión (de ordenadas) y el valor de potencial de corrosión (de abscisas). Luego, los valores de β_a y β_c son los valores reales de las pendientes de las rectas obtenidas por aproximación lineal, como se indica en la Figura 35.

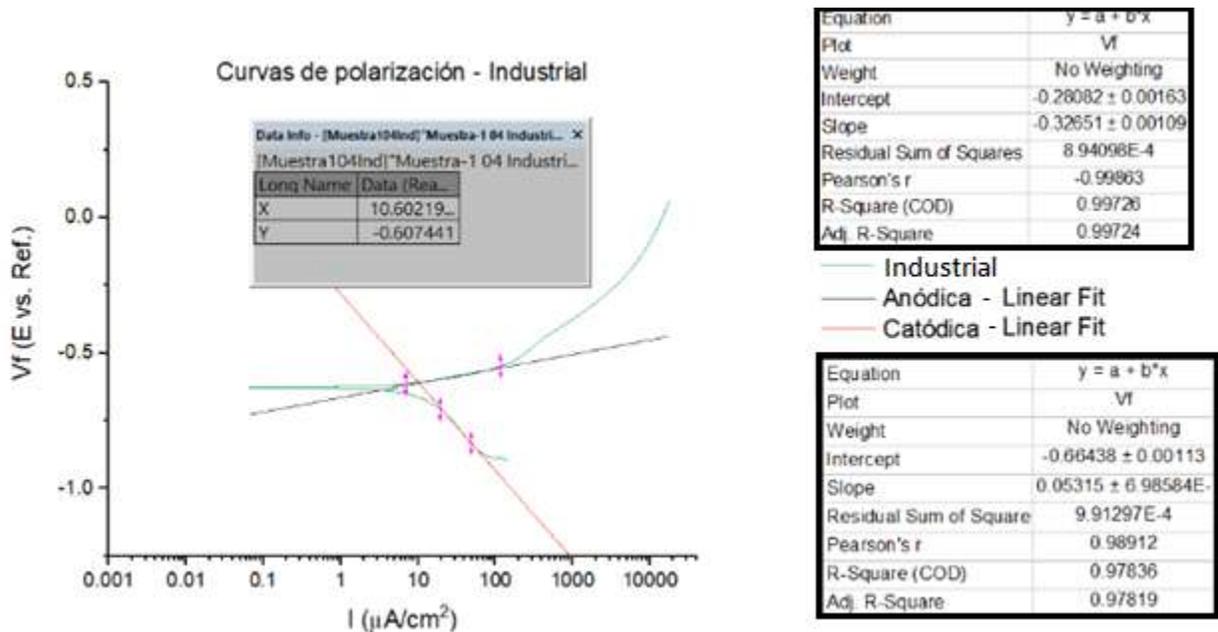


Figura 35. Ejemplo de obtención de las pendientes de Tafel, i_{corr} y E_{corr} en OriginLab (Industrial).

Dada la variabilidad de los resultados obtenidos mediante la implementación del método de Tafel (en el OriginLab), se decidió comparar esos resultados con los extraídos utilizando el software Gamry Echem Analyst, el cual toma tres puntos para determinar las curvas. Dos se seleccionan de manera manual, uno sobre la curva catódica y otro sobre la anódica (cruces en turquesa, Figura 36) y un tercer punto que se selecciona por defecto, el cual incluye al potencial de corrosión. De esta manera, se condicionan a las curvas a intersectar con el potencial de corrosión y, utilizando valores semillas, se realizan iteraciones haciendo la diferencia entre la curva ensayada y la resultante, ajustándose de manera más precisa.

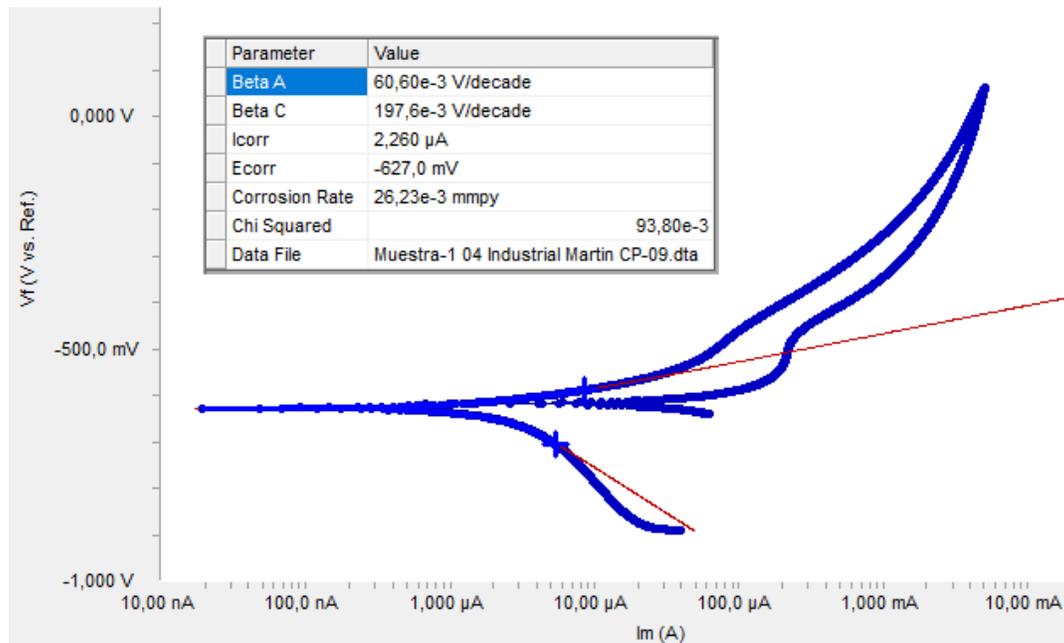


Figura 36. Ejemplo de obtención de los parámetros de polarización en Gamry Echem Analyst (Industrial).

5.5.3. Rp: Resistencia a la polarización

Para la obtención del valor de Rp de cada ensayo, se realizó un barrido de potencial desde -20 mV a 20 mV respecto del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y un período de muestra de 1 segundo. Una vez obtenidos todos los valores del ensayo, mediante las herramientas del software OriginLab, se graficó el potencial en función de la densidad de corriente, y, aplicando una regresión lineal en un intervalo envolvente a cero, se obtuvo la pendiente de la recta, que representa el valor de Rp (se tuvo en cuenta la consideración del área ensayada) como se indica en la Figura 37.

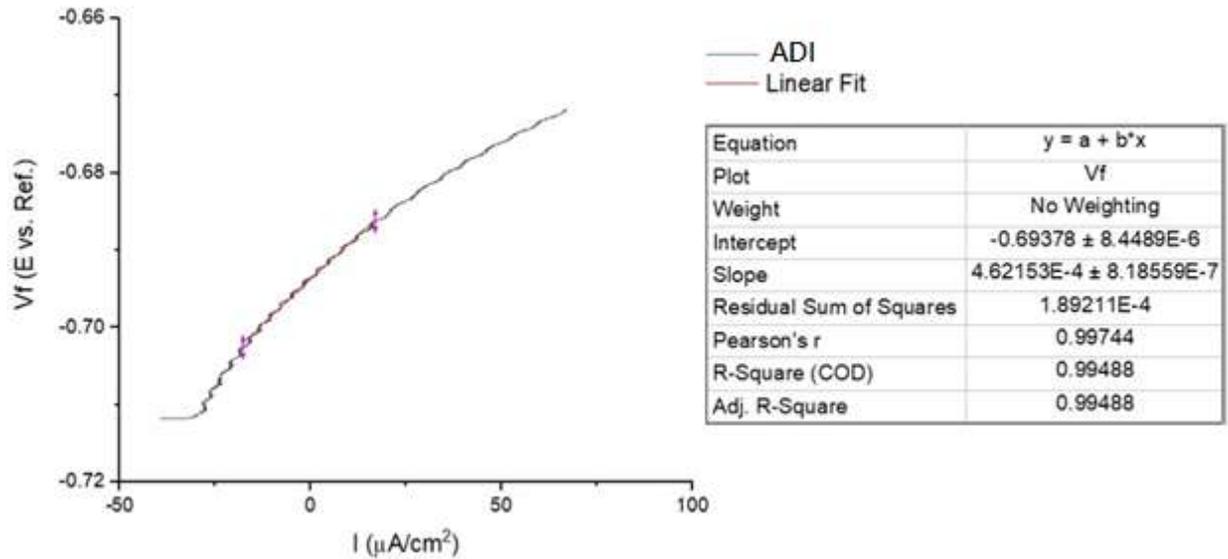
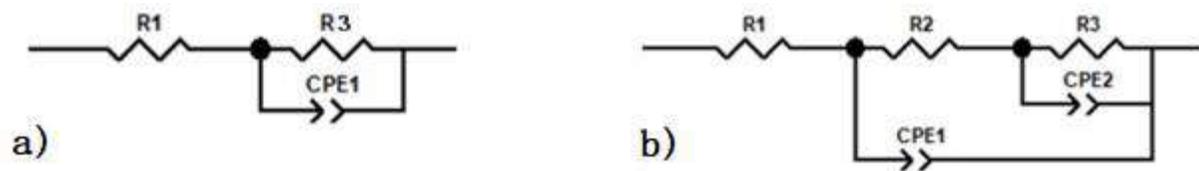


Figura 37. Ejemplo del procedimiento gráfico para obtener el valor de la resistencia (ADI).

Además, se calculó la densidad de corriente de corrosión aplicando la expresión (8) y reemplazando los valores de resistencia a la polarización obtenidos de este ensayo y las pendientes de Tafel, obtenidas de los ensayos de polarización potenciodinámica.

5.5.4. EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para los ensayos de EIS se aplicó un rango de frecuencias desde 10 mHz hasta 100 KHz, con un voltaje de amplitud de onda de 15 mV. Para determinar los espectros de impedancia, se utilizó el software ZView2 en el que se volcaron los datos obtenidos de los ensayos. En él, se conformaron los dos circuitos equivalentes, como se indica en la Figura 38, según se trate de una muestra sin recubrir o recubierta. Dado que el software ZView2 calcula los valores por medio de iteraciones, se volcaron valores semillas extraídos de ensayos previos similares al del presente proyecto y se obtuvieron los valores correspondientes a cada variable del circuito.



Modelo de circuito para ADI Modelo de circuito para TiAl/TiAlN

Figura 38. Esquematación de los circuitos equivalentes: a) Muestra de ADI sin recubrir. b) Muestra de ADI recubierta con TiAl/TiAlN,

Para el análisis, se modelaron los sistemas con el circuito equivalente de Randles (para ADI sin recubrir) y el circuito equivalente de capa porosa (para ADI recubierto). En el circuito de la Figura 38 b) se pueden observar tres resistencias y dos elementos de fase constante. El término R1 hace referencia a la resistencia óhmica que existe entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, R2 hace referencia a la resistencia del electrolito dentro del poro del recubrimiento, CPE1 refiere a la capacitancia de la porción de recubrimiento que rodea al poro (TiAl/TiAlN), R3 hace referencia a la resistencia de transferencia de carga que existe entre el ion y el electrón en la interfaz del final del poro y CPE2, a la capacitancia de la doble capa electroquímica que se genera en dicha interfaz. De manera similar, pero más simple, ocurre en el esquema de la Figura 38 a), donde R1 cumple la misma representación que en el caso b), CPE1 es la capacitancia de la doble capa electroquímica que se genera en la interfaz entre el ADI y el NaCl, y R3 es la resistencia de transferencia de carga entre el ion-electrón que se da en dicha interfaz.

Como se mencionó anteriormente, los elementos capacitores utilizados en ZView2 no son ideales, sino que tienen pérdidas. De esta manera, se puede tener en cuenta la desviación del comportamiento capacitivo real.

La Figura 39 muestra un ejemplo de la obtención de los parámetros del circuito equivalente mediante, el diagrama de Nyquist, diagrama de Bode y de fase, la utilizando el software ZView2, en el cual se introducen valores semillas para cada una de las variables del circuito simulado y se itera hasta obtener una solución que logre minimizar el error entre la curva obtenida del ensayo y la simulada por el programa.

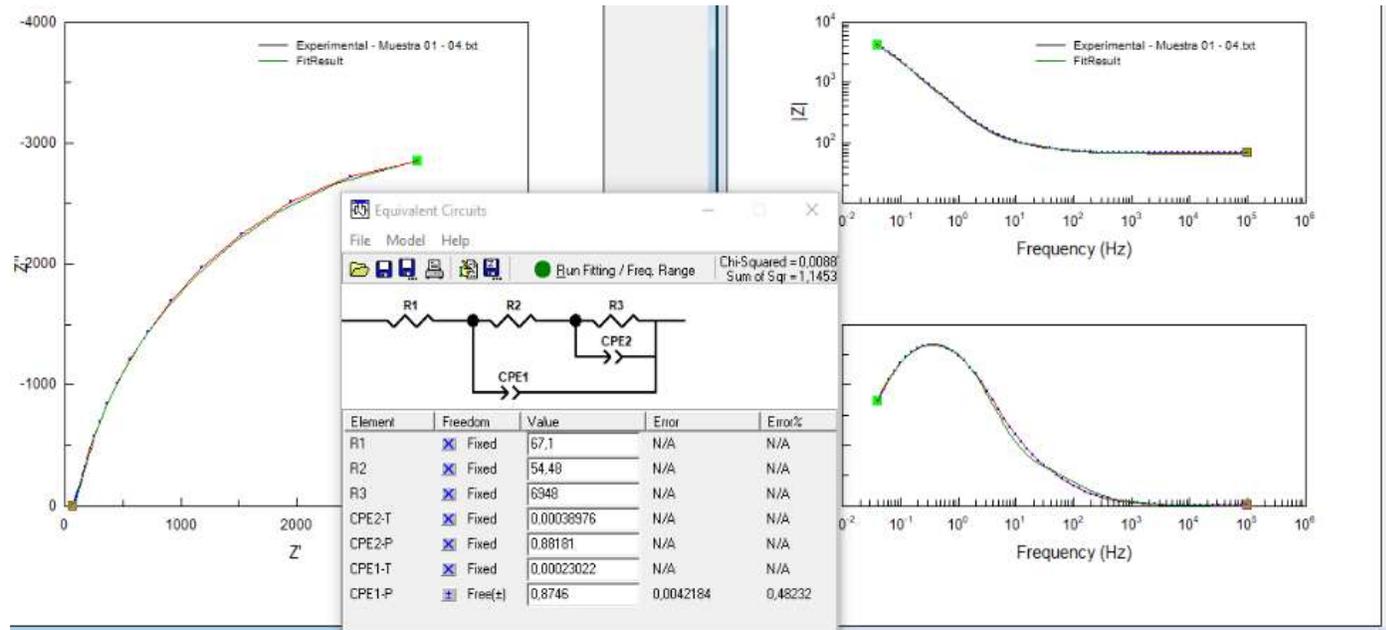


Figura 39. Ejemplo de ensayo de EIS en ZView2 para la obtención de los parámetros (Experimental).

5.5.5. EFM: Modulación de frecuencia electroquímica

Para la realización de los ensayos de EFM se utilizó una amplitud de tensión de 10 mV y una frecuencia de 5 mHz con factores de multiplicidad 2 y 5, obteniendo frecuencias iniciales de 0,01 Hz y 0,025 Hz para la composición de los términos armónicos y de intermodulación. Estos ensayos se analizaron mediante el programa Gamry Echem Analyst, del cual se puede extraer de manera directa los valores de i_{corr} , E_{corr} , β_a y β_c , dado que el programa de Gamry utiliza los picos de densidad de corriente a las frecuencias correspondientes para su cálculo. Además, pueden obtenerse también la velocidad de corrosión y los dos factores de causalidad CF (2) y CF (3), que relacionan los componentes armónicos con los intermodulares.

6. Resultados y discusiones

6.1. Determinación de las propiedades superficiales

6.1.1. Características del sustrato

La Figura 40 muestra un diagrama de difracción representativo de los sustratos de ADI utilizados en este estudio. En él pueden observarse los picos de difracción principales de las fases ferrita y austenita, en concordancia con la microestructura típica del ADI.

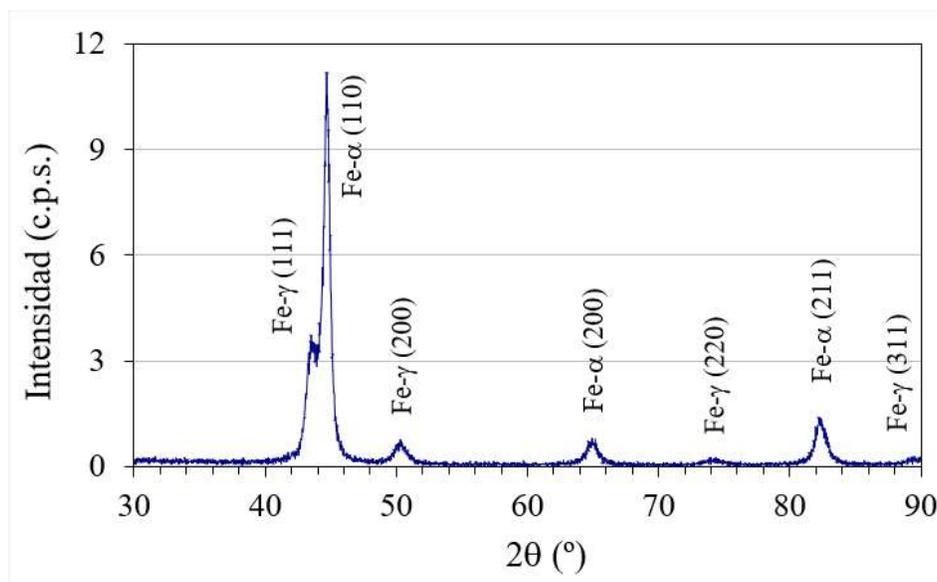


Figura 40. Determinación de las fases del ADI y su estructura.

La Tabla 3 muestra los valores promedios de dureza, módulo elástico y de los parámetros de rugosidad obtenidos para los sustratos de ADI. Puede verse que se obtuvo una dureza promedio de 12,5 GPa, con un módulo elástico de 230 GPa. Respecto a los parámetros de rugosidad, se obtuvo un valor de Ra relativamente bajo y una asimetría negativa, lo que indica que los perfiles se caracterizan por la presencia de valles profundos y/o picos removidos.

ADI		
Parámetro		Resultado
Módulo elástico (E)	[GPa]	231 ± 2
Dureza (H)	[GPa]	12,5 ± 0,2
Relación H/E		0,054 ± 0,001
Rugosidad media (Ra)	[µm]	0,18 ± 0,01
Asimetría (Rsk)		-0,59 ± 0,14

Tabla 3. Características del ADI.

A modo de verificar la influencia de la aplicación de los recubrimientos sobre la integridad de los sustratos de ADI, se comparó su microestructura antes y después de la aplicación del recubrimiento industrial, dado que es el que consumió más tiempo. Puede verse en la Figura 41 que el proceso de deposición no produce alteraciones en la microestructura de ADI. En adición, el porcentaje de austenita retenida se mantuvo cercano al 15% (vol.).

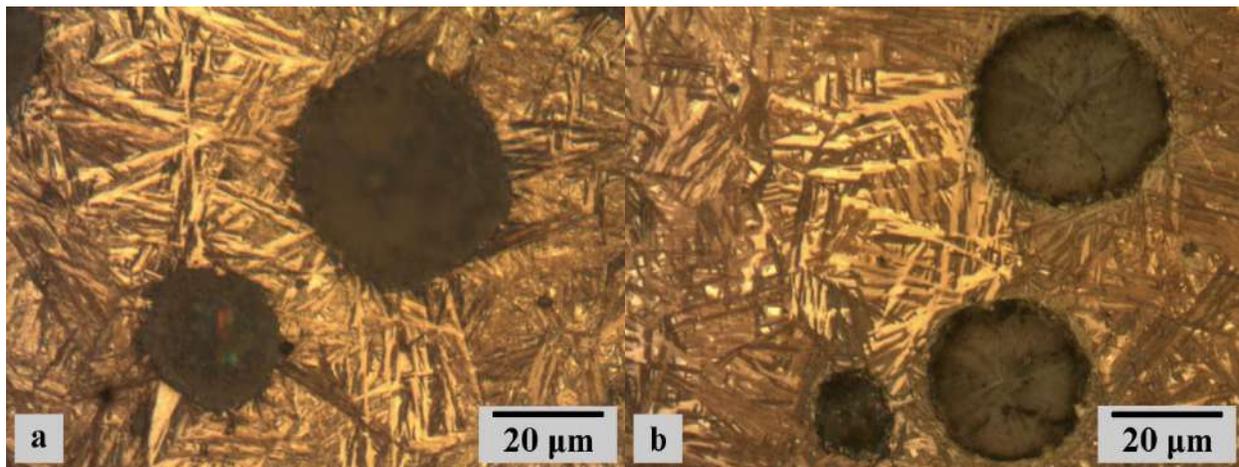


Figura 41. Micrografías del sustrato ADI, a) antes de la deposición, b) luego de la deposición del recubrimiento industrial.

6.1.2. Características de los recubrimientos

La Figura 42 y Figura 43 muestran, a modo de ejemplo, difractogramas representativos de las muestras recubiertas en los equipos industrial y experimental, respectivamente. Se observan los picos principales en las fases TiAlN, junto con algunos picos pertenecientes al sustrato, dado que la profundidad de penetración de los rayos x es mayor al espesor de los recubrimientos. La



estructura cristalina de los recubrimientos resultó ser cúbica, indicando que el contenido de Al es inferior a 0,6. Puede verse, además, que ambos recubrimientos crecieron con una orientación preferencial del plano (111) paralelo a la superficie.

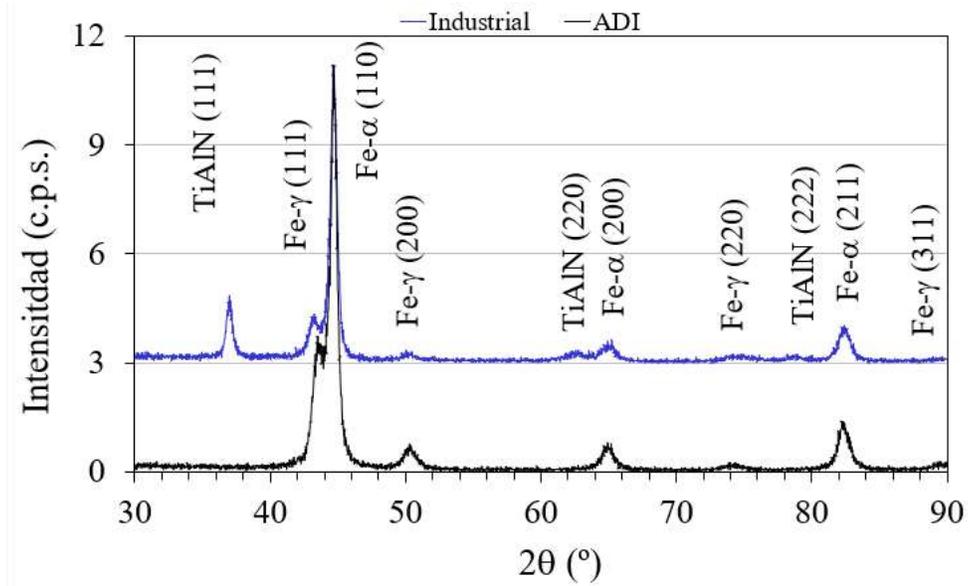


Figura 42. Espectros de DRX de los recubrimientos obtenidos con el reactor de escala industrial vs ADI.

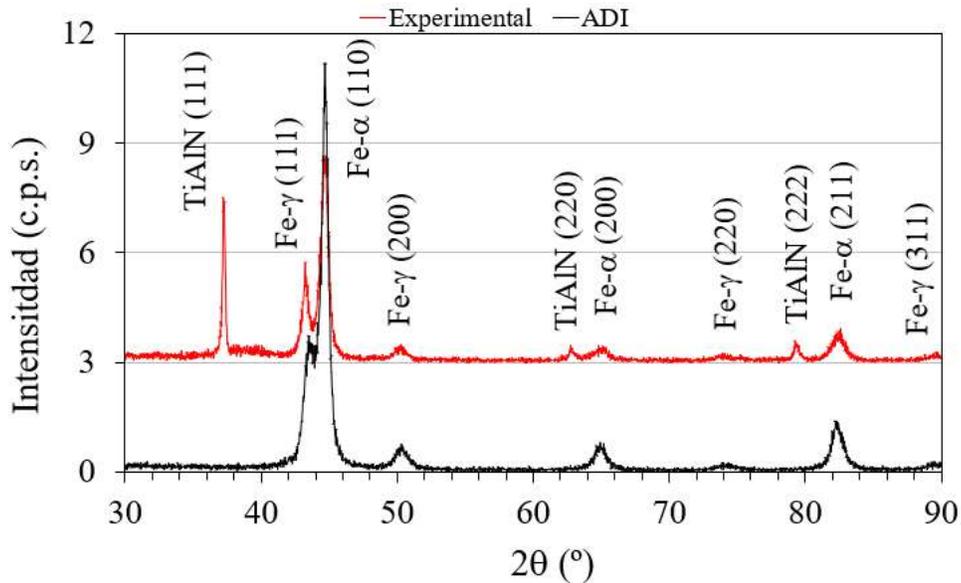


Figura 43. Espectros de DRX de los recubrimientos obtenidos con el reactor de escala experimental vs ADI.



La Tabla 4 muestra las características de los recubrimientos, tales como parámetros de red, contenido de aluminio, espesor, topografía, dureza, módulo elástico, tensiones residuales y adherencia.

Deposición de TiAl/TiAlN			
Parámetro		Equipo industrial	Equipo experimental
Parámetro de red	[Å]	4.203 ± 0.07	4.187 ± 0.04
Coeficiente estequiométrico x	Ti _{1-x} Al _x N	0.41 ± 0.03	0.49 ± 0.02
Espesor	[µm]	1.38 ± 0.10	1.20 ± 0.19
Rugosidad media (Ra)	[µm]	0.25 ± 0.01	0.27 ± 0.01
Asimetría (Rsk)		0.25 ± 0.07	0.60 ± 0.11
Dureza (H)	[GPa]	30.1 ± 0.3	28.2 ± 0.8
Módulo de elasticidad (E)	[GPa]	303 ± 4	386 ± 11
Relación H/E		0.099 ± 0.002	0.073 ± 0.004
Calidad de fuerza de adherencia		HF1	HF3
Carga crítica	[N]	35	20
Tensiones residuales	[MPa]	-5289.4 ± 204.17	-1123.2 ± 173.7

Tabla 4. Características de los recubrimientos obtenidos mediante los equipos industriales y experimentales.

Las diferencias en el parámetro de red (a) pueden relacionarse con cambios en la relación aluminio/titanio en la composición de nitruro. *Henry et al. (2013)* reportaron una disminución de a con el aumento del contenido de aluminio, debido a la sustitución de átomos de Ti por átomos de Al de menor radio. También observaron un aumento de la intensidad del pico de difracción asociado al plano (111) de la estructura cúbica de TiAlN con el aumento del contenido de aluminio, como puede verse si se comparan los diagramas de la Figura 42 y la Figura 43.

Por otro lado, el mayor contenido de aluminio de los recubrimientos experimentales puede asociarse a la condición de deposición utilizada (PBII&D), dado que durante la deposición se produce un efecto de *sputtering* de la película en crecimiento, debido a la polarización del sustrato. La tasa de remoción del Al es mayor a la de Ti de acuerdo a *Ziegler (2004)*. Sin embargo, en el caso de la polarización pulsada, el ciclo de trabajo del pulso fue de 1% del período, por lo tanto, el *sputtering* fue despreciable y el contenido de Al mantuvo la misma proporción que la composición del cátodo. Esto indica que el contenido de Al de los recubrimientos podría controlarse ajustando la condición de polarización.

En cuanto al espesor, se obtuvo un mayor valor para los recubrimientos industriales. Sin embargo, las diferencias no resultaron significativas. La aplicación de los recubrimientos produjo

un aumento de R_a y un cambio en el parámetro de R_{sk} a valores positivos (comparar la Tabla 3 y 4). Estas alteraciones pueden atribuirse a la presencia de macropartículas en la superficie de los recubrimientos, tal como muestra la Figura 44. Los cambios resultaron más pronunciados para los recubrimientos experimentales, debido a un mayor contenido de macropartículas.

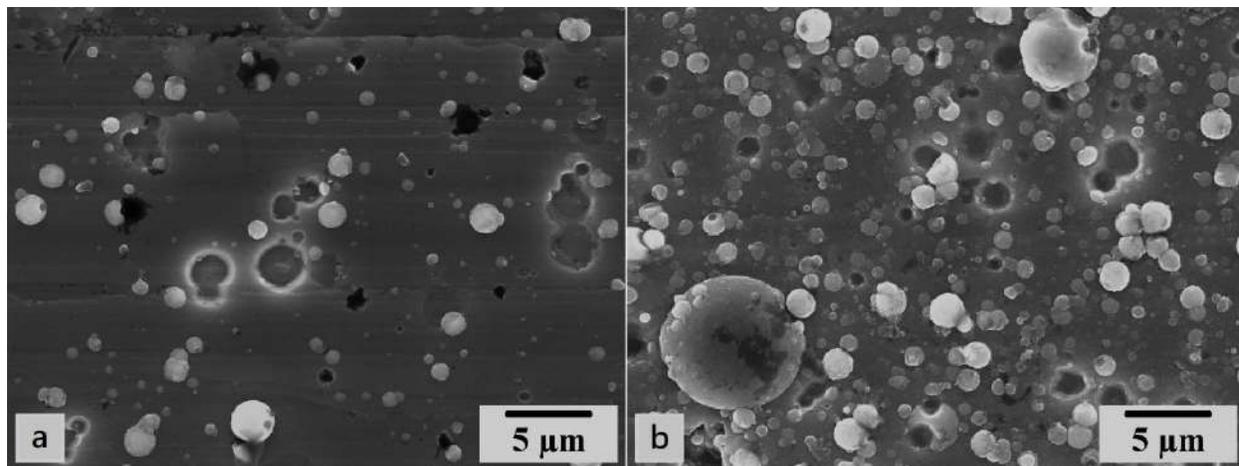


Figura 44. Macropartículas en la superficie de los recubrimientos, a) industrial, b) experimental.

Las tensiones residuales resultaron compresivas en ambos casos. Puede verse, además, que las tensiones de las muestras recubiertas en el reactor de escala industrial supera a las del reactor de escala experimental en casi cinco veces más. Se puede atribuir al hecho de que un bombardeo de iones de alta energía, como en el proceso PBII&D, produce un aumento de la movilidad atómica y promueve procesos de difusión que provocan una aniquilación de defectos y, consecuentemente, una reducción de tensiones residuales (Odén et al. – 1999).

Ambos recubrimientos presentaron durezas del orden de los 30 GPa. Sin embargo, los recubrimientos industriales presentan un valor de módulo elástico de 300 GPa, mientras que los experimentales un módulo mayor, con un valor cercano a los 390 GPa. Esto puede atribuirse nuevamente a la aniquilación de defectos y a la mayor densificación promovida por el proceso PBII&D (Mukherjee et al. – 2005). La mayor relación H/E obtenida para los recubrimientos industriales indica que estos poseen una mayor resistencia a la deformación plástica (Tsui et al. – 1995)

La Figura 45 muestra curvas de carga-desplazamiento representativas resultantes de las pruebas de indentación instrumentada para las muestras sin recubrir y recubiertas. Se puede



observar el comportamiento elastoplástico del sustrato y los recubrimientos y que no presentaron eventos de fractura.

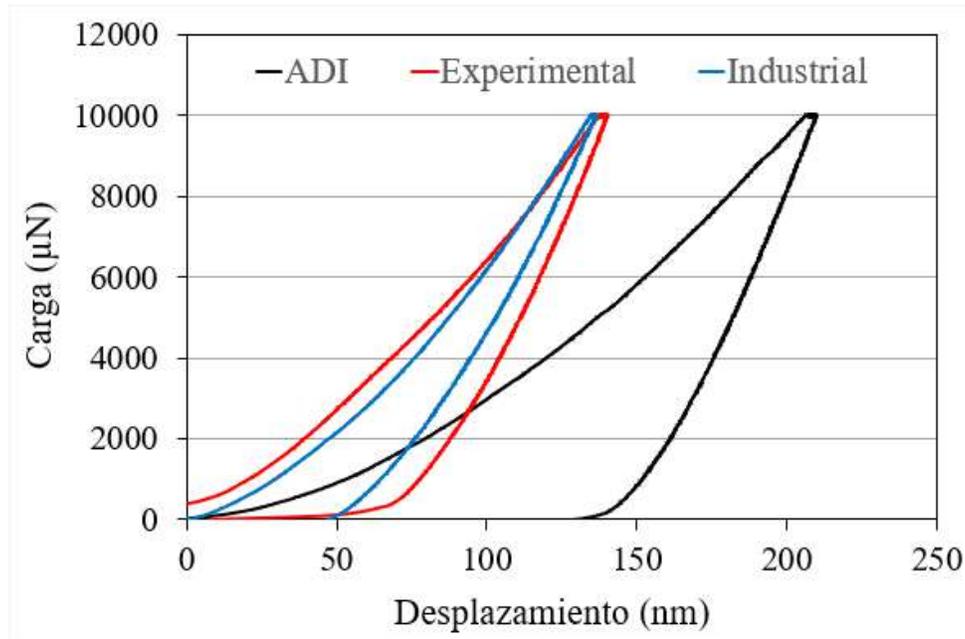


Figura 45. Determinación del módulo elástico del ADI mediante nanoindentación.

En cuanto a la adherencia, los recubrimientos industriales presentaron el mejor comportamiento con un índice HF1 y una carga crítica de 35 N. Este comportamiento se puede atribuir a la mayor relación H/E de los mismos, además de la diferencia significativa en las tensiones residuales a favor de los recubrimientos industriales, dado que favorecen notoriamente la adherencia de la película al sustrato, según *Restrepo E. et al. 2016*. La Figura 46 muestra, a modo de ejemplo, improntas Rockwell-C representativas para ambos recubrimientos.

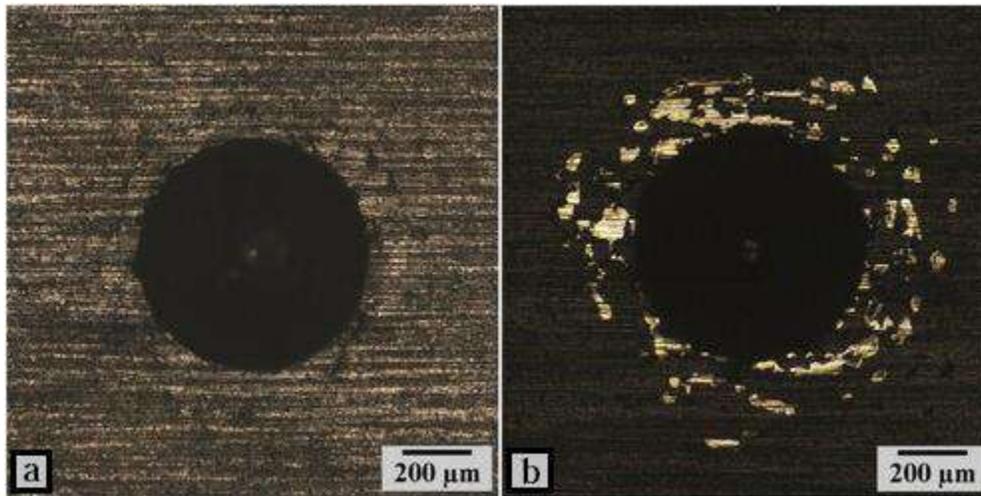


Figura 46. Imágenes de los resultados del ensayo de adherencia Rockwell-C, con a) Recubrimiento obtenido con reactor de escala industrial, b) Recubrimiento obtenido con reactor a escala experimental.

6.2. Ensayos de corrosión

6.2.1. Estabilización del potencial (OCP)

En la Tabla 5 se muestran los valores de potencial para ambos recubrimientos (realizados en el reactor industrial y experimental) y para el ADI sin recubrir.

OCP	Potencial [mV]	Reactor industrial			Reactor experimental			ADI		
		Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]
		-636	8	1,3	-655	9	1,4	-689	4	0,5

Tabla 5. Valores de OCP promediados con su respectivo CV porcentual.

El potencial del material sin recubrir resultó ser el más anódico, mientras que la condición recubierta con el TiAl/TiAlN producido en el reactor industrial tuvo el comportamiento más noble.

6.2.2. Resistencia a la polarización (Rp)

De los ensayos de resistencia a la polarización se obtuvieron tanto la resistencia (medida en microohms) como la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , mediante la expresión (8) utilizando

los valores de las pendientes de Tafel obtenidas por el análisis de los ensayos de polarización en OriginLab. Los resultados se vuelcan en la Tabla 6, dónde se promediaron los valores y se calculó tanto la dispersión de los datos obtenidos como el coeficiente de variación porcentual.

		Reactor industrial			Reactor experimental			ADI		
		Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]
RP	Pendiente [$\mu\Omega$]	0,00687	0,001426	20,8	0,00431	0,001918	44,5	0,00184	0,00054	29,3
	i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	2,78	0,767	27,6	3,68	3,821	103,9	8,59	2,242	26,1

Tabla 6. Valores de R_p y de i_{corr} promediados con su respectivo CV porcentual.

El cálculo de la densidad de corriente de corrosión incluye el valor de resistencia a la polarización como el de las pendientes de Tafel (tal y como se indica en la expresión (8) del Capítulo 3). Esto lleva a que, al reportar la densidad de corriente de corrosión, se acumule error y dispersión de tres medidas, dando lugar a un elevado coeficiente de variación porcentual. En el caso particular de los recubrimientos obtenidos en el reactor experimental, hubo una dispersión elevada en la rama catódica.

En los datos mostrados en la Tabla 6, puede observarse una clara tendencia, en la que la resistencia es mayor para las muestras realizadas en el reactor a escala industrial, siguiendo por las obtenidas por el de escala experimental y, de acuerdo con lo que fue previamente hipotetizado, menor para las muestras de ADI sin recubrimiento.

6.2.3. Modulación de frecuencia electroquímica (EFM)

Los ensayos de modulación de frecuencia electroquímica dieron los valores que se muestran en la Tabla 7.

		Reactor industrial			Reactor experimental			ADI		
		Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]
EFM	β_c	-0,435	0,0701	16,1	-0,340	0,1349	39,6	-0,200	0,0578	28,9
	β_a	0,089	0,0113	12,7	0,070	0,0037	5,3	0,054	0,0048	8,9
	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	16,92	4,023	23,8	23,63	8,311	35,2	38,24	14,295	37,4
	CF (2)	1,92	0,024	1,3	1,91	0,010	0,5	1,92	0,049	2,6
	CF (3)	2,86	0,136	4,8	2,61	0,205	7,8	2,77	0,191	6,9
	Velcorr [mm/año]	0,0555	0,01320	23,8	0,0776	0,02730	35,2	0,1255	0,04688	37,4

Tabla 7. Valores obtenidos de los ensayos de EFM promediados con su respectivo CV porcentual.

Como primera observación, en todos los ensayos realizados, los coeficientes de causalidad se aproximan al valor referencial, arrojando un error porcentual inferior al 10%, garantizando la validez del procedimiento. Además, nuevamente se identifica la misma tendencia mencionada anteriormente, dónde las velocidades de corrosión son mayores para el ADI y menores para las muestras recubiertas, en las que las obtenidas en el reactor industrial presentan un mejor comportamiento ante las del experimental.

Una aclaración con respecto a la densidad de corriente de corrosión es que la técnica de EFM realiza una sobreestimación en este parámetro cuando se trata de una corrosión de característica localizada, por lo que, en este caso, no es un parámetro fiable.

6.2.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La Figura 47 muestra, a modo de ejemplo, el ajuste de la simulación del circuito equivalente de Randles (Figura 38 - a) en superposición con los puntos obtenidos del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica para una muestra de ADI sin recubrir.

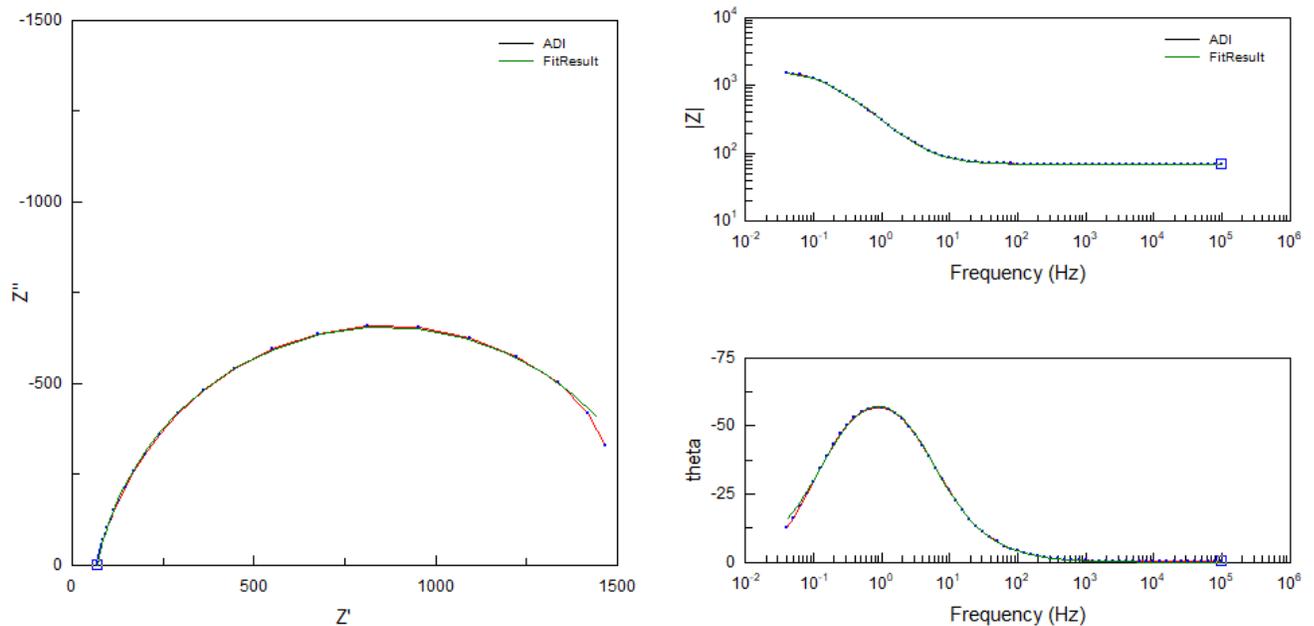


Figura 47. Simulación del circuito equivalente de Randles simple en superposición con los valores obtenidos del ensayo de EIS para una muestra de ADI (ZView2).

Por otro lado, la Figura 48 muestra, a modo de ejemplo, el ajuste de la simulación del circuito equivalente para una muestra recubierta (Figura 38 - b) en superposición con los puntos obtenidos del ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica.

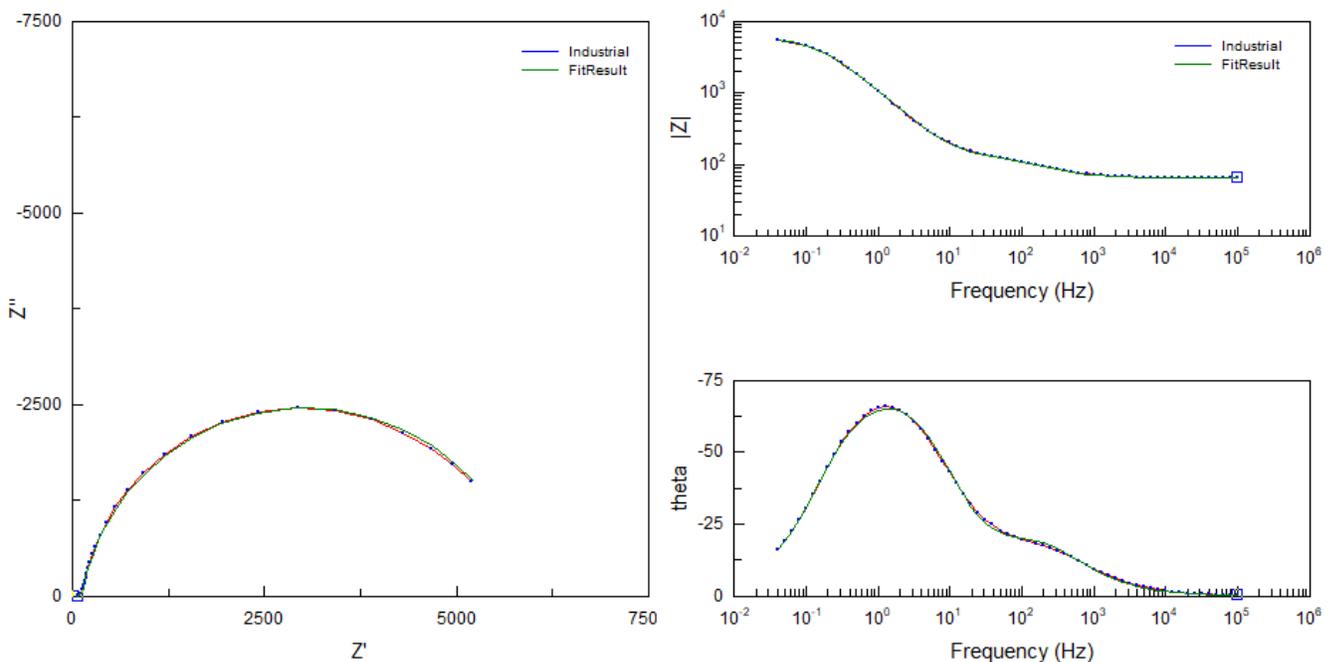


Figura 48. Simulación del circuito equivalente de capa porosa en superposición con los valores obtenidos del ensayo de EIS para una muestra de industrial (ZView2).

Del mismo modo se realizó con los ensayos de los recubrimientos del reactor experimental. Como puede observarse, tanto en la Figura 47 como en la Figura 48, las curvas simuladas se ajustan correctamente a los valores obtenidos en los ensayos. Esto es un indicio de que el recubrimiento actúa como una barrera, localizando el ataque en discontinuidades.

En la Figura 49, se esquematizan a modo de ejemplo, las curvas representativas en una misma gráfica, a modo de visualizar y comparar las tendencias para cada condición ensayada.

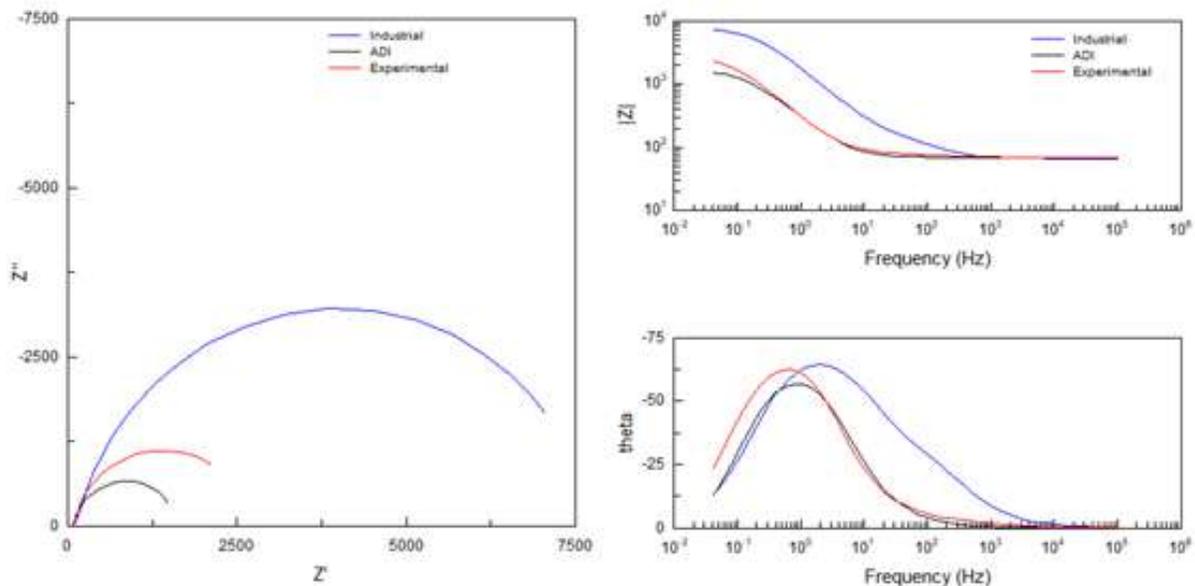


Figura 49. Curvas representativas de ensayos de EIS en ZView2.

En términos generales, puede observarse que los valores de impedancias que presentaron las probetas del equipo industrial son significativamente mayores a las del ADI. Así mismo, las probetas del equipo experimental superaron la impedancia del sustrato, pero en menor medida que las del equipo industrial. Este comportamiento es consistente con lo observado en los ensayos de R_p y las curvas de polarización.

La Tabla 8 muestra los valores obtenidos al simular los circuitos equivalentes de impedancia para los distintos sistemas, donde se cuantifica lo observado en la imagen. Se observa que la resistencia de transferencia de carga es mayor en las probetas recubiertas en el reactor industrial seguidas por las del experimental y, por último, las de ADI sin recubrir. Esto era lo esperado, según los ensayos previamente realizados. La misma tendencia se presenta para R_2 (resistencia del electrolito dentro del poro del recubrimiento) para las muestras recubiertas.



		Reactor industrial			Reactor experimental			ADI		
		Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]
EIS	R1 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	67	2	2,4	66	4	5,7	70	4	6,1
	R2 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	192	120	62,4	44	17	37,6	-	-	-
	R3 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	7382	1943	26,3	4937	2143	43,4	2079	742	35,7
	CPE1-T	0,0000853	0,00003376	39,6	0,000391	0,0000252	6,5	0,000549	0,0001664	30,3
	CPE1-P	0,7962	0,04658	5,8	0,8516	0,02876	3,4	0,8704	0,01047	1,2
	CPE2-T	0,000121	0,0000589	48,7	0,000346	0,0001397	40,3	-	-	-
	CPE2-P	0,8903	0,05132	5,8	0,9006	0,04869	5,4	-	-	-

Tabla 8. Valores obtenidos de los ensayos de EIS promediados con su respectivo CV porcentual.

La dispersión de los valores obtenidos de los ensayos es elevada debido a la aleatoriedad del proceso corrosivo, así como la complejidad del sistema en estudio. Sumado a esto, los modelos incluyen el análisis de siete variables en simultáneo, que deben optimizarse para poder ajustar con los circuitos equivalentes utilizados.

6.2.5. Curvas de polarización (CP)

La Figura 50 muestra a modo de ejemplo las curvas de polarización que se obtuvieron para cada una de las condiciones.

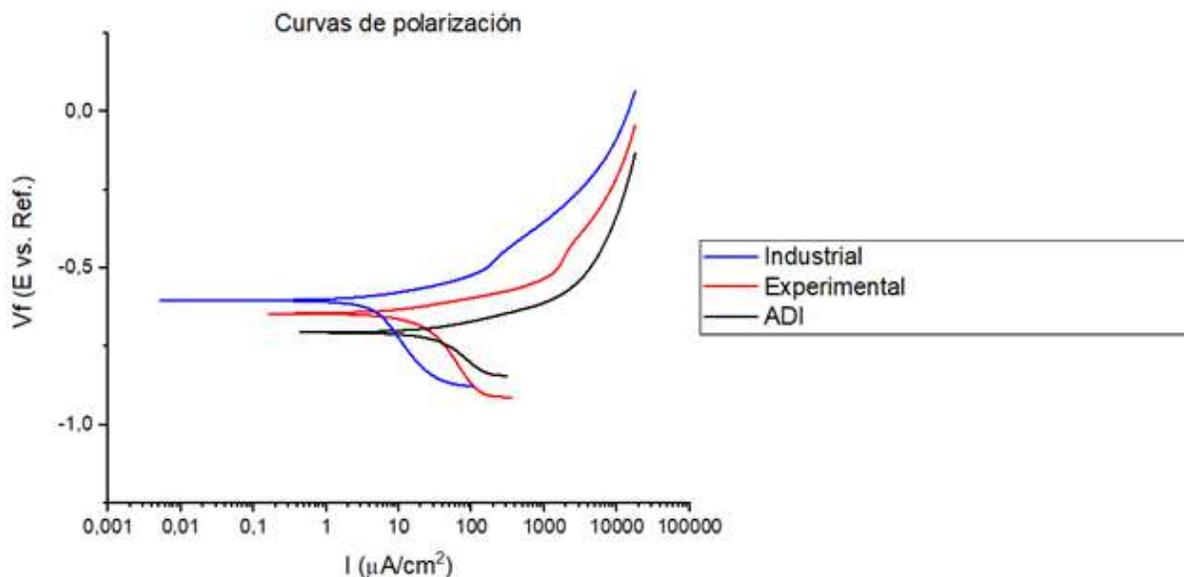


Figura 50. Representación gráfica (representativa) de las curvas de polarización obtenidas de los ensayos.



Las curvas de polarización fueron el último ensayo (dado que se trata de un ensayo destructivo). En base a lo observado se puede afirmar que el mejor comportamiento se observa para las probetas recubiertas en el reactor industrial, dado que el potencial de corrosión tiene un valor más noble, y a su vez, los valores de densidad de corriente resultan menores para todos los potenciales de ensayos. El recubrimiento del reactor experimental mejoró la resistencia a la corrosión del material base, pero no alcanzó a la del industrial.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros más relevantes tanto para los cálculos realizados mediante extrapolación lineal, como los obtenidos al utilizar el software comercial del potencióstato.

		Reactor industrial			Reactor experimental			ADI		
		Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]	Promedio	Dispersión	CV [%]
CP (Origin)	β_c	-0,262	0,0534	20,3	-0,379	0,2125	56,0	-0,180	0,0265	14,7
	β_a	0,050	0,0036	7,2	0,047	0,0032	6,9	0,043	0,0069	16,0
	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	4,69	4,026	85,9	6,31	7,442	118,0	19,26	6,376	33,1
	E_{corr} [V]	-0,6164	0,01996	3,2	-0,6470	0,02275	3,5	-0,6900	0,00850	1,2
CP (GAMRY)	β_c	-0,207	0,0457	22,1	-0,181	0,0478	26,4	-0,157	0,0548	34,9
	β_a	0,051	0,0064	12,4	0,054	0,0035	6,6	0,060	0,0212	35,1
	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	3,94	2,857	72,6	5,23	4,821	92,2	22,11	12,794	57,9
	E_{corr} [mV]	-626,3	16,28	2,6	-654,7	16,74	2,6	-701,0	10,58	1,5
	Velcorr [mm/año]	0,0129	0,00938	72,5	0,0172	0,01584	92,2	0,0726	0,04200	57,9

Tabla 9. Valores obtenidos de los ensayos de CP en ambos softwares, promediados con sus respectivos errores porcentuales.

En estos ensayos, no fue posible comparar los valores numéricos obtenidos debido a la falta de datos en *papers* o trabajos de escala similar. Sin embargo, la tendencia que presentan las curvas de polarización es coincidente con lo reportado por *Cheng-Hsung H. et al. (2006)*. Por otro lado, la elevada dispersión que se obtiene se debe a la elevada complejidad del sistema bajo estudio y a la aleatoriedad del proceso corrosivo. Si bien el medio es una variable de agua de mar simulada, tener una superficie de ADI con microestructura ausferrítica, sumada a los nódulos de grafito, la alta energía causada por el proceso de rectificado y la deposición del recubrimiento hace que se haga difícil obtener una tasa de repetitividad en los ensayos. En adición a esto, la determinación de la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión por el método gráfico depende significativamente del usuario, dado que, al trabajar en escala semilogarítmica,

el desplazamiento sobre el semieje de abscisas presenta una alta variabilidad, por lo que se decidió comprobar los parámetros con los obtenidos mediante el software comercial de Gamry y poder cotejarlos. Por otro lado, si bien las muestras fueron tratadas cuidadosamente previo a ser ensayadas, la presencia de inclusiones o pequeñas partículas puede alterar los resultados. Sin embargo, la tendencia general observada para todos los ensayos realizados es la ejemplificada en la Figura 50 y, a su vez, consistente con lo observado en las mediciones de Rp.

6.3. Metalografías

Para visualizar el tipo de corrosión que predomina en los materiales, se realizaron metalografías a todas las muestras y se seleccionaron las más representativas del mecanismo encontrado. La Figura 51 muestra la superficie de ADI sin recubrir antes de ser ensayada. Se visualiza el rayado superficial, producto del proceso de rectificado. Debido a la deformación producida en la superficie, no es posible visibilizar los nódulos de grafito, dado que quedan ocultos por la matriz metálica deformada, según se observa en lo reportado por *Rosales C. (2014)*.

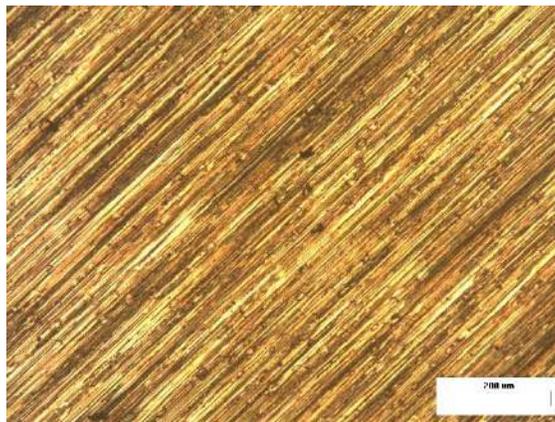


Figura 51. Superficie del ADI rectificado, sin ensayar, x5 aumentos.

Para identificar el tipo de corrosión, se decidió exponer una probeta del sustrato al medio de simulación de agua de mar (NaCl al 3,5%) por un lapso de tres días, sin realizar los ensayos electroquímicos, con el objetivo de observar los daños en la superficie. Las observaciones que se pudieron apreciar se muestran en la Figura 52.

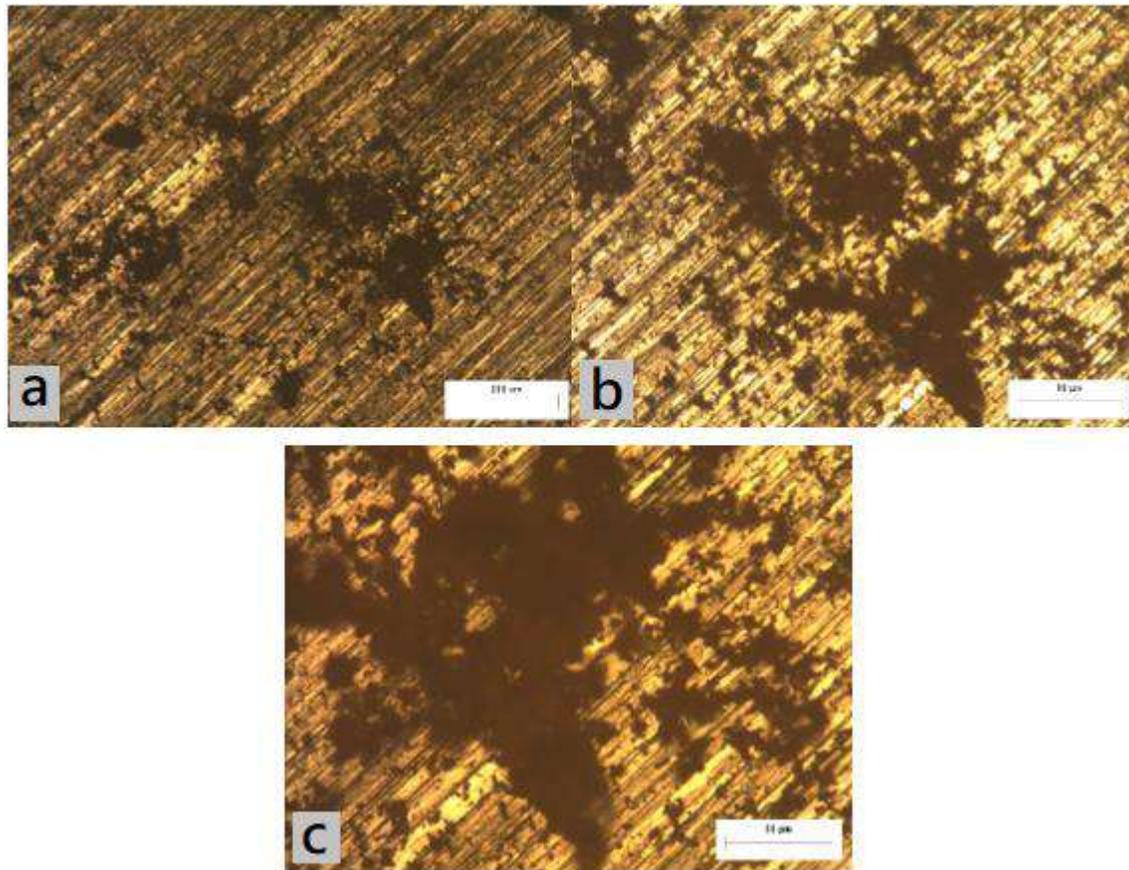


Figura 52. ADI: Vista microscópica de un mismo pit, expuesto por tres días al medio NaC al 3,5%, a) x5 aumentos, b) x10 aumentos, c) x20 aumentos.

Puede apreciarse la presencia de pits. Dado esto, se logran distinguir zonas ampliamente más afectadas que otras, característica de un mecanismo de corrosión localizada. Es sabido que en este tipo de materiales y en contacto con solución simulada de agua de mar, la corrosión se localiza en las regiones aledañas a los nódulos de grafito (Sosa A. D. et al. – 2008).

Por otro lado, al someter a los ensayos de corrosión al ADI (específicamente al de polarización), la totalidad de la superficie se vio afectada (Figura 53), haciendo dificultosa la apreciación del mecanismo actuante. Para lograr comparar la superficie ensayada con la superficie sin ensayar, se capturaron imágenes del borde de la sección dañada, con distintos aumentos, tal y como muestra la Figura 54.



Figura 53. Superficie del ADI luego del ensayo de polarización.

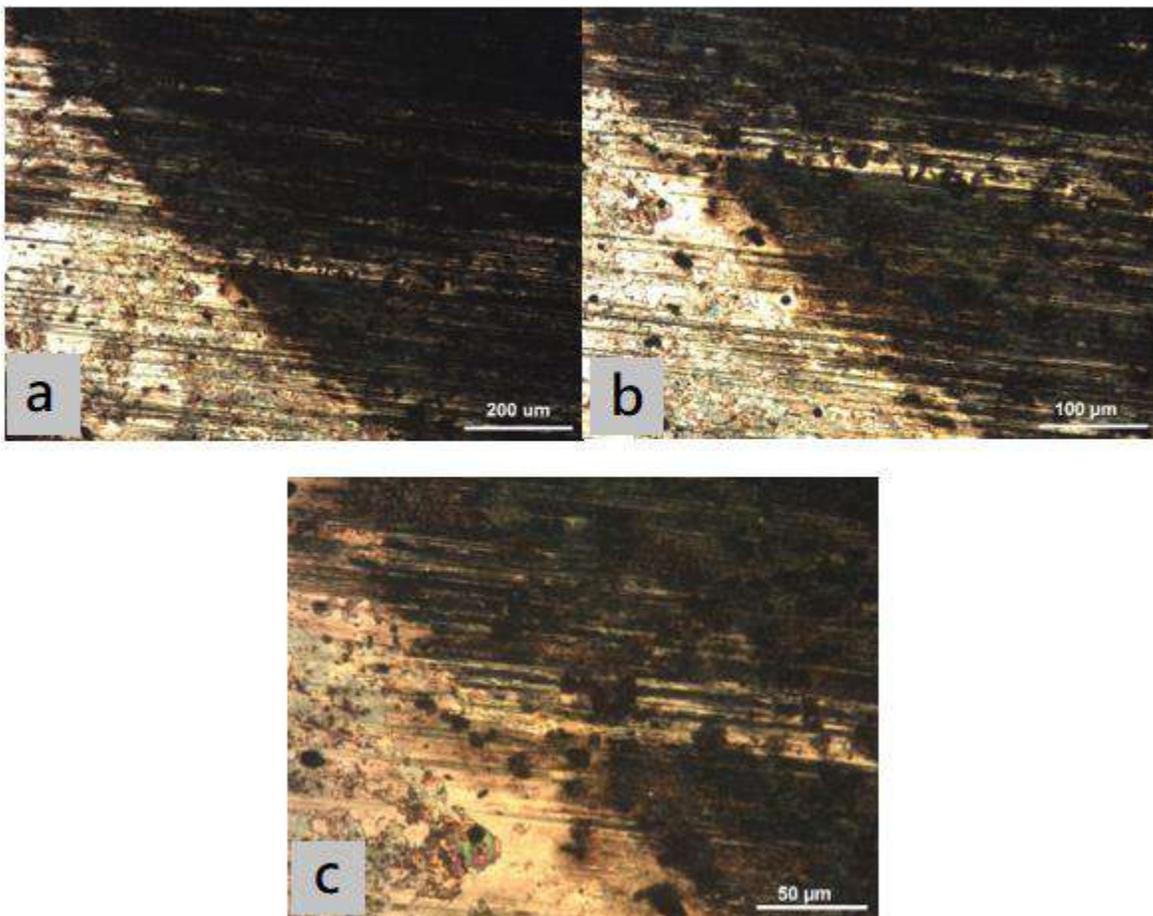


Figura 54. Vista microscópica del borde circunferencial del ensayo: ADI, a) x5 aumentos, b) x10 aumentos, c) x20 aumentos.

La elevada deformación plástica generada por el proceso de rectificado en la superficie del ADI, genera que el mecanismo de corrosión actúe en la totalidad de la misma, dado por la energía acumulada que presenta la superficie. Se puede atribuir al fenómeno de efecto mecano-químico o mecano-electroquímico, tal y como postulan *Gutman E. M. et al. (2002)* y *Xie J. et al. (2003)*.

Al aplicar los recubrimientos al sustrato, la superficie que se observa es la que muestra la Figura 55, para una probeta del reactor industrial. Debido al pequeño espesor del recubrimiento, es posible distinguir el patrón de rayado producto del rectificado.

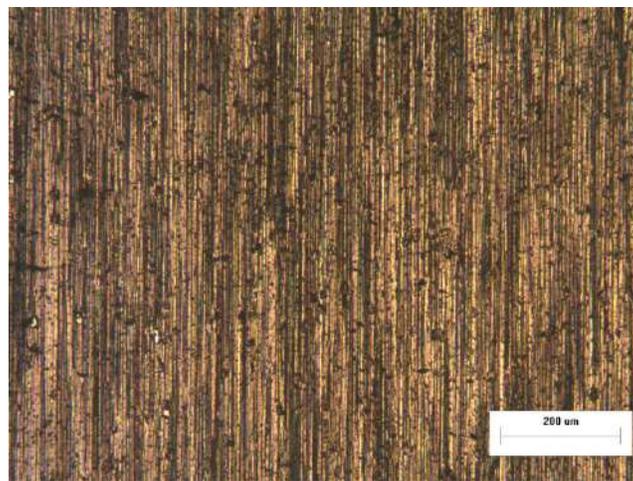


Figura 55. Superficie del recubrimiento libre, sin ensayar: Industrial, x5 aumentos.

Tras realizar los respectivos ensayos de corrosión, a diferencia del ADI, las superficies se vieron afectadas de manera irregular. La Figura 56 muestra, macroscópicamente, las diferencias observadas en las probetas industriales y en las experimentales. Sin embargo, al observar la superficie mediante microscopía óptica, se pudo observar que el ataque se localiza efectivamente en forma de pits. En la Figura 57 se puede observar como ejemplo, un pit en un recubrimiento producido en el reactor industrial. La morfología del mismo está asociada a la localización del ataque sobre nódulos de grafito y su desprendimiento sucesivo, tal como reporta *Belloq R. (2019)*.

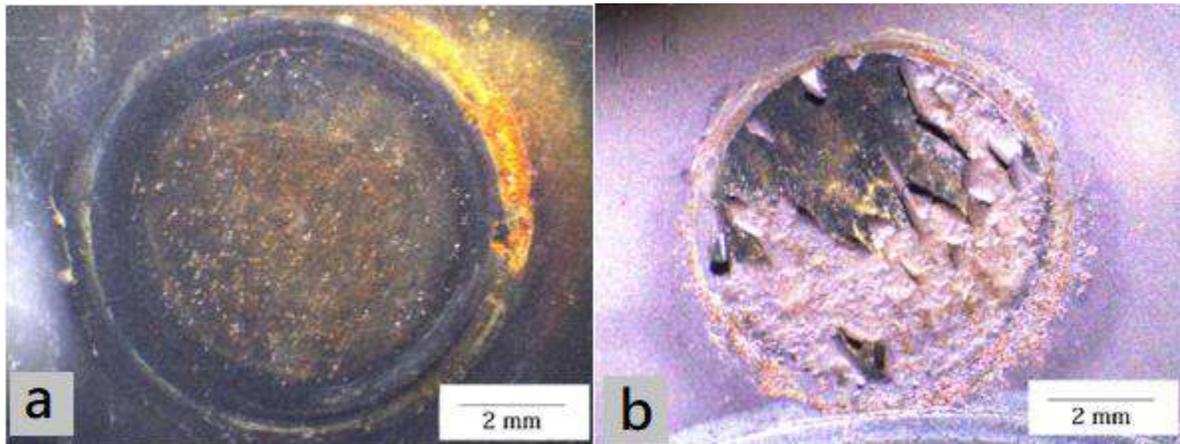


Figura 56. Lupa: vista macroscópica de los ensayos de polarización: a) industrial, b) experimental.

Puede observarse como producto del daño corrosivo que el recubrimiento experimental una delaminación casi completa (Figura 56 b). Esto está atribuido a la localización del ataque en los nódulos, su desprendimiento y a la pobre adherencia de los mismos (HF3, según se mencionó anteriormente). En el caso de los recubrimientos industriales, y pese a tener un ataque localizado, la película no ha sido desprendida luego del ensayo de polarización, pudiendo encontrar nuevamente una correlación entre esto y su buena adherencia con el sustrato (HF1), sumado a que las tensiones residuales que presentan favorecen notoriamente la adherencia de los recubrimientos al sustrato, según *Restrepo E. et al. 2016*.

Para profundizar esta hipótesis, se capturaron imágenes microscópicas a distintos aumentos, tal y como muestran la Figura 57 y Figura 58.

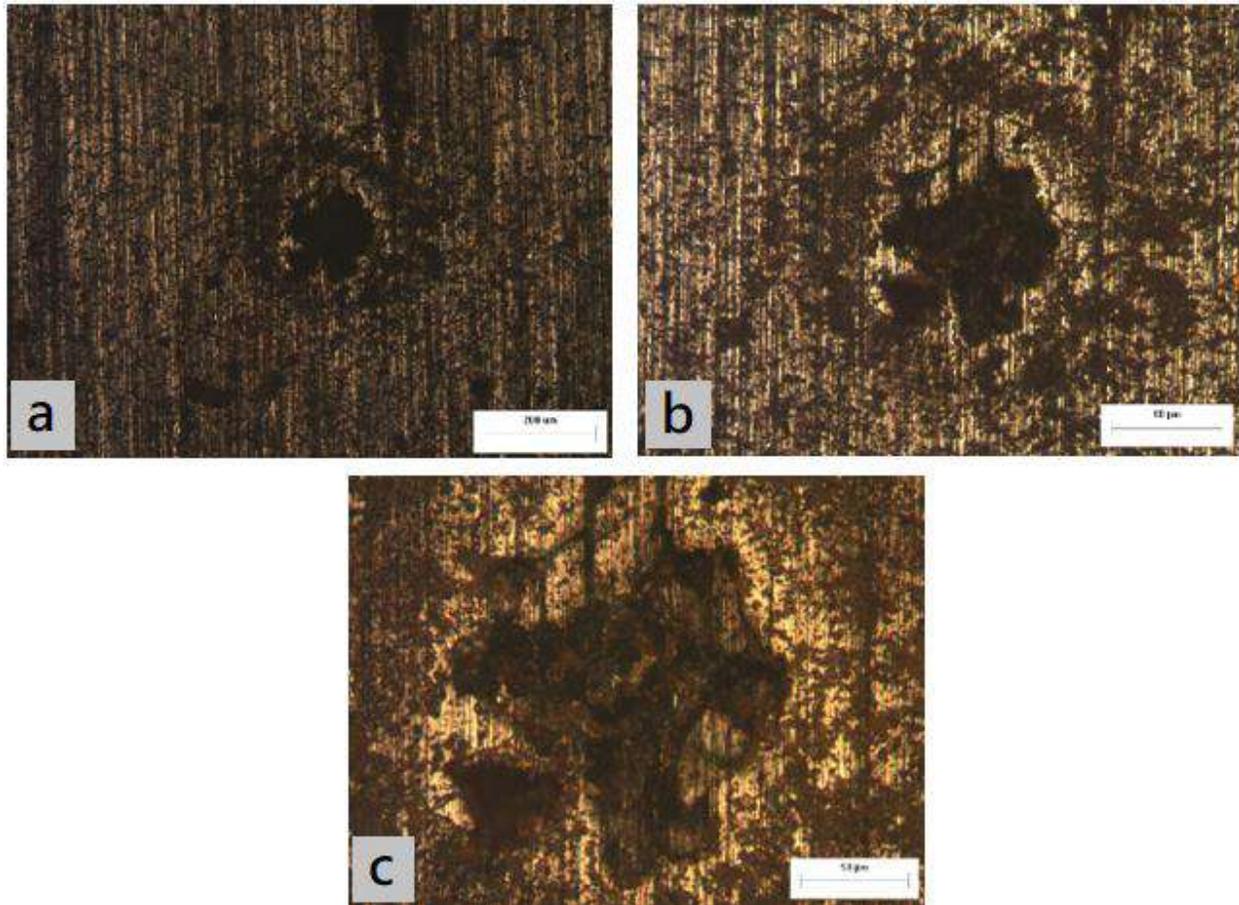


Figura 57. Vista microscópica de un mismo pit: Industrial: a) x5 aumentos, b) x10 aumentos, c) x20 aumentos.

Para el caso de las probetas industriales, se observaron pequeños pits en toda la superficie ensayada.

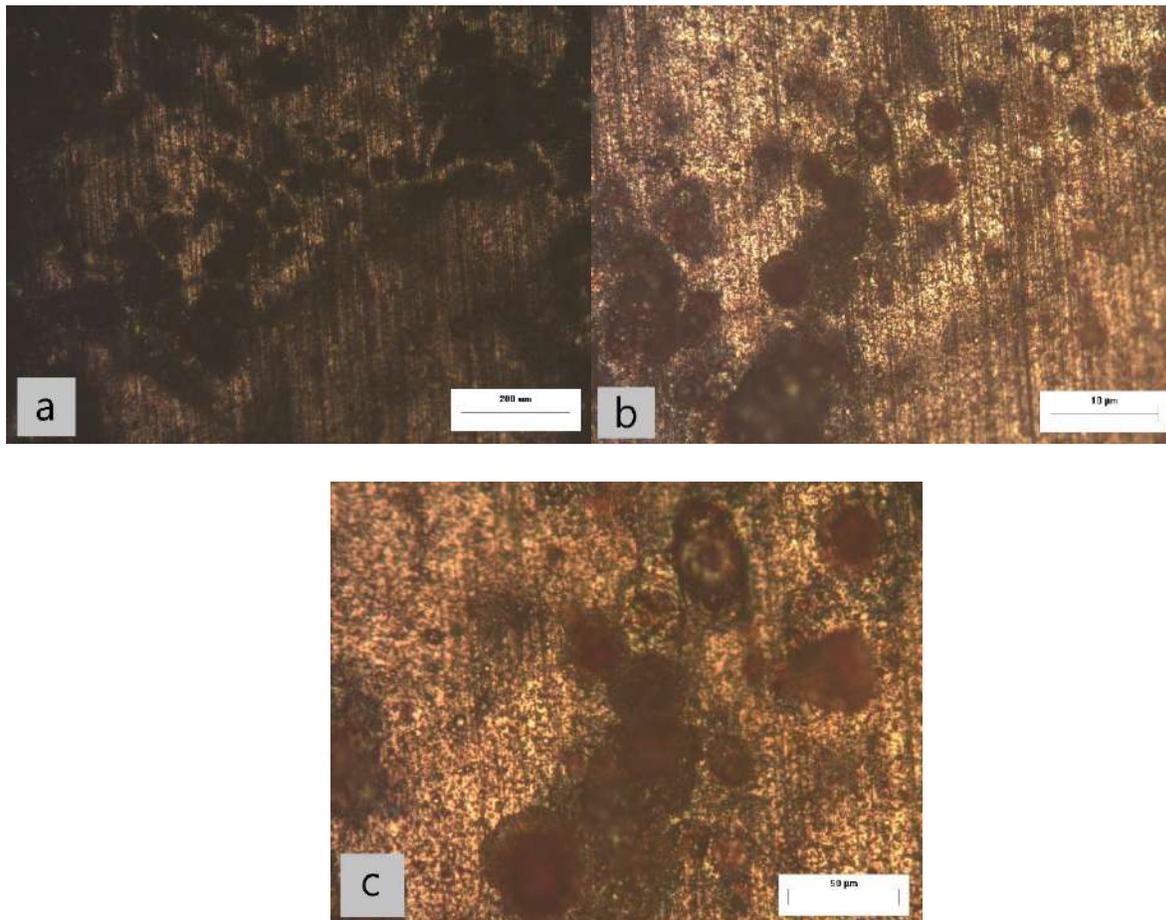


Figura 58. Vista microscópica de un mismo pit: Experimental, a) x5 aumentos, b) x10 aumentos, c) x20 aumentos.

A diferencia de las probetas industriales, los pits que se generaron en las probetas experimentales (Figura 58) son de mayor tamaño y se observaron en mayor cantidad, lo cual se relaciona con lo observado en la Figura 56, donde la superficie de estas probetas presentó daños más significativos que las probetas industriales.

En términos generales, las imágenes microscópicas permiten afirmar que el mecanismo de corrosión resulta ser localizado para las muestras recubiertas, donde las zonas más oscuras son aquellas afectadas, con mayor remoción de material, en relación con las más claras, producto del mecanismo de corrosión. Esto es consistente con el ajuste realizado sobre los datos de EIS que, para las probetas recubiertas, el circuito equivalente utilizado es el correspondiente a una película porosa. Una posibilidad es que el ataque se origine en defectos o discontinuidades del recubrimiento (propias del tipo de procesamiento y espesores con los que se están trabajando),

y luego propague en las zonas más débiles del material, siendo estas las regiones entre los nódulos de grafito y la matriz metálica.

Otro indicio del mecanismo de corrosión localizada es el que se visualiza por la diferencia de foco que se observa en el microscopio, determinando una diferencia entre las distancias de ambas zonas (pit y matriz).

Con el objetivo de aumentar la evidencia sobre el mecanismo de corrosión actuante en el material, se decidió seleccionar algunas superficies de las probetas sometidas a los ensayos electroquímicos y analizar la sección transversal. Para esto, se utilizó la sierra Buehler ISOMET perteneciente al INTEMA, con una velocidad de giro de 4 vueltas por segundo, a modo de evitar el desprendimiento del recubrimiento. Se fragmentó una porción de probeta proveniente del reactor industrial y otra del experimental (a modo comparativo). Posteriormente se le realizó una inclusión con baquelita y se las pulió a espejo, partiendo con lijas de granulometría 80 hasta 1000, para finalmente observarlas en el microscopio, previo a un paso por pulido en paño embebido en alúmina.

La Figura 59 muestra la sección transversal (profundidad) de un pit generado por los ensayos de polarización en una muestra recubierta en el equipo industrial.

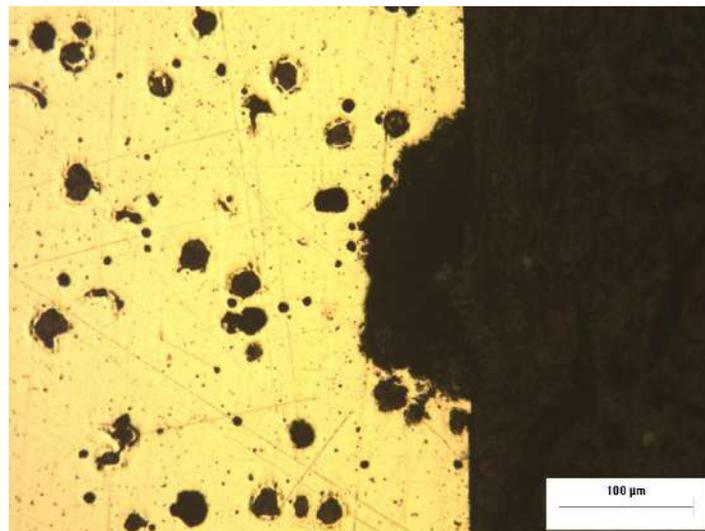


Figura 59. Sección transversal de la probeta industrial. Identificación de un pit (x20 aumentos).

Puede observarse que el mecanismo de corrosión tiene cierto alcance sobre el sustrato, por lo que a medida que se aumenta la distancia desde la superficie al sustrato, puede visualizarse la

matriz del ADI que no se vio afectada por los ensayos electroquímicos. Por otro lado, la micrografía puede llegar a dar indicios de que el avance del pit se da a expensas de la remoción de los nódulos de grafito presentes en la matriz ausferrítica, lo que lleva a pensar que el proceso corrosivo involucra la interfase grafito-metal, y a medida que el proceso corrosivo se desarrolla, la interfaz comienza a disolverse hasta producir la descohesión entre nódulo y matriz (Sosa A. D. 2010). Esto es debido a que las zonas circundantes a los nódulos de grafito son zonas de alta energía, por lo que son sitios preferenciales para corroerse, dado que la presencia de estos nódulos genera sitios propicios para la generación de pares galvánicos, según Arenas M. et al. 2014.

Al incrementar el aumento en el microscopio, puede observarse la presencia del recubrimiento (Figura 60), así como también verificar el espesor medido, junto con la presencia de pits que penetran la película y son evidencia de la degradación del material.



Figura 60. Sección transversal de probeta Industrial. Identificación del recubrimiento y pit (x100 aumentos).

Puede observarse en la Figura 60 que, además de lo indicado anteriormente, el avance del pit se da en las zonas en las que el recubrimiento se desprendió del sustrato o que el recubrimiento presentaba algún defecto superficial, dado que no se encuentran daños por debajo de la película.

Esto es un claro ejemplo del mecanismo de corrosión localizada, donde el avance de la corrosión se da en el material donde su resistencia es menor y su densidad de corriente de corrosión es mayor.

Por consiguiente, siguiendo el mismo lineamiento que con las probetas industriales, la Figura 61 muestra la sección transversal (profundidad) de la zona ensayada luego de los ensayos de polarización.

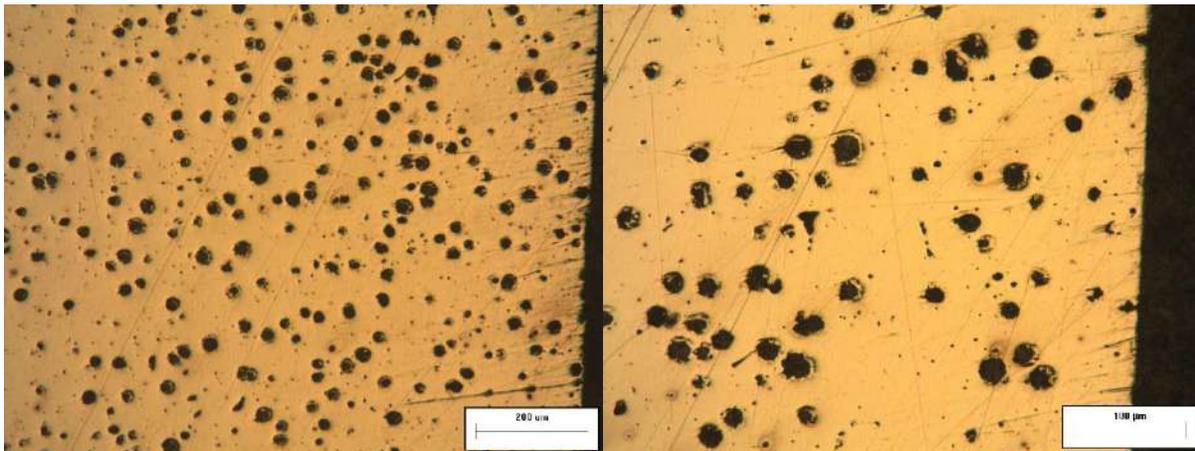


Figura 61. Sección transversal de probeta experimental. No se aprecian pits (x 5 aumentos y x10 aumentos).

A diferencia de la sección observada en la probeta industrial, en este caso no se logró observar la presencia del recubrimiento en la zona ensayada. Esto puede atribuirse a que, debido a que la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento es una zona de alta energía, es considerada un sitio preferencial para el avance del proceso corrosivo, además de las zonas aledañas a los nódulos de grafito. Sumado a esto, la pobre adherencia del recubrimiento favoreció su desprendimiento. Sin embargo, y no menos importante, la zona alejada de la superficie mantuvo la integridad estructural, producto de no haber sido afectada por los ensayos electroquímicos, al igual que en los casos anteriores.

Por otro lado, en la Figura 62 se pudo observar (con mayor aumento) una pequeña porción de la capa del recubrimiento depositado por el reactor experimental en la zona aledaña a los ensayos.

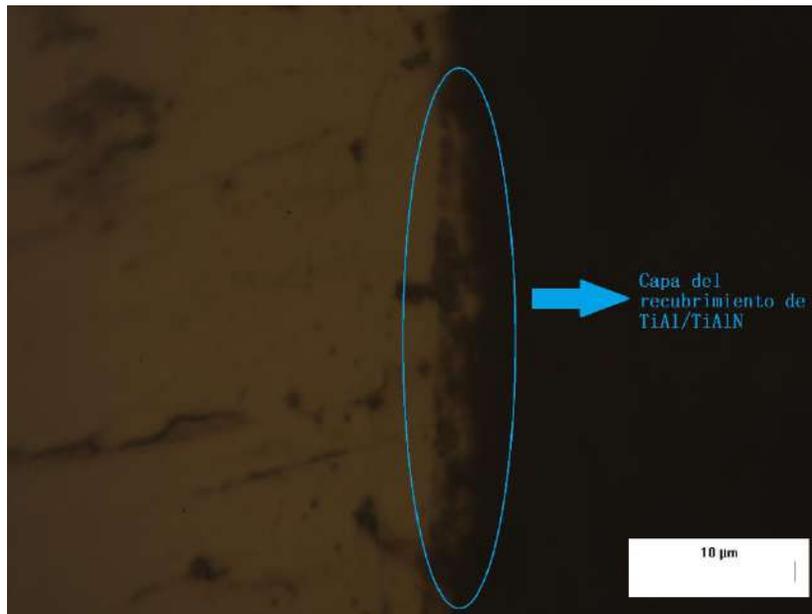


Figura 62. Sección transversal (experimental). Identificación del recubrimiento (x100 aumentos).

A diferencia de las probetas recubiertas por el reactor industrial, la película depositada por el reactor experimental presenta una pronunciada irregularidad o discontinuidad. Esto se le atribuye a su deficiente adherencia. Por otro lado, se puede observar también, que no se visualizan pits por debajo de la capa de TiAl/TiAlN.

6.4. Discusiones generales

A modo de facilitar la interpretación de los resultados obtenidos, se describen a continuación algunas discusiones generales, previo a las conclusiones:

- En primer lugar, los métodos de aplicación de los recubrimientos y los parámetros utilizados en cada caso lograron depositar capas de TiAl/TiAlN de diferentes características. En cuanto a sus propiedades superficiales, los recubrimientos depositados por el reactor de escala industrial lograron valores de espesor, dureza, carga crítica de adherencia y tensiones residuales mayores que los depositados por el reactor de escala experimental. De lo contrario, la rugosidad superficial, el contenido de Al y el módulo elástico fueron mayores para los recubrimientos de escala experimental.



- La pobre adherencia obtenida por los recubrimientos experimentales frente a los industriales pudo haber sido una de las variables más influyentes en el comportamiento a la corrosión. Sin embargo, logró superar la resistencia a la corrosión del sustrato. Teniendo en cuenta que el objetivo principal de la aplicación de este tipo de recubrimientos es mejorar las propiedades tribológicas del material tratado, aun así, se lograron obtener mejoras en la resistencia a la corrosión respecto a la del ADI sin recubrir.

7. Conclusiones

A lo largo de este proyecto, se analizaron las propiedades superficiales y se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos cerámicos bicapa de TiAl/TiAlN sobre ADI, mediante dos técnicas de deposición distintas de PVD y a diferente escala (industrial y experimental). Así mismo, se los comparó entre sí y, además, se lo comparó con el material base sin recubrir, a modo de lograr visualizar el impacto que tienen los recubrimientos frente al ADI sin recubrir. Finalizadas las caracterizaciones y ensayos, y luego de sus análisis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ No se apreciaron diferencias en la microestructura de los sustratos antes y después de la aplicación de los recubrimientos, por lo que el uso de técnicas de PVD para el tratamiento superficial de ADI puede ser implementado a escala industrial.
- ✓ Según los diagramas de DRX, tanto los recubrimientos de TiAl/TiAlN depositados mediante CAD (escala industrial) como mediante PBII&D (escala experimental), presentaron una estructura cúbica y crecieron con una orientación preferencial en el plano (111) paralelo a la superficie.
- ✓ El contenido de Al (coeficiente estequiométrico 'x') de los recubrimientos experimentales resultó mayor al de los recubrimientos industriales, debido a la condición de deposición utilizada. Un mayor contenido de Al se tradujo en un menor parámetro de red.
- ✓ La aplicación de los recubrimientos produjo un aumento en Ra y un cambio en el parámetro Rsk a valores positivos, debido a la presencia de macropartículas en la superficie de los recubrimientos. Los cambios resultaron más pronunciados para los recubrimientos experimentales.
- ✓ Los recubrimientos experimentales presentaron menores tensiones residuales y mayor módulo elástico debido al bombardeo iónico que promueve el proceso PBII&D.
- ✓ La adherencia de los recubrimientos depositados por el reactor de escala industrial resultó ser mayor a la de los depositados en el reactor de escala experimental debido a la mayor relación H/E de los primeros.
- ✓ En la totalidad de los ensayos de corrosión realizados, se pudo observar la ventaja de aplicación de un recubrimiento cerámico, dado que presentan una mayor resistencia frente al ADI sin recubrir.



- ✓ También, en la totalidad de los ensayos de corrosión realizados, se pudo observar una mayor resistencia de los recubrimientos depositados por el reactor a escala industrial frente a los depositados por el reactor de escala experimental. Esto puede deberse a una mejor adherencia del recubrimiento, mayores tensiones residuales y un mejor control de las variables de deposición.
- ✓ El mecanismo de corrosión que se identificó en las muestras recubiertas es del tipo localizado, generando pits en zonas preferenciales de la superficie. Este mecanismo se observó en el capítulo 6.3 correspondiente a las metalografías, donde los sitios preferenciales para corroerse fueron a expensas de la presencia de los nódulos de grafito, dado que presenta zonas de mayor energía.
- ✓ En función a las dificultades presentes a la hora de realizar los ensayos, se pudo extraer la información necesaria para poder diseñar una nueva celda. Se identificaron las desventajas de la celda utilizada y se potenciaron los objetivos al momento de realizar ensayos electroquímicos para realizar el diseño.

8. Trabajo futuro

Luego de la resolución de los ensayos electroquímicos y el análisis de los resultados obtenidos, se observó que, para una mejor conclusión frente a los mecanismos presentes de corrosión, sería beneficioso ampliar el espacio muestral, aumentando el número de ensayos y las variables de procesamiento utilizadas.

Al realizar los ensayos de corrosión, se podría probar con distintos valores de densidad de corriente máxima para poder visualizar la superficie con distintos grados de daño.

Se podrían utilizar, además, otras terminaciones superficiales para los sustratos de ADI comúnmente empleadas en la industria (como pulido, fresado, torneado, entre otras) para determinar su influencia, tanto en la adherencia de los recubrimientos, como en el comportamiento al desgaste y/o a la corrosión.

Por otro lado, dada la escasez de estudios que competen a recubrimientos tanto monocapa, como bicapa depositados sobre ADI, se propone ampliar la variedad de materiales a depositar y los métodos de aplicación, a modo de comparar su resistencia a la corrosión.

Finalmente, se propone llevar a cabo la verificación de los croquis de la celda electroquímica y su posterior fabricación, que se presenta en el Anexo (capítulo 10) del presente proyecto, y utilizarla para futuros ensayos. De esta manera, se podrá verificar su eficacia y, en caso de ser necesario, proponer nuevas modificaciones que maximicen la eficiencia de la misma.

9. FUENTES

- **Arenas, María Ángeles; Niklas, Andrea; Conde, Ana; Méndez, Susana; Sertucha, Jon; de Damborenea, Juan José (2014):** “Comportamiento frente a la corrosión de fundiciones con grafito laminar y esferoidal parcialmente modificadas con silicio de NaCl 0,03 M”, Revista Metal, 2014, 50 (4).
- **ASM Handbook Vol 15 (2008):** "ASM Metals Handbook Volume 15, Casting", 2008, ASM International, pp. 937.
- **Ávila Mendoza, Javier; Genescá Llongueras, Joan (1983):** “Más allá de la herrumbre II: la lucha contra la corrosión”, 1983.
- **Barreiro, José Apraiz (1947):** “Tratamiento térmico de los aceros”, 1947.
- **Bellocq, Evelin Romina (2019):** “Implementación y estudio de ensayos de corrosión en fundiciones ADI previamente rectificadas”, INTEMA, Repositorio Institucional, trabajo final de la carrera de ingeniería mecánica – UNMDP, 2019.
- **Berradja, Abdenacer (2019):** “Electrochemical Techniques for corrosion and tribocorrosion monitoring: Methods for the assessment of corrosion rates”, Corrosion Inhibitors, C.9, 2019.
- **Boeri, Roberto (2016):** “Producción de partes metálicas de alta performance empleando técnicas de fusión y moldeo”, División Metalurgia – INTEMA, Inv. CONICET, 2016.
- **Boeri, Roberto; Rivera, Graciela; Sikora, Jorge A. (2002):** “Macro y microestructura de solidificación de fundiciones esferoidales”, INTEMA – UNMDP, CONAMET/SAM-SIMPOSIO Materia, 2002.
- **Buehler SumMet (2007):** “A guide to materials preparations & analysis”, 2007.
- **Calderón, Jorge Andrés; Rossa Mattos, Óscar; Esteves Baria, Oswaldo (2006):** “Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino”, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2006, n.38, pp. 20-30.
- **Cardozo, Evelin Florencia; Kang, Kyung Won; Lemos Barboza, Adriana; Llorente, Carlos; Bilmes, Pablo David (2018):** “Tratamiento superficial de Ti₆Al₄V ELI mediante anodizado por plasma químico en electrolito de fosfato de sodio y acetato de calcio”, Acta Microscópica Vol. 27, No. 3, 2018, pp. 175-181.
- **Carvalho, Nuno Jorge Marcolino (2001):** “Low friction and wear resistant coatings: Microstructure and mechanical properties”, University of Groningen, 2001, (pp. 100).



- **Chen, Li; Paulitsch, Jörg; Du, Yong; Mayrhofer, Paul H. (2012):** “Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN coating”, *Ceramics International, Surface and Coating Technology*, Vol. 206, 2012, pp.2954-2960.
- **Cheng-Hsun, Hsu; Ming-Li, Chen; Kuei-Laing, Lai (2006):** “Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated by cathodic arc deposition”, *Materials, science and engineering, A 421*, 2006, pp. 182-190.
- **Colombo, Diego Alejandro (2013):** “Recubrimientos PVD de TiN y CrN sobre fundiciones de hierro con grafito esferoidal: influencia de las características del sustrato y del recubrimiento sobre las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste”, Tesis doctoral para optar por el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, INTEMA – UNMDP, 2013.
- **Colombo, Diego Alejandro; Echeverría, María Dolores; Dommarco, Ricardo César; Massone, Juan Miguel (2016):** “Influence of TiN coating thickness on the rolling contact fatigue resistance of austempered ductile iron”, *Wear*, Vol. 350, 351, 2016, pp. 82-88.
- **Colombo, Diego Alejandro; Echeverría, María Dolores; Laino, Sebastián; Dommarco, Ricardo César; Massone, Juan Miguel; (2013):** “Rolling contact fatigue resistance of PVD CrN and TiN coated austempered ductile iron”, *Wear*, Vol. 308, 2013, pp. 35–45.
- **Colombo, Diego Alejandro; Mandri, Alejo Daniel; Quintana, Juan Pablo; Márquez, Adriana Beatriz; Dommarco, César Ricardo (2021):** “Sliding wear performance of TiAl-based nitride coatings deposited on ADI by cathodic arc deposition and plasma based ion implantation and deposition”, *Tribology – Material, surface & interfaces*, 2022, DOI:10.1080/1751831.2022.2083405.
- **Dieter, George E. (1967):** “Metalurgia mecánica”, 1967.
- **Dimov, Stefan; Menz, Wolfgang; Fillon, Bertrand (2006):** “4M 2006 - Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture”, *Physical Sciences and Engineering, Materials Science*, 2006.
- **Facciolo, Patricio Gabriel (2018):** “Propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de ADI recubierta con TiN y Ti/TiN mediante procesos PVD”, INTEMA, Repositorio Institucional, trabajo final de la carrera de ingeniería mecánica – UNMDP, 2018.
- **González, J.L.; J.M. Hallen; D. Jaramillo y K. Yasue (1993):** "Desarrollo de Alta Tenacidad Mediante Tratamientos Isotérmicos", Memoria 1er. Simposium ESIQIE '93, Mexico, D.F., 1993.



- **Grondona, D.; Kelly, H.; Minotti, O. F. (2006):** “Hydrodynamic model for a vacuum arc operated with background gas: Theory and experimental validation”, Applied Physics 99, 2006.
- **Groover, Mikell P. (1996):** “Fundamentos de manufactura moderna”, 1996.
- **Gutman, E. M.; Bonora, P. I.; Andrei, M.; Eliezer, A. (2002):** “Corrosion behavior of dressed magnesium alloys”, Corrosion Science, Vol. 44, 2002, pp.729-749.
- **Hayden, Wayne H.; Moffatt, William G.; Wulff, John (1968):** “introducción a la ciencia de los materiales”, 1968.
- **Henry, P.; Pac, M. J.; Rousselot, C.; Tuilier, M. H. (2013):** “Wear mechanisms of titanium and aluminium nitride coatings: A microtribological approach”, Surface and Coating Technology, 223, 2013, p. 79-86.
- **Hobson, Taylor:** “Manual del rugosímetro Surtronic 3 plus”, Handbook.
- **James F. Ziegler (2004):** “Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms”, 2004, SRMI-2003, 219-220: p. 1027-1036.
- **Jiménez Peña, Elvis Mauricio (2018):** “Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenido mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis”, Revista de la Sociedad Química del Perú, Vol. 86, N°4, 2018.
- **Jiménez-Piqué, E.; Gaillard, Y.; Anglada, M. (2007):** “Instrumented indentation of layered ceramic materials”, Key engineering materials, Vol. 333, 2007, pp. 107-116.
- **Kalpajian Serope, Schmid Steven R. (2008):** “Manufactura, ingeniería y tecnología”, 2008.
- **Larrañaga, Pello; Sertucha, Jon; Suárez, Ramón (2006):** “Análisis del proceso de solidificación en fundiciones gráficas esferoidales”, Revista de Metalurgia, 2006, 42 (4).
- **Montes de Oca, J.; González, H. J.; Solis, E.; Moreno, J. y Muñoz-Saldaña, J. (2009):** “Aplicación de un recubrimiento de TiAlN para el incremento de la resistencia al desgaste de una compuerta de paso fabricada en acero T9”, Revista Mexicana de Física, 2009, 55 (5).
- **Moreno-Téllez, Carlos M.; Pérez-Rodríguez, Iván F.; Quintero-Sánchez, Luis C. (2015):** “Influencia de los parámetros de depósito sobre la adhesión del recubrimiento Ni-Al-Mo por spray térmico”, Ingeniería y Competitividad, Vol. 17, 2015, pp. 101-109.
- **Mora, Manuel; Aperador, William; Fernández, Orlando; Vera, Enrique; Ortiz, Cesar (2007):** “Implementación de la técnica de modulación de frecuencia electroquímica (EFM), mediante instrumentación virtual para evaluación de parámetros de corrosión”, Scientia Et Technica, Vol. 1, 2007, 36.



- **Mukherjee, S.; Prokert, F.; Richter, E.; Möller, W. (2005):** “Composition of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coating deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition”, Surface and Coating Technology, 2005, 200(7) pp. 2459-2464.
- **Nava Hernández, Diego Uriel (2013):** “Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P”, CONACYT, trabajo final para optar por el grado en Maestría en Electroquímica – CIDETEQ, 2013.
- **Navarrete Cueva, Edison Fernando; Salgado Rodas, Olga Celinda (2007):** “Determinación de la corrosividad atmosférica de las ciudades de Santo Domingo y Esmeraldas”, BIBDIGITAL: Escuela Politécnica Nacional, trabajo final de la carrera de ingeniería química, 2007.
- **Odén, M.; Almer, J.; Håkansson, G. (1999):** “The effects of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr-N coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol. 120-121, 1999, pp. 272-276.
- **Oerlikon Balzers***
- **Oliver, W.; Pharr, G. (1992):** "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". Journal of Materials Research, Vol. 7, 1992, pp. 1564-1583.
- **Olympus-IMS***
- **Pedro, Diego Iván (2020):** “Tribología de Fundición Nodular Austemperada con Carburos: Fatiga de Contacto y Deslizamiento”, INTEMA, Repositorio Institucional, Tesis doctoral para optar por el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, UNMDP, 2020.
- **Quintana, Juan Pablo; Massone, Juan Miguel; Márquez, Adriana Beatriz; Colombo, Diego Alejandro (2019):** “Rolling contact fatigue behavior of TiN based coating deposited don ADI by cathodic arc deposition and plasma based ion implantation and deposition”, Thin Solid Films, Vol. 671, 2019, pp. 95-102.
- **Reed Hill, Robert (1967):** “Principios de metalurgia física”, 1967.
- **Restrepo, Edward; Monsalve, Mónica; Gonzáles, Andrés; Vargas, Favio; Latorre, Guillermo; López, Esperanza (2016):** “Influencia de los esfuerzos residuales en la adherencia de recubrimientos de Al₂O₃-40% TiO₂ depositados mediante proyección térmica por combustión”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 55, 2016, pp. 219-227.



- **Rey, María Candela (2012):** “Fundiciones esferoidales ‘ADI dual phase’ obtenidas a partir de estructuras ferrítico-perlíticas en estado bruto de colada”, INTEMA, Repositorio Institucional, trabajo final de la carrera de ingeniería en materiales, 2012.
- **Rosales, Caren (2014):** “Corrosión en ADI: Estudio del mecanismo de ataque y el efecto del rectificado”, INTEMA, Repositorio Institucional, tesis de grado, 2014.
- **Semicore Equipment, Inc***
- **Sosa, A. D.; Echeverría, M. D.; Moncada, O. J.; Simison, S.N. (2008):** “Surface reactivity of thin wall ferritic ductile iron. The effect of nodule count and grinding variable”, Science Direct, Materials Letters, 2008, Vol. 62, pp. 100-102.
- **Tadeu Mascia, Nilson; Lenz Sartorti, Artur (2011):** “Identificación y análisis de patologías en puentes de carreteras urbanas y rurales”, Ingeniería de Construcción, Vol 26, 2011, pp.05-24.
- **Tsui, T. Y.; Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; Bhatia, C. S.; White, R. L.; Anders, S.; Anders, A.; Brown, I. G. (1995):** “Nanoindentation and non-scratching of hard carbon coatings for magnetic disks”, MRS Proceedings, 1995, Vol. 383, pp. 447.
- **Villalba Alcaraz, Susana (2018):** “P.V.D. Deposición física en fase vapor”, Tratamientos térmicos, recubrimientos avanzados, 2018.
- **Vogli, E.; Tillmann, W.; Selvadurai-Lassl, U. (2011):** “Influence of Ti/TiAlN-multilayer designs on their residual stresses and mechanical properties”, Applied Surface Science, Vol. 257, 2011, pp. 8550-8557.
- **Xie, Jianhui; Alpas, A. T.; Northwood, D. O. (2003):** “Mechano-electrochemical effect between erosion and corrosion”, Journal of Materials Science, Vol. 38, 2003, pp. 4849-4856.
- **Zafra Guerra, Ernesto Hernán; Espejo Daza, Segundo Teófilo (2014):** “Efecto del medio ácido y la temperatura sobre la resistencia a la corrosión del acero ASTM A213 T92 medido mediante técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y modulación de frecuencia electroquímica”, Universidad Nacional de Trujillo, Repositorio Institucional, Tesis de grado para optar por el título de Ingeniero Metalurgista, 2014.

10. Anexo

En este capítulo se describirán las consideraciones y las propuestas realizadas para llevar a cabo la modificación de la celda electroquímica, con el objetivo de garantizar la versatilidad en futuros ensayos con muestras de geometría similar.

10.1. Modificación de la celda electroquímica

Mediante la utilización de un software CAD paramétrico, se modeló la estructura de la nueva celda electroquímica. La particularidad con la convencional radica en la excentricidad del orificio inferior, permitiendo realizar varios ensayos en probetas de geometría similar a la utilizada para el presente proyecto, con sólo rotarla respecto de su eje de revolución. De esta manera, se logra un mejor aprovechamiento del espacio de la muestra, una optimización en los tiempos muertos entre ensayo y ensayo y un mejor ajuste entre celda y base, dejando a la probeta ubicada entre la base y un centrador. Además, se pensó en la posibilidad de soldar un cable al centrador, a modo de poder conectar la probeta con el potencióstato y realizar los ensayos de corrosión sin recaer en la necesidad de un espacio libre de la misma o vincularla mediante otro material conductor.

Para la fabricación de la celda electroquímica, se pensó en la utilización del mismo material que la convencional (APM) y se realizó la secuencia de mecanizado, describiendo las operaciones a seguir, en el orden correspondiente, partiendo de un material base macizo determinado.

La Figura 63 muestra de manera esquemática, el diseño pensado para la adaptabilidad de las probetas a la celda de ensayos electroquímicos.

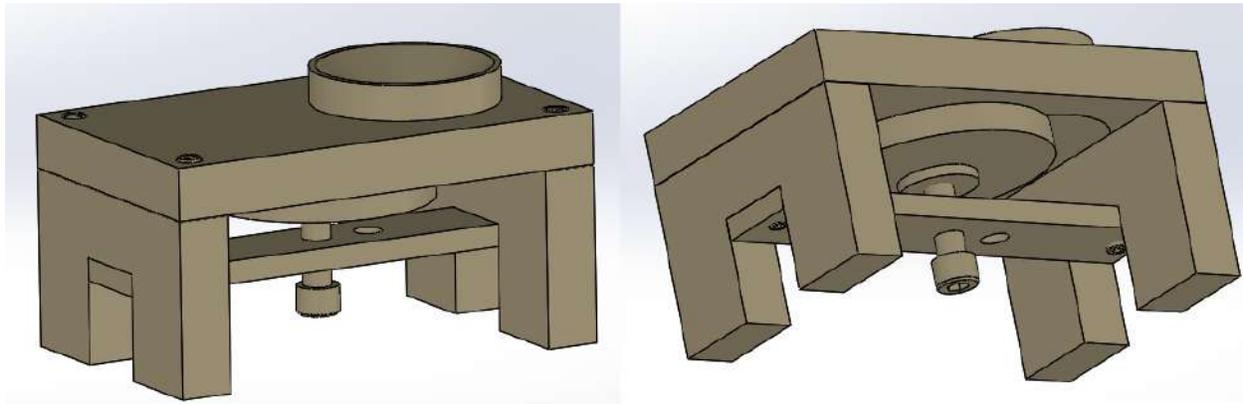


Figura 63. Simulación de la celda electroquímica en Solidworks v2018.

La ventaja de este modelo radica en la sencillez de alternar de ensayos. Si bien, al finalizar un ensayo se debe desmontar la probeta para poder analizar la superficie, al volver a montarla en la celda, basta con rotarla un cierto ángulo, eliminando el inconveniente de centrar la muestra y seleccionar una zona de la probeta, dado que el sistema cuenta con un centrador. Para conectar la probeta al potenciómetro, se decide soldar un cable al centrador.

Los tornillos y la platina son de origen comercial, por lo que el mecanizado se reduce a la estructura de la celda y al cilindro, el cual lleva un ajuste prensado con la base y es donde se deposita el medio corrosivo.

10.1.1. Secuencia de mecanizado

El material a seleccionar es el mismo que el de las celdas con las que cuenta el laboratorio de interfaces y bioprocesos del INTEMA, que es APM, tanto para la estructura como para el cilindro. El centrador de la probeta es de acero.

A continuación, se procede a caracterizar la secuencia de mecanizado para las partes que componen a la celda.

10.1.1.1. Celda cilíndrica

El material de partida será un cilindro macizo de APM de 60 mm de diámetro y 30 mm de altura. Para lograr la geometría final, se parte de un taladrado concéntrico de 7 mm de diámetro. Para

esto, se posiciona la pieza en el torno y se la sujeta con un plato de tres mordazas. Posteriormente se realizará un refrentado, aprovechando el taladrado inicial para evitar que la velocidad de corte sea nula en el centro, removiendo 7 mm de espesor de material. Luego, se realizará un cilindrado de interior, hasta lograr una medida nominal de 49 mm de diámetro. Girando el portaherramientas 57° , se realiza un cilindrado de interior cónico de 24,5 mm de profundidad, dejando 16 mm hasta la base. Luego, se vuelve a orientar el portaherramientas a su posición original y se realiza el cilindrado de exterior hasta lograr una medida nominal de 53 mm de diámetro. Por último, se gira la pieza y se realiza un cilindrado de interior hasta lograr un diámetro de 9 mm y una profundidad de 1 mm donde irá alojado el O'ring.

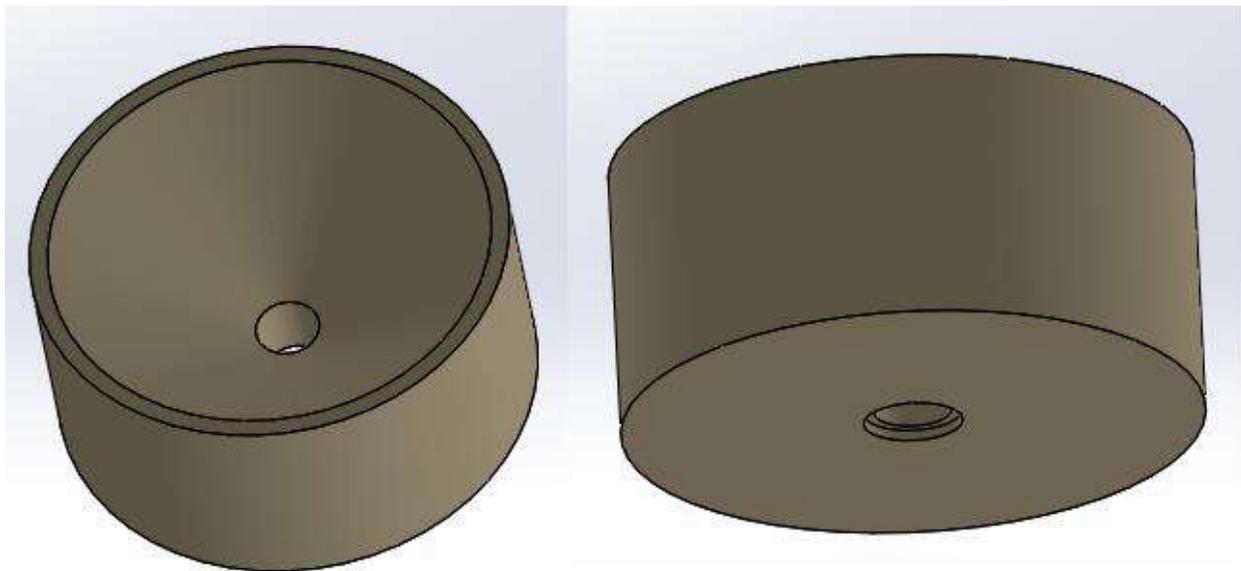


Figura 64. Geometría final de la celda de ensayos.

10.1.1.2. Base de la celda

Partiendo de una placa de APM de 100 mm x 150 mm x 30 mm, se la monta en una fresadora, sujetándola con clamps horizontales y se realiza el desbaste en una de sus caras, alcanzando una altura de 15 mm. Luego se realiza el fresado lateral, hasta lograr una medida de 130 mm x 80 mm (rotando la sujeción con los clamps entre caras enfrentadas) y finalmente se realiza, en la misma máquina, el perforado y roscado de los cuatro orificios de sujeción de la base a los apoyos o patas. Cada orificio cuenta con la bancada para lograr esconder el cabezal del tornillo,

por lo que el orificio de la sección roscada será de 4 mm de diámetro y 7 mm el diámetro donde se alojará el cabezal de los tornillos, con una profundidad de 4 mm.

Posteriormente se la posiciona en el torno, sujetándola con un plato de cuatro mordazas, teniendo la ventaja de desplazarla hacia un costado y lograr fijar el centro de la broca a 36,5 mm respecto de uno de sus costados de 80 mm de longitud. Luego se realiza un cilindrado de interior hasta lograr una medida nominal de 53 mm de diámetro, en la que irá alojada la celda.

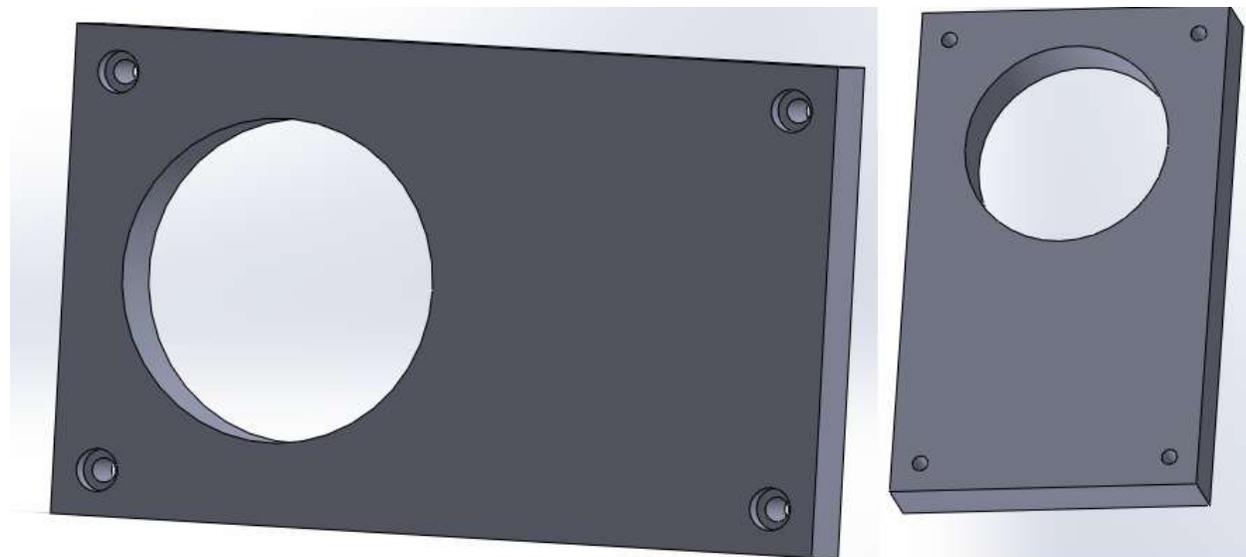


Figura 65. Geometría final de la base de la celda de ensayos.

10.1.1.3. Apoyos o patas

En este caso se parte de una placa de APM 100 mm x 50 mm x 30 mm y se la posiciona en la fresadora sujetándola con clamps horizontales, comenzando por el desbaste superficial hasta lograr un espesor de 15 mm. Posteriormente se realizan los contorneados, hasta lograr las medidas nominales de 80 mm x 50 mm (en este caso, no se rota la pieza, dado que una de sus medidas nominales ya es la que viene de fábrica). Luego, se rota la pieza 90° respecto de la normal y se procede a realizar los dos orificios roscados, los cuales permitirán a las patas vincularse con la base. Por último, se realiza el ranurado. Este último puede realizarse también

en la fresadora, con una operación de desbaste. Se remueve una sección prismática de 30 mm x 25 mm.

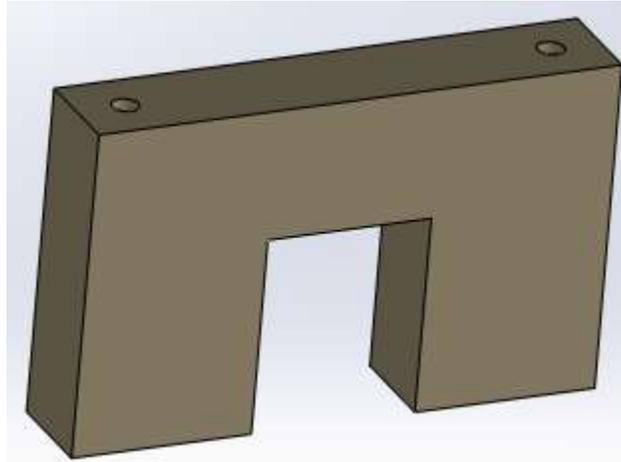


Figura 66. Geometría final de las patas de la base.

Cabe aclarar que se indicó solo una pieza. Se deben realizar dos unidades.

10.1.1.4. Centrador

Para realizar la pieza que actuará como centrador de la probeta, se parte de una barra de 25 mm de diámetro y 10 mm de altura (considerando que fue previamente seccionada), posicionándola en el torno y sujetándola con un plato de tres mordazas. Se realiza un cilindrado de exterior, hasta que el cilindro alcance un diámetro de 22 mm seguido de un tronzado. Luego, se rota la pieza y se realiza el rebaje, con otra operación de cilindrado de exterior, alcanzando un diámetro de 14,3 mm que tendrá una longitud de 5 mm. Finalmente se realiza un refrentado sobre la sección de menor diámetro.

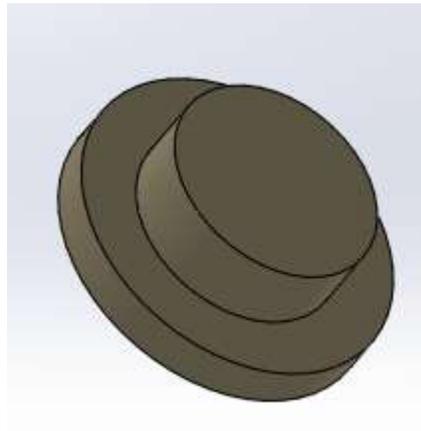


Figura 67. Geometría final del centrador de la probeta.

10.1.2. Despiece y croquis acotados

A continuación, se adjuntará el despiece de la disposición final de la celda de ensayos y los planos de cada pieza, con sus respectivas cotas.

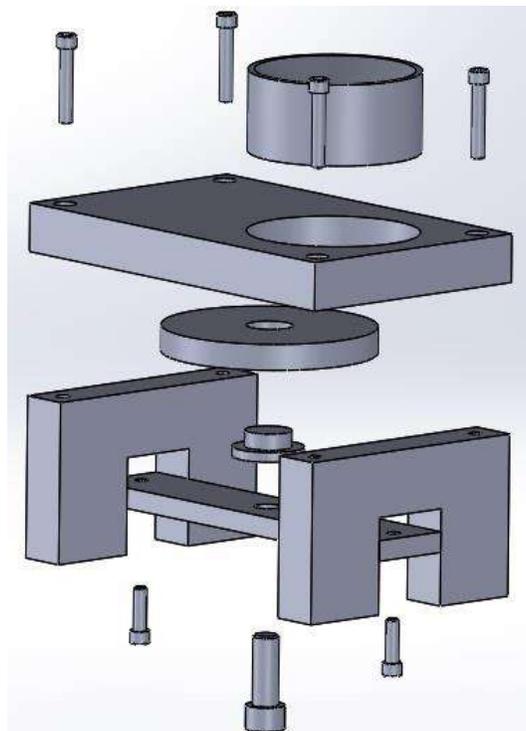


Figura 68. Despiece de la celda de ensayos.

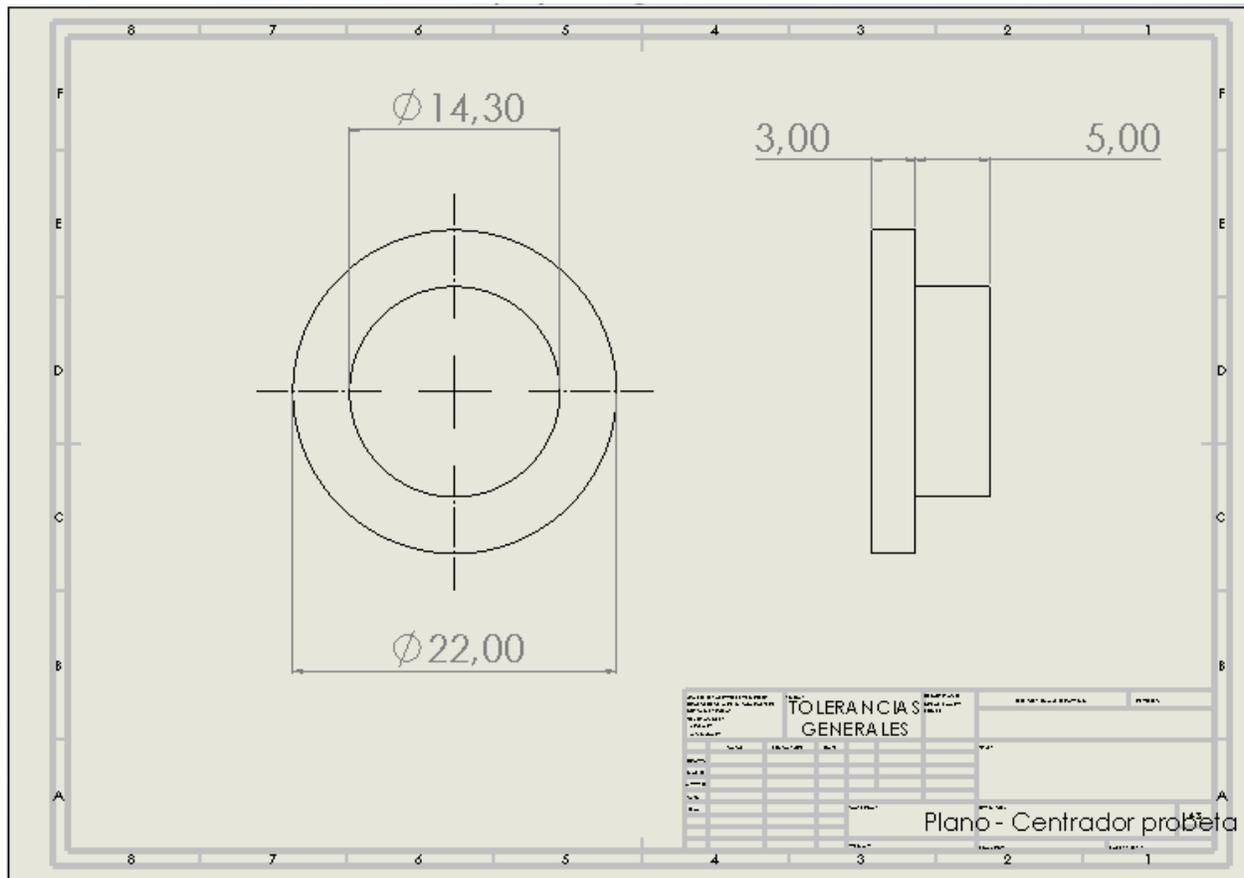


Figura 72. Plano del centrador de probeta.