

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCION DE HIDROXIDOS DE ALUMINIO PRODUCIDOS VIA SOL-LIOFILIZACION Y TERMORROCIADO DE UNA ALEACION BASE NIQUEL PARA POSIBLES APLICACIONES ANTIDESGASTE

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Eduardo González Mena

Caracas: Junio de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCION DE HIDROXIDOS DE ALUMINIO PRODUCIDOS VIA SOL-LIOFILIZACION Y TERMORROCIADO DE UNA ALEACION BASE NIQUEL PARA POSIBLES APLICACIONES ANTIDESGASTE

Tutor Académico: Prof. Anna Di Prinzio MSc.

Tutor Industrial: Dr.- Ing. Yibrán A. Perera M. MSc.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Eduardo González Mena

Caracas: Junio de 2005

ACTA

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado_ **OBTENCION DE HIDROXIDOS DE ALUMINIO PRODUCIDOS VIA SOL-LIOFILIZACION Y TERMORROCIADO DE UNA ALEACION BASE NIQUEL PARA POSIBLES APLICACIONES ANTIDESGASTE.**

Presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por el Br. Eduardo González Mena, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presenta acta en Caracas a los días del mes
de dos mil cinco

Prof. Anna Di Prinzio MSc.
Tutora

Prof. Armando Caballero
Jurado

Prof. Edwuin Carrasquero
Jurado

INDICE

Dedicatoria	
Agradecimientos	ii
Indice de Tablas y Figuras	iv
Lista de Símbolos y Abreviaturas	vii
Resumen	viii
INTRODUCCION	
CAPITULO I	
1. MARCO TEORICO	3
1.1 Hidróxidos de aluminio.	3
1.2 Hidrólisis de sales de aluminio.	4
1.3 Liofilización.	6
1.4 Alúmina Alfa (α -Al ₂ O ₃) – Corindón.	8
1.5 Alúminas de transición.	10
1.5.1 Estructuras de Al ₂ O ₃ con arreglo de aniones de Oxígeno de tipo (FCC).	10
1.5.2 Estructura de Al ₂ O ₃ con arreglo de aniones de Oxígeno de tipo (HCP).	11
1.6 Tribología.	13
1.7 Termorrociado.	21
1.7.1 Revestimientos antidesgaste de capa gruesa.	23
1.7.2 Termorrociado.	24
Procesos por combustión.	26
1.8 Superafecciones.	28
CAPITULO II	31
2 Procedimiento experimental.	31
2.1 Preparación de los soles y obtención de los hidróxidos de Aluminio.	32
2.1.1 Determinación de la viscosidad de los soles.	32
2.1.2 Metodología para liofilización de los soles.	33

2.1.2.1	Etapa de congelación.	33
2.1.2.2	Etapa de extracción del solvente o sublimación.	34
2.2	Tratamiento térmico.	34
2.3	Caracterización de los productos liofilizados calcinados por difracción de rayos X (DRX).	35
2.4	Caracterización de los productos liofilizados y tratados Térmicamente, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).	36
2.5	Termorrociado.	36
	Proyección de los en llama oxiacetilénica de polvos obtenidos por la técnica de Sol-liofilización	36
2.5.1	Acondicionamiento de sustratos.	37
2.5.1.1	Etapa I: Selección del material base - (sustrato).	
2.5.1.2	Preparado superficial de los sustratos	37
2.5.1.2.1	Desbaste de probetas	37
2.5.1.2.2	Pulido de probetas	38
2.5.1.2.3	Preparación de la superficie de anclaje	38
2.5.1.2.4	Granallado.	38
2.6	Técnica para el termorrociado.	39
2.7	Ensayo de microabrasión	40
2.7.1	Preparación de las muestras de ensayo	41
2.7.2	Parámetros importantes del ensayo de microabrasión	42
2.8	Ensayo de erosión	42
2.9	Ensayo de desgaste esfera sobre disco (pin-on-disk)	
CAPITULO III		48
3	Resultados y análisis.	48
3.1	Reología de los soles.	48

3.2	Análisis térmicos.	50
3.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA).	50
3.2.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	51
3.3	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los polvos liofilizados a distintos valores de pH.	52
3.4	Difracción de rayos X de los polvos liofilizados y tratados térmicamente a 900°C, 1000°C y 1150°C.	53
3.5	Difracción de Rayos X de los polvos liofilizados y proyectados en llama oxiacetilénica.	56
3.6	Análisis microestructural de los revestimientos de aleación Ni-Cr-B-Si, proyectados en llama oxiacetilénica.	59
3.7	Ensayo de resistencia a la indentación –Microdureza-	61
3.8	Ensayo de Erosión por partículas sólidas.	63
3.9	Ensayo de desgaste por deslizamiento esfera sobre disco (pin-on-disk).	65
3.10	Ensayo de resistencia a la abrasión (ensayo de micro-abrasión).	68
	CONCLUSIONES	72
	RECOMENDACIONES	75
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	76
	ANEXO 1	80
	ANEXO 2	81
	ANEXO 3	82
	ANEXO 4	83
	ANEXO 5	84
	ANEXO 6	85
	ANEXO 7	86
	ANEXO 8	87

DEDICATORIA

A mis abuelos
Armando Mena, Ana C. M de Mena,
Rosa de L. Mena y Maria Luisa Vargas,
Compañeros eternos, etéreos y
Guías espirituales que nunca me abandonan.

AGRADECIMIENTO

A PDVSA-INTEVEP, especialmente a la gerencia de Tecnología de Infraestructura y Ambiente, por haberme dado la oportunidad de iniciar mi desarrollo como profesional, al designarme para la realización del presente trabajo.

A Dr.-Ing. Yibrán Perera M. Por toda la confianza depositada en mí, por permitirme demostrarle mis habilidades como profesional, por haberme orientado y dado confianza para la culminación de este trabajo y además, por ser mi tutor, mi guía y compañero. De verdad, muchas gracias Yibrán.

A la Profesora MSc. Anna Di Prinzio, por toda su colaboración y paciencia y por darme ánimo y ayudarme a culminar con éxito este proyecto.

A Ing. George Quercia B., por todos los consejos que me brindaste, por darme siempre apoyo para hacer las cosas, por ofrecerme tu confianza y darme ánimo para mis proyectos futuros.

A la Lic. Margarita Navas y al T.S.U Richard Gavidia, por toda la orientación, ayuda desinteresada y paciencia prestada durante los ensayos realizados.

A MSc. Jackeline Quiñones y al grupo de trabajo de laboratorio de DR-X de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, por los consejos y ayuda que me fueron brindados durante todos los ensayos correspondientes a la etapa inicial de este proyecto.

Al grupo de trabajo de Refinería Pto. La Cruz, conformado por los Srs. Víctor Padrón, José Corrales, y en especial al grupo de taller mecánico dirigido por el Sr. Orlando Suarez, a José Peinero y el You, por toda la colaboración y dedicación prestada para la realización de este proyecto.

A Erick Rodríguez, Yeremy Peña, Jayslem Jaspe, Francisco Escalona, Yobiris Rigual, Celestino Contreras y José Biomorgi, por estar siempre pendiente de mi persona y darme apoyo en todo momento.

A mis compañeros Arlis Díaz, Nestor Gamarra, Ana Alarcón, Edwards Vines y Alejandra Millán, por darme ánimo siempre, por salir de la rutina, por los ratos jocosos, y por ser excelentes personas. Muchachos, de verdad los aprecio un mundo.

Al Profesor José Balbino León, por su apoyo desinteresado, sus consejos acertados y directos, por siempre darme apoyo y seguridad en todo lo referente a mi ciclo profesional.

A mi Compañero de tesis, la persona más fajada y guerrera que conozco, un ángel disfrazado de humano, que tiene en su curriculum todos los títulos profesionales del mundo, Médico, Contador, Profesor, casi Ingeniero y Lic. en Educación y el más importante de todos, el que se obtiene en la universidad de la vida, el de Madre. Gracias Mamá.

A Gloria Bolívar, por estar siempre a mi lado, apoyándome, dándome confianza, y queriéndome todos los días, Honey, gracias por estar conmigo.

A la Universidad Central de Venezuela, por darme la formación profesional que tengo hoy en día. ***U.C.V. Por siempre serás la casa que vence las sombras.***

Al Arquitecto más grande de todos, el creador de todo el universo, a todos los santos y ángeles, gracias por estar pendientes de mí. Maferfun todos.

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1-1	Tipos de hidróxidos de aluminio y fórmula química.	3
Tabla 1-2	Material de aporte para revestimientos y funciones que cumple.	22
Tabla 1-3	Función de los elementos aleantes en las superaleaciones base Níquel.	29
Tabla 2-1	Variables de operación	35
Tabla 2-2	Presiones parciales de oxígeno y acetileno.	39
Tabla 3-1	Cristalografía de las alúminas obtenidas a partir de soles con diferentes valores de pH a diversas temperaturas de calcinación.	54
Figura 1-1	Clasificación de los hidróxidos de aluminio.	5
Figura 1-2	Diagrama de fases, ruta de liofilización.	7
Figura 1-3	a) Arreglo tridimensional de la estructura de corindón, b) vista superior de la red.	9 9
Figura 1-4	a) Arreglo tridimensional de la estructura ideal de la espinela b) vista superior de la red tridimensional, modelo estructural para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	11 11
Figura 1-5	Esquema de alúminas de transición.	12
Figura 1-6	Representación esquemática de desgaste adhesivo.	15
Figura 1-7	Representación esquemática de desgaste abrasivo.	16
Figura 1-8	Representación esquemática de desgaste por oxidación.	16
Figura 1-9	Representación esquemática de desgaste por erosión para materiales con comportamiento frágil y dúctil.	17
Figura 1-10	Representación esquemática de la variación del coeficiente de fricción en función del deslizamiento.	20
Figura 1-11	Esquema representativo del proceso de termorrociado.	24
Figura 1-12	Esquema de termorrociado por llama oxiacetilénica.	26
Figura 1-13	Variación de la dureza en función de la temperatura para diversas aleaciones.	30
Figura 2-1	Diagrama de flujo del procedimiento experimental empleado.	31
Figura 2-2	Esquema del equipo para preparación de los soles y obtención de los hidróxidos de aluminio.	32

Figura 2-3	Esquema del equipo para determinación de viscosidad cinemática de los soles.	33
Figura 2-4	Esquema de equipo para congelación de los soles.	34
Figura 2-5	Esquema del equipo empleado para el proceso de liofilización.	34
Figura 2-6	Esquema del ensayo esfera sobre disco	44
Figura 3-1	Variación de la viscosidad en función del pH y la temperatura.	48
Figura 3-2	Pérdida de peso de material en función de la temperatura.	50
Figura 3-3	Flujo de calor en función de la temperatura.	51
Figura 3-4	Fotomicrografías de MEB de los polvos liofilizados a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7.	52
Figura 3-5	Difractogramas de los polvos liofilizados y calcinados a Diversas temperaturas. a) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 5, b) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6, c) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 7.	55
Figura 3-6	DRX de los polvos liofilizados y proyectados a través de llama oxiacetilénica. a) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 5, b) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6, c) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6-7, d) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 7.	57
Figura 3-7	Fotomicrografía de MEB de polvos liofilizados y proyectados Por llama oxiacetilénica a diversos valores de pH. a) pH 5, b) pH 6, c) pH 6-7, d) pH 7.	58
Figura 3-8	Fotomicrografías de MEB de las probetas de acero AISI 316 revestidas con aleación Ni-Cr-B-Si. a) 10 cm., b) 15 cm., c) 20 cm.	59
Figura 3-9	Fotomicrografías de MEB y porcentaje de elementos por EDS de la zona fusionada para la condición distancia pistola-sustrato 15 cm. de proyección-fusión.	60
Figura 3-10	Fotomicrografía de MEB de las zonas no fusionadas, para la Condición distancia pistola-sustrato de a) 15 cm. proyección b) 20 cm. proyección.	61
Figura 3-11	Valores de dureza en función de las tres distancia de deposición de los revestimientos Ni-Cr-B-Si.	62
Figura 3-12	Valores de dureza en función de los cuatro ángulos de deposición	

	de los revestimientos Ni-Cr-B-Si.	63
Figura 3-13	Valores de dureza de los revestimientos con aleación Ni-Cr-B-Si y del acero AISI 316 en función de la distancia de deposición.	64
Figura 3-14	Morfología de las superficies erosionadas de revestimientos Ni-Cr-B-Si ensayadas a distintos ángulos respecto a la horizontal a) 15°, b) 90°.	65
Figura 3-15	Desgaste volumétrico calculado para los pares tribológicos estudiados.	66
Figura 3-16	Coefficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento Para los sistemas tribológicos estudiados. a) acero revestido con Aleación Ni-Cr-B-Si, b) acero AISI 316.	66
Figura 3-17	Morfología MEB análisis por EDS de la huella de desgaste a carga de 10N para revestimiento de acero AISI 316 revestido con aleación Ni-Cr-B-Si.	67
Figura 3-18	Volumen perdido de material en función de la distancia de desplazamiento y la carga aplicada ($V=0,55$ m/s).	69
Figura 3-19	Diámetro de la huella en función de la distancia recorrida.	69
Figura 3-20	Volumen perdido de material en función de la distancia de desplazamiento y la carga aplicada ($V=0,55$ m/s).	70
Figura 3-21	Variación en el diámetro de la huella de desgaste en función de La distancia recorrida empleando como contraparte esfera de Acero 52100 y pasta de diamante.	71

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

AWS	American Welding Society.
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras.
HCP	Estructura hexagonal compacta.
f_f	fuerza de fricción.
μ	coeficiente de fricción.
N	Fuerza normal.
V	Volumen.
S	Distancia de deslizamiento.
L	Carga aplicada.
H	Dureza del material.
k	constante de desgaste.
E	Velocidad de erosión.
M_p	Masa de partículas que impactan.
K	Coefficiente de desgaste.
F (ϕ)	Función que describe la dependencia de la tasa de erosión con el ángulo de impacto.
ϕ	ángulo de impacto.
V	Velocidad de las partículas que impactan.
A_r	Area real.
F_n	Fuerza normal.
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel.
DRX	Difracción de Rayos X.
DTA	Análisis térmico diferencial
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Termogravimétrico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Espectrómetro de dispersión de energía de Rayos X
BSE	Electrones retrodispersados
UTW	Ventana ultradelgada
CVD	Deposición fase de vapor química
PVD	Deposición fase de vapor física
WC	Carburo de tungsteno

RESUMEN

González M. Eduardo

OBTENCION DE HIDROXIDOS DE ALUMINIO PRODUCIDOS VIA SOL-LIOFILIZACION Y TERMORROCIADO DE UNA ALEACION BASE NIQUEL PARA POSIBLES APLICACIONES ANTIDESGASTE

Tutor Académico: Prof. Anna Di Prinzio, MSc, Tutor Industrial: Dr.-Ing. Yibrán A. Perera M MSc. Tesis, Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los Materiales. Año 2005, N° pág.

Palabras claves: Sol-Liofilización, Alúminas, Termorrociado, Aleación Ni-Cr-B-Si.

En las últimas décadas, para diversas aplicaciones de ingeniería y específicamente en la empresa petrolera nacional, ha surgido la necesidad del empleo de materiales con elevada resistencia al desgaste, con la finalidad de prolongar el tiempo de vida útil de los componentes mecánicos, sin que se vean afectados significativamente los niveles de producción y los costos.

Materiales de carácter cerámico, como la alúminas en todas sus fases de transición, y aleaciones especiales conocidas como superaleaciones base níquel, han sido empleadas en este trabajo, para llevar a cabo estudios con la finalidad de solventar problemas de desgaste de componentes de la torre FCC en Refinería Puerto la Cruz.

El empleo de estos materiales es muy diverso, las alúminas, debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, son conocidas como el material refractario por excelencia, pues ofrece alta resistencia al desgaste erosivo y abrasivo; es empleado como catalizador en procesos de refinación; como revestimientos; en paredes de hornos; y como lubricante y abrasivo fino para usos metalográficos, entre otros. Las superaleaciones base níquel, presentan, buenas propiedades mecánicas en servicio a temperaturas moderadas, buena resistencia al desgaste por abrasión y erosión, y buena conductividad térmica y eléctrica, entre otras.

El hidróxido de aluminio empleado para la obtención de alúminas avanzadas, fue obtenido mediante la técnica Sol-Liofilización, y con el empleo de una sal de nitrato de amonio nona hidratada, amoníaco al 25% y agua destilada, a una temperatura entre 80 y 85°C. Se obtuvieron diversos sistemas en función de los valores de pH (valores de pH

entre 5 y 8), a los cuales se les extrajo el solvente en un equipo de Liofilización marca Lobconco. Dicho producto se caracterizó mediante análisis térmicos (TGA, DTA), para determinar el grado de hidroxilación y DSC, para el estudio de fases en función de las variaciones de entalpía. Microscopia electrónica de barrido MEB para el estudio morfológico de las partículas y la difracción de rayos X DRX para la caracterización estructural del producto. Se estudió así mismo la posibilidad de proyectar dicho producto liofilizado en una piscina de agua, empleando una llama oxiacetilénica, para así hacer un estudio de las transformaciones de fase mediante MEB y DRX.

Por otra parte, se empleó una aleación base níquel, específicamente Ni-Cr-B-Si, (15%Cr, 3,2%B; 3,8%Si; 3.5%Fe, en base Níquel) como material de aporte para fabricar revestimientos vía termorrociado por llama oxiacetilénica, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316. Dichos revestimientos se caracterizaron micro estructuralmente mediante microscopia electrónica de barrido MEB, y mecánicamente mediante ensayos de resistencia (indentación, microdureza), ensayo de erosión por partículas sólidas de catalizador de la torre FCC, ensayo de desgaste por deslizamiento esfera sobre disco (“Pin-on-Disk”) y ensayo de resistencia a la abrasión (micro abrasión).

Los resultados obtenidos indicaron que el valor de pH influye en forma directa en el grado de cristalinidad de los productos liofilizados, ya que el mismo varió en función de la temperatura. Se logró obtener alúmina grado (α) a la temperatura de 1000°C, para sistemas a pH 6 y 7 a tres horas de tratamiento en horno, y una transición de fases $\gamma - \theta$ para los polvos proyectados en la llama oxiacetilénica con morfología de partículas mesoporosas con tamaño promedio de poro entre 2 y 5 μm .

Los revestimientos obtenidos con la aleación Ni-Cr-B-Si, presentaron una resistencia a la indentación promedio de $868,6 \pm 47,8 \text{ Kg./mm}^2$, buena resistencia al desgaste erosivo mediante el empleo de partículas sólidas de catalizador, además de buena resistencia frente al desgaste por deslizamiento esfera sobre disco y por micro abrasión.

INTRODUCCION

La prolongación de la vida útil de componentes mecánicos por medio del control de los procesos de desgaste, ha conducido en las últimas décadas a la realización de numerosos estudios con la finalidad de mejorar la resistencia de dichos componentes, muchos de ellos enfocados en una gama muy amplia de tratamientos superficiales, tanto para materiales ferrosos como no ferrosos. Tales tratamientos dependerán de las propiedades intrínsecas del material base y de las condiciones de empleo ^[1,2,3]. Generalmente, las propiedades de los materiales relacionadas con el desgaste se atribuyen al revestimiento y las relacionadas con las propiedades mecánicas las aporta el substrato ^[4].

Actualmente en PDVSA, específicamente en la Refinería de Puerto La Cruz, se ha presentado un incremento en la tasa de desgaste de los diversos componentes de la torre FCC, lo que ha motivado a la búsqueda de soluciones con el objeto primordial de prolongar la vida útil de los mismos. El presente trabajo pretende aportar soluciones y así poder disminuir de manera significativa el proceso de desgaste de componentes como los termopozos de la torre FCC, para lo cual se propone utilizar la técnica de revestimiento de termorrociado por llama oxiacetilénica, la cual, debido a las ventajas que presenta, es una de las más empleadas ^[5,6] en la actualidad.

Para este trabajo se ha tomado como material de aporte dos tipos de polvos, a saber: el primero consiste en polvos de hidróxido de aluminio sintetizados en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP mediante la técnica sol-liofilización para generar alúminas avanzadas, y un segundo polvo, que consiste de una aleación base níquel específicamente Ni-Cr-B-Si, de distribución comercial.

La etapa de producción de los polvos de hidróxido de aluminio vía sol-liofilización, tiene como propósito fundamental, evaluar la factibilidad de introducir los mismos dentro de la llama oxiacetilénica, y estudiar la generación de fases cerámicas con posibles aplicaciones antidesgaste. La vía de obtención de estos polvos se debe principalmente al gran auge, en razón de las grandes ventajas que han presentado las alúminas avanzadas por

la técnica sol-liofilización, en comparación a otros métodos de síntesis. Investigadores como A. Krell y col.^[7] en Alemania, y W. Zeng y col.^[8] en Brasil, en sus trabajos mas recientes, han logrado demostrar que las temperaturas de obtención de alúminas avanzadas pueden ser disminuidas empleando como técnica un proceso alterno al sol-gel, en el cual la extracción del solvente no se lleve a cabo por secado o calentamiento (evaporación) sino más bien por congelamiento y posterior sublimación del mismo, obteniéndose de esta forma, un producto de alta pureza, reproducible y con tamaño controlado de partículas - *liofilización*-.

Sin embargo, se ha tomando en consideración la aleación base níquel, debido a sus propiedades mecánicas, químicas y físicas. Los termopozos instalados en la torre FCC de Refinería Puerto La Cruz, se encuentran revestidos con una aleación base cobalto (Stellite 6) cuyas propiedades mecánicas varían por acción de la temperatura, produciéndose una caída progresiva de su dureza, hasta un 50%, bajo las condiciones de servicio^[9], no así con la aleación base níquel^[1,3] cuyas propiedades superan las de la Stellite 6 a las condiciones operacionales de la Torre FCC, lo que se estima que prolongue la vida útil del componente en servicio.

CAPITULO I

1.- MARCO TEORICO

1.1 HIDROXIDOS DE ALUMINIO

La estructura de los hidróxidos de aluminio se basa en una coordinación $N = 6$ entre el ión Al^{+3} y el agua, donde el poliedro de coordinación octaédrico puede arreglarse mediante una secuencia de empaquetamiento hexagonal o un arreglo cúbico de aniones de oxígeno o hidroxilos ^[10]. De acuerdo a la nomenclatura cristalográfica, el prefijo “ α ” ha de ser empleado para denotar empaquetamientos hexagonales, como por ejemplo la diáspora y bayerita, mientras que para los sistemas de empaquetamiento cúbicos como la gibbsita y la boehmita, se debe emplear el prefijo “ γ ” ^[11].

Estos hidróxidos pueden ser de carácter sintético o natural e independiente del origen, las alúminas de transición pueden ser formadas mediante cocción, pudiendo ser también formadas por pirólisis de hidratos cristalinos de sales de aluminio como sulfatos, nitratos, clorhidratos e hidroxiacetatos. Otros métodos para preparar alúminas de transición han sido revisados por A. Krell y col.^[7] y W. Zeng y col.^[8] quienes sintetizaron alúminas grado alfa a partir de la técnica Sol-Liofilización, empleando para ello sales de aluminio nonahidratadas y hexahidratadas, respectivamente.

Tabla 1-1: Tipos de Hidróxidos de Aluminio y formula química ^[3]

Tipo de Especie	Formula Química
Gibbsita	$Al(OH)_3$
Bayerita	$Al(OH)_3$
Boehmita	$AlO(OH)$
Diáspora	$HAIO_2$

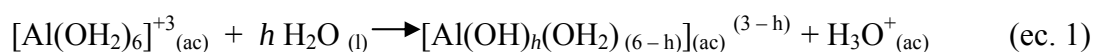
Finalmente, la tabla 1-1 muestra las formulas químicas empleadas para las diversas formas de hidróxidos de aluminio, el orden de estabilidad de estas formas de hidróxidos, según Kolthoff y col. ^[12] parece ser: hidróxido de aluminio -amorfo- < boehmita < bayerita < gibbsita, logrando alcanzar el equilibrio con lentitud ^[3].

1.2 LA HIDRÓLISIS DEL ALUMINIO

Tanto la hidrólisis como la condensación de Al^{+3} , único estado de oxidación del aluminio en compuestos sólidos o en solución, puede realizarse bien sea en medio acuoso o medios orgánicos partiendo de alcóxidos ^[13]. Actualmente, los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio (figura 1-1), tienen gran importancia industrial como precursores para la síntesis de alúminas de transición usadas como soportes de catalizadores, así como en síntesis de alúmina alfa para cerámicos estructurales ^[11,13]. Un rasgo químico característico tanto del óxido como del hidróxido de aluminio es su propiedad anfótera. La actividad del protón es afectada significativamente por la coordinación del oxígeno sobre el aluminio y su importancia tecnológica radica en la conducta anfótera del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el agua ^[10].

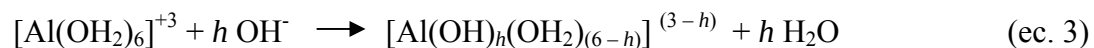
En medio acuoso, el ión Al^{+3} está coordinado por seis moléculas de agua. A pH menor de 3, existe como especie no hidrolizada $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$; no obstante al incrementar el pH ésta se hidroliza ^[3,10]. La especie monomérica a través de la condensación produce dímeros $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{+4}$ y trímeros $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{+5}$. Para pH mayores, se forma el polícatión $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{+7}$ denominado Al_{13} formado por un tetraedro central AlO_4^- rodeado por tres capas de octaedros unidos por las aristas ^[13].

En sistemas orgánicos, la hidrólisis y condensación de los alcóxidos de aluminio a temperatura ambiente, producen precipitados acuosos ^[3]. Los alcóxidos metálicos en su forma hidratada van a reaccionar mediante los mecanismos antes mencionados por medio de agentes regulares de pH como el amoníaco. La especie $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$ puede hidrolizarse extensivamente como se indica a continuación ^[3,14].

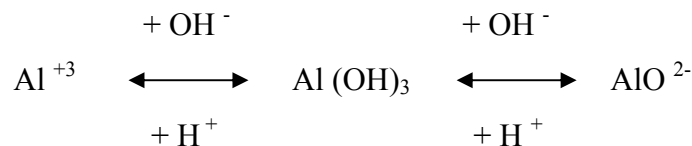




Donde h es la relación molar de hidrólisis equivalente a la relación OH: Al de acuerdo a:



La conducta anfótera del precipitado gelatinoso del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ en agua, permite que un exceso de hidróxido disuelva el precipitado por formación de aluminatos. Si se acidula cuidadosamente esa solución, se logra reprecipitar al hidróxido de aluminio, que en exceso de ácido, se disuelve originando el catión aluminico. Esquemáticamente se puede formular ^[3,10]:



Como se nombro anteriormente, el aluminio puede formar un gran número de óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos con diferentes masas estructurales, todas basadas en el ión mononuclear Al^{+3} ^[10], tal como se muestra en la figura 1-1.

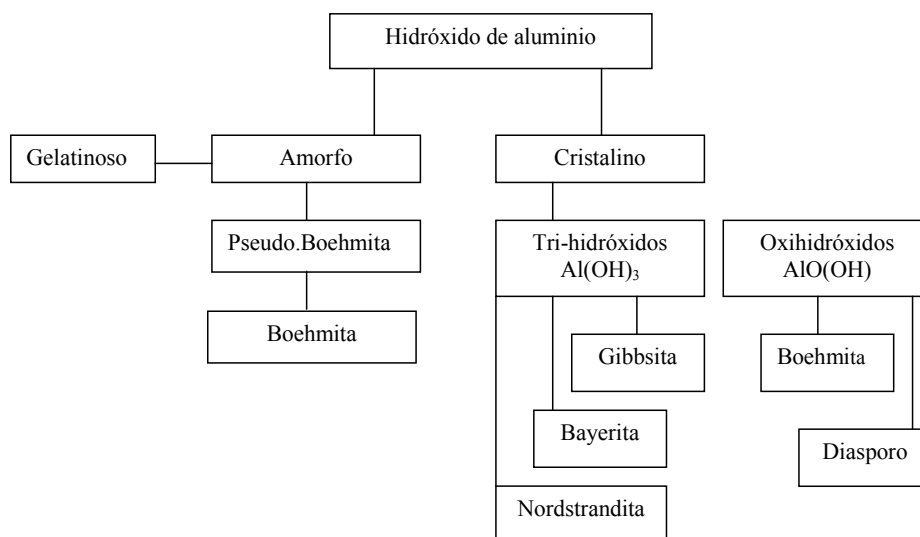
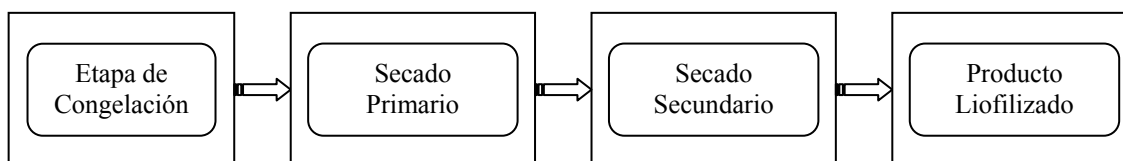


Fig. 1-1: Clasificación de los hidróxidos de aluminio ^[15]

1.3 LIOFILIZACION

La liofilización es un proceso mediante el cual, el solvente de un material o solución congelada es removido por sublimación bajo presión reducida. El proceso involucra el desarrollo de tres estados: congelación, secado primario y secado secundario ^[16].



En el proceso de liofilización, los componentes sólidos son retenidos en su lugar por el hielo rígido, preservándose así la integridad de las actividades y estructura química del producto, empleando la sublimación, que ocurre con el paso directamente del solvente sólido a la fase gaseosa sin pasar por la fase líquida. Este proceso fue inicialmente aplicado a la producción de materiales cerámicos por Schnettler y col. en razón de las ventajas que ofrece. Entre esas ventajas se hallan las siguientes ^[17]:

1. Se logra estabilidad en el almacenamiento a largo plazo de los diversos materiales.
2. Tiene aplicaciones en análisis químico donde es conveniente tener la muestra en forma seca o donde la concentración de la misma aumenta la sensibilidad del análisis.
3. Los componentes de la muestra permanecen estables y no cambian su composición química.

El proceso de liofilización, como se dijo anteriormente, está compuesto por tres etapas: una primera etapa de congelamiento, donde el producto es preparado para el proceso de sublimación, el cual consiste en enfriar rápidamente a presión constante, la muestra en estudio, tal como se indica en la figura 1-2 (ruta 1-2). Para soluciones, se recomienda rociar las mismas en forma de pequeñas gotas, dentro de un baño helado, bien sea hexano o nitrógeno líquido, con esto también se logra mayor área superficial y, por ende, reducir el tiempo durante la desorción del solvente. El tamaño de las gotas oscila en un rango aproximado de 0,01 a 5 mm ^[17]. En esta etapa son separadas estas gotas

congeladas para evitar su aglomeración, y así poder transferirlas al equipo de liofilización, donde el material se mantiene congelado. Las condiciones de temperatura y presión deben ser menores a las del punto triple de la solución ^[17].

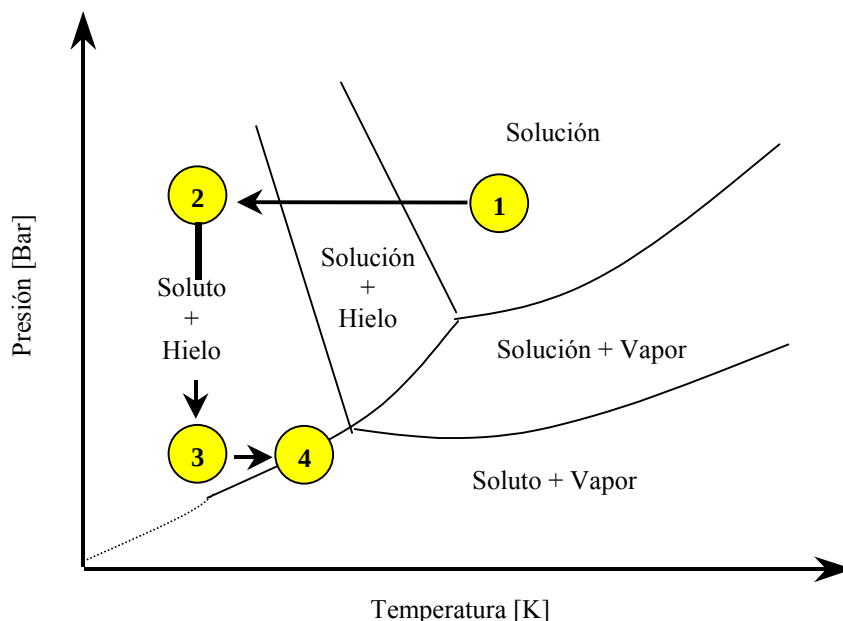


Fig. 1-2: Diagrama de fases, ruta de liofilización ^[16]

Una segunda etapa (secado primario) ocurre por sublimación del agua congelada, que depende del tamaño de los cristales de hielo formados durante la etapa de congelación. El solvente es removido en vacío, para esto es necesario disminuir la presión isotérmicamente (ruta 2-3). Luego se incrementa la temperatura del sistema, este incremento no debe ser de forma brusca debido a que el vapor de agua que se desprende de la muestra tiende a aumentar la presión del sistema produciendo la condensación del vapor de agua en las paredes de la cámara de vacío. El agua sublima isobáricamente (ruta 3-4) hasta que el material es deshidratado.

Finalmente, una tercera etapa (secado secundario) ocurre cuando el solvente es removido desde la cámara y una pequeña cantidad del agua absorbida puede ser removida por desorción. El agua límite es removida del producto por calor bajo vacío ^[16].

El procedimiento de liofilización ^[18] se lleva a cabo tomando en consideración varios factores, donde el más importante es la diferencia de presión del vapor entre el producto congelado y el colector. Por lo general, la liofilización más efectiva ocurre a la temperatura más caliente que pueda tolerar la muestra, pero permaneciendo aún congelada, y manteniendo la temperatura del colector y el vacío del sistema a los valores más bajos posibles.

En líneas generales, una vez finalizado el secado primario y todo el solvente (hielo) haya sublimado, aún hay humedad ligada en el producto. Durante el secado secundario, (fase final de la liofilización), un porcentaje del agua que estaba ligada fuertemente a los sólidos en la muestra, llamada agua sorbida es convertida en vapor. Este proceso denominado desorción es lento, porque el agua sorbida tiene una presión más baja que el líquido a la misma temperatura. La liofilización termina cuando la presión del vapor entre la muestra y el colector se iguala. Si se extrae el producto del sistema antes de que esté completamente seco, se puede degradar rápidamente y sufrir la pérdida de las características estructurales ^[18].

1.4 ALUMINA ALFA (α - Al_2O_3) – CORINDON

Es un compuesto químico, cristalino en estado sólido, de carácter inorgánico, tiene una fórmula bien definida (Al_2O_3) y es generado principalmente por procesos geológicos ^[19]. Su estructura se corresponde con una red de Bravais romboédrica que se aproxima a una red hexagonal ^[20]. La alúmina es uno de los compuestos químicos que cumple con el arreglo atomístico espacial tipo corindón (M_2O_3), tal y como se muestra en las figuras 1-3a y 1-3b, donde cada celda unitaria posee 30 iones divididos en 12 cationes Al^{+3} y 18 aniones O^{2-} ^[20].

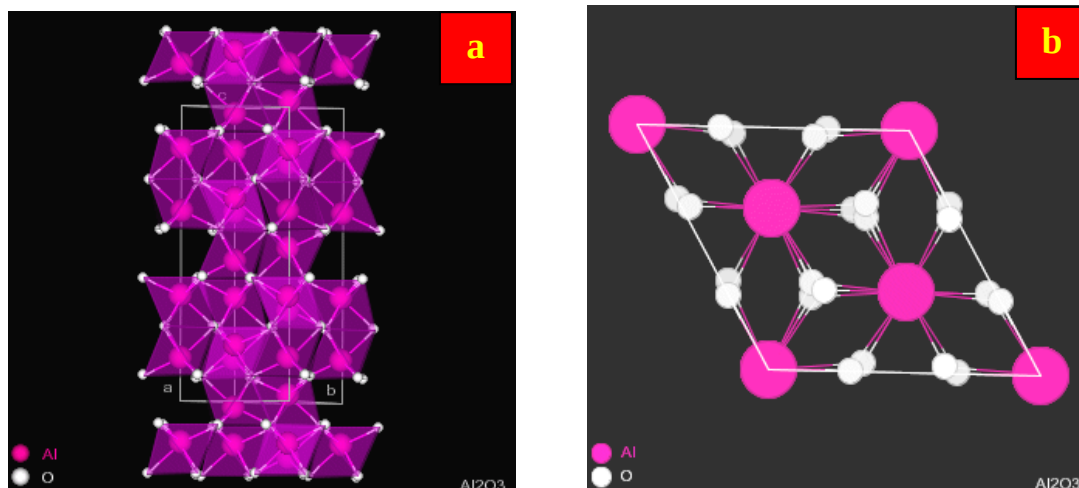


Fig. 1-3: a) Arreglo tridimensional de la estructura de corindón, b) vista superior de la red tridimensional.

El corindón puede ser incoloro o discretamente teñido de colores como azul, rojo, amarillo, etc., lo que se debe, principalmente, a que la estructura contiene algún elemento isomórfico en sustitución del catión Al^{+3} , lo que conlleva a la formación de lo que es conocido como piedras preciosas o semipreciosas. Una tabla resumen de estas variedades es mostrada en el anexo 1.

La $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ puede considerarse como una sub-red de aniones de oxígeno HCP, donde $2/3$ de los intersticios octaédricos están ocupados por los cationes de aluminio en un arreglo ordenado, en el que los aniones de oxígeno ocupan las posiciones $18c$ con coordenadas $(X, 0, \frac{1}{4})$ y los cationes de aluminio localizados en las posiciones $12c$ con coordenadas $(0, 0, Z)$ donde X y Z son $X = 0,306$, $Z = 0,347$ respectivamente. Tanto los valores de X y Z están desviados de los valores ideales ($1/3$). Los cationes de aluminio están desplazados a lo largo de la dirección $[0001]$ distorsionando la sub-red de oxígeno. Los parámetros reticulares para alfa-alúmina son $c = 12,97$ y $a = 0,475$, para obtener la relación $c/a = 2,73$, y corresponde a 6 capas de oxígeno a lo largo del eje c . Para una sub-red simple de oxígeno (con tres capas de oxígeno) $c/a = 1,58$, es decir, una relación ligeramente menor que el valor ideal de 1.63, asociado con el modelo de esferas rígidas [11].

La importancia de las alúminas se ha incrementado dada las propiedades tales como: elevada resistencia al corte; carencia de ductilidad; presencia de alta dureza y resistencia a la compresión; baja resistencia a las fracturas y eficiencia para convertirse en catalizador, lo que representa una gran utilidad tecnológica. Igualmente es uno de los materiales cerámicos mas avanzados, así que tiene amplia aplicación en el campo eléctrico, electrónico, al ser utilizada como recubrimiento sobre sustratos metálicos, modifica las propiedades eléctricas, químicas y ópticas de las superficies, reduciendo así su erosión y desgaste^[3].

1.5 ALUMINAS DE TRANSICION

Las alúminas de transición son estructuras cristalinas obtenidas mediante tratamiento térmico a temperaturas inferiores a la de obtención de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas alúminas de transición comienzan a formarse a partir de un compuesto precursor que en principio podría ser un hidróxido de aluminio, que a su vez, va a depender de la forma de síntesis del mismo.

Las alúminas de transición se pueden clasificar de acuerdo al arreglo de aniones de oxígeno en dos categorías, a saber: una de ellas en arreglo de aniones de oxígeno cúbico centrado en las caras (FCC), como las que se describen denotadas como $\gamma - \eta - \delta$ y θ ^[11,21] y la otra con arreglo de aniones de oxígeno hexagonal compacto (HCP), donde se describen como alúminas de transición κ y χ y la α – alúmina ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) ^[11,21,22].

1.5.1 Estructuras de Al_2O_3 con arreglo de aniones de oxígeno tipo (FCC)

Las estructuras de Al_2O_3 basadas en arreglos de oxígeno con empaquetamientos cúbicos centrados en las caras, son las formas γ y η (cúbico), θ (monoclínico), δ (tetragonal)^[22], de las cuales, las fases γ - y η - se describen como una estructura de espinela distorsionada ^[3,11,22]. La de estructura de espinela ideal se representa mediante un arreglo iónico de oxígeno FCC tipo AB_2O_4 como se observa en la figura 1-4, donde los aniones de oxígeno se encuentran ubicados en los sitios 32e, con los cationes de A y B ocupando las posiciones intersticiales de las posiciones tetraédricas 8^a de las 64 disponibles

y 16d de los 32 sitios intersticiales octaédricamente coordinados. La simetría de la red viene dada por el grupo espacial $Fd 3m$ ^[11].

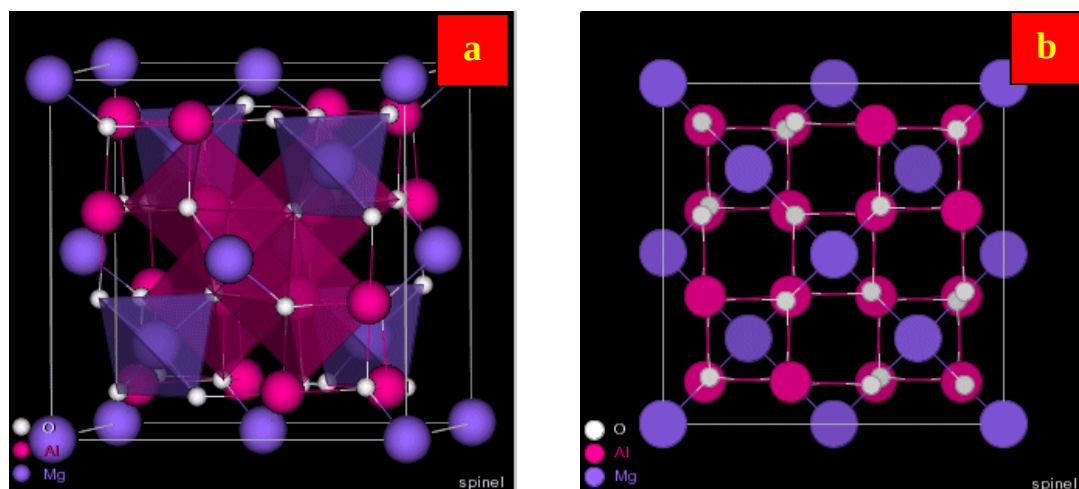


Fig. 1-4: a) arreglo tridimensional de la estructura ideal de espinela; b) vista superior de la red tridimensional, modelo estructural para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El modelo estructural comúnmente aceptado para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la espinela ideal y se supone que las posiciones Wyckoff 32e contienen iones de oxígeno, con arreglo compacto, mientras que un $21^{1/3}$ de los cationes de aluminio –para satisfacer la estequiometría Al_2O_3 – están distribuidos sobre los sitios 16d octaédricos y 8^a tetraédricos ^[11].

En la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 8/3 de las vacancias de aluminio se supone que están aleatoriamente distribuidas en los sitios tetraédricos, por consiguiente la sub-red catiónica es parcialmente desordenada comparada con la ideal. En vista de este desorden, las relaciones simétricas entre las posiciones catiónicas equivalentes permanecen como aquellas del grupo espacial $Fd 3m$ ^[11].

1.5.2 Estructuras de Al_2O_3 con arreglo de aniones de oxígeno tipo (HCP)

En los arreglos aniónicos de oxígeno hexagonal compacto (HCP), las fases κ - y χ - Al_2O_3 son las que cumplen con dicho empaquetamiento espacial, la κ - Al_2O_3 se describe como una distribución aleatoria de aniones de oxígeno sobre las posiciones coordinadas

octaédricas y tetraédricas del arreglo hexagonal, mientras que para la χ - Al_2O_3 , se han sugerido 3 celdillas unitarias diferentes, donde una es cúbica y las otras dos son hexagonales y donde los parámetros reticulares son para la cúbica $a = 7,95 \text{ \AA}$ y para las hexagonales $a = 5,56 \text{ \AA}$, $c = 13,44$, $a = 5,57 \text{ \AA}$, $c = 8,64 \text{ \AA}$, respectivamente.

Los principales precursores de las alúminas de transición, son los hidróxidos de aluminios, según Pradhan y col. ^[21] sufren una secuencia de transformaciones hasta la fase final de alúmina conocida como fase alfa (α), que va a depender del hidróxido de aluminio precursor y de la temperatura de tratamiento, esto indica, una determinada secuencia de transformaciones, tal y como puede observarse en la figura 1-5.

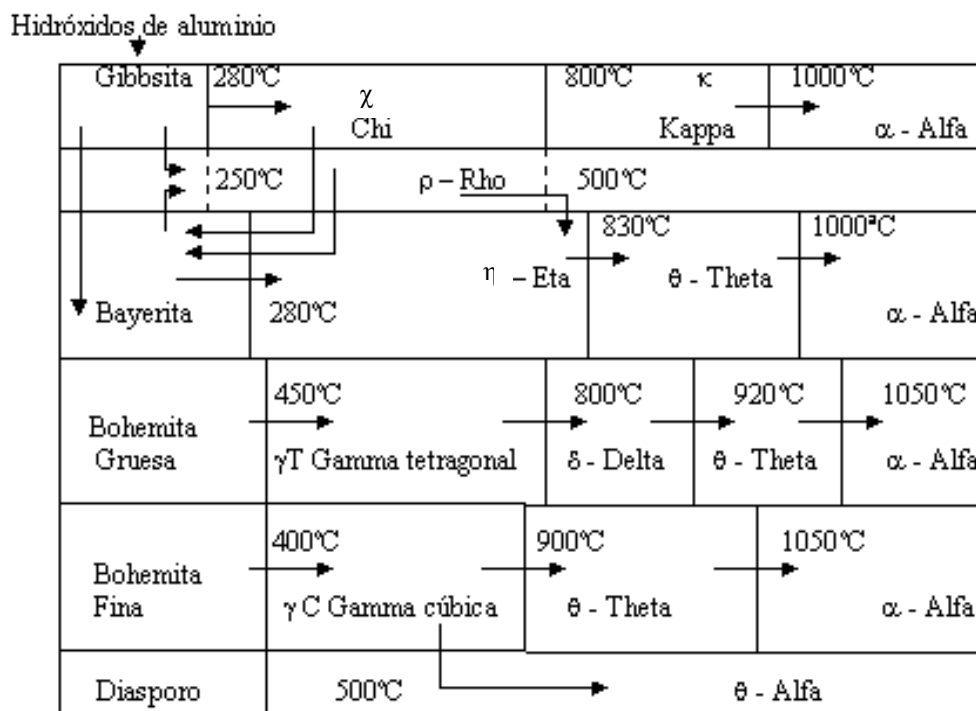


Fig.1-5: Esquema de alúminas de transición ^[3]

Por otra parte, las alúminas de transición no pueden ser consideradas como verdaderos polimorfos de alfa-alúmina, pues la secuencia de transformación no es reversible, es decir, que ni alfa-alúmina ni alguna de las alúminas de alta temperatura, pueden ser convertidas en alúminas de transición, las cuales ocurren a baja temperatura

[20,24]. Wefers y col. [25] las clasificaron como termodinámicamente inestables, aunque reproducibles. Algunos autores prefieren llamarlas “alúminas polimorfas metaestables” [11]. Finalmente, las alúminas de transición se emplean particularmente como absorbentes, catalizadores, revestimientos y abrasivos suaves [23].

1.6 TRIBOLOGIA

La Tribología es la ciencia que estudia los fenómenos relacionados con el desgaste y la fricción de los materiales [26], esto es, la interacción entre dos superficies en contacto en movimiento relativo y los fenómenos que provocan la pérdida del material, formación de micro-grietas, corrosión o fatiga y, en algunos casos, hasta fractura [1].

Las piezas cuyas superficies permanecen en contacto en movimiento relativo, constituyen un sistema tribológico, el cual, al estar integrado por dos piezas, recibe el nombre de “pares” (par tribológico). En función del tipo de contacto, los “pares” se clasifican en “inferiores” cuando, teóricamente, la zona de contacto es una superficie, y “superiores”, cuando el contacto ocurre, teóricamente, en un punto o en una línea [1]. Los sistemas tribológicos se caracterizan por varios factores mecánicos a saber [1]:

- a.- Superficies conformes o no conformes, cuya característica se expresa por la relación entre los radios de curvatura r_1 y r_2 .
- b.- Presencia o no de lubricante, tipo y espesor mínimo de la película
- c.- Régimen cinemático caracterizado por la velocidad relativa entre las dos superficies $V_1 - V_2$, donde V_1 y V_2 son las velocidades individuales de las piezas referidas a un subsistema de coordenadas fijo.
- d.- El régimen dinámico, o lo que es lo mismo, la carga aplicada W y la fuerza de fricción asociada μW
- e.- El micro-perfil de la superficie, -la rugosidad- que determina la superficie real de contacto y la presión real en esa superficie [1].

Es de hacer notar la importancia que desempeñan las propiedades físicas, químicas, mecánicas y metalúrgicas de los materiales de los elementos componentes del sistema, así como otros tribo-parámetros como son: carga, temperatura, humedad, presión, etc.. Existen teorías sobre fricción y desgaste, que han tratado de relacionar el coeficiente de fricción y resistencia al desgaste con los distintos factores que intervienen en un sistema tribológico,^[26] y una de las primeras teorías que ha relacionado el coeficiente de fricción con la dureza y el esfuerzo superficial de corte, ha sido la de Bowden y Tabor, que tiene como premisa la observación experimental de que el A_r (área real) de contacto es directamente proporcional a la fuerza normal (F_n) e inversamente proporcional a la dureza (H). $A_r = F_n/H$.^[1]

Por otra parte, la teoría de desgaste para materiales homogéneos establece una relación entre el volumen de material removido y la distancia de deslizamiento, mediante la expresión $V / S = k (L / H)$, donde ^[2,26,]:

V = volumen perdido en m^3
 S = distancia de deslizamiento en m.
 L = carga aplicada en N
 H = dureza del material en N/m^2
 k = constante de desgaste

La magnitud del coeficiente o constante de desgaste, generalmente depende del modo de desgaste y de los materiales que entren en contacto ^[2].

Lo que sí confirma la ecuación general de desgaste, es el precepto fundamental de que la resistencia al desgaste aumenta (o el volumen del desgaste disminuye) con el aumento de la dureza, por lo que la dureza permanece como indicador válido de resistencia al desgaste del material ^[2].

Ahora bien, Rabinowicz E. ^[27] identifica cuatro formas principales de desgaste: adhesivo, abrasivo, corrosivo, y por fatiga ^[2], considera que cada proceso de desgaste

obedece a sus propias leyes y, en muchas ocasiones, actúan de tal manera que influencia a los otros.

Desgaste adhesivo: también llamado desgaste por fricción o deslizante, consiste en el deterioro de dos superficies que se encuentran en contacto deslizante ^[2], (figura 1-6). El enlace entre los dos materiales, se presenta debido al contacto íntimo al cual llegan ambas piezas por las altas presiones específicas en la zona de contacto entre las superficies, lo que provoca interacción de las asperezas superficiales que chocan y al fracturarse, transfieren el material de una pieza a otra o se desprenden como partículas libres ^[1,28].

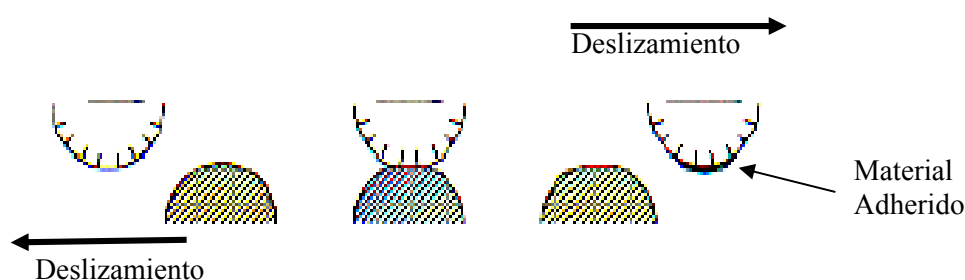


Fig. 1-6: Representación esquemática de desgaste adhesivo ^[28]

Este desgaste, debido a importantes fuerzas de adhesión que aparecen cuando las dos superficies entran en contacto, provoca en la superficie desgastada aspecto de ralladuras irregulares y superficiales.

Desgaste abrasivo: Este desgaste ocurre cuando partículas duras penetran en la superficie de una pieza y desplazan el material con o sin formación de partículas libres o virutas ^[1]. Forma ralladuras profundas en la superficie desgastada, bien por deformación plástica (indentación) o por deformación y desprendimiento del material ^[1,2], (figura 1-7).

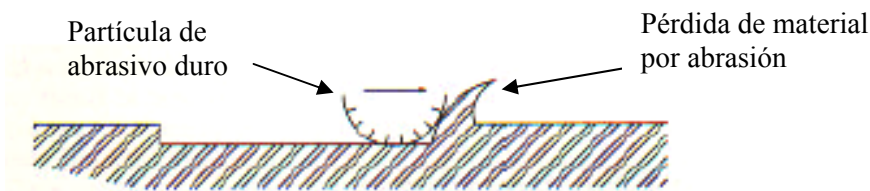


Fig. 1-7: Representación esquemática de desgaste abrasivo ^[5]

Desgastes por oxidación: Este proceso involucra los productos de oxidación que forman parte de la superficie desgastada. Son usualmente más duros que el metal base de donde se formaron. En este mecanismo de desgaste, es importante tanto el incremento de la temperatura local como la naturaleza y cantidad de sustancias formadas: Estas películas por ser más duras, crean protección sobre el material, pero si el espesor de la misma alcanza un valor crítico, se vuelven frágiles y están propensas a ser removidas, lo cual, al dejar expuesto el material, permite que el proceso vuelva a comenzar y como las partículas son duras, se convierten en un tercer cuerpo que promueve el desgaste abrasivo, (figura 1-8).

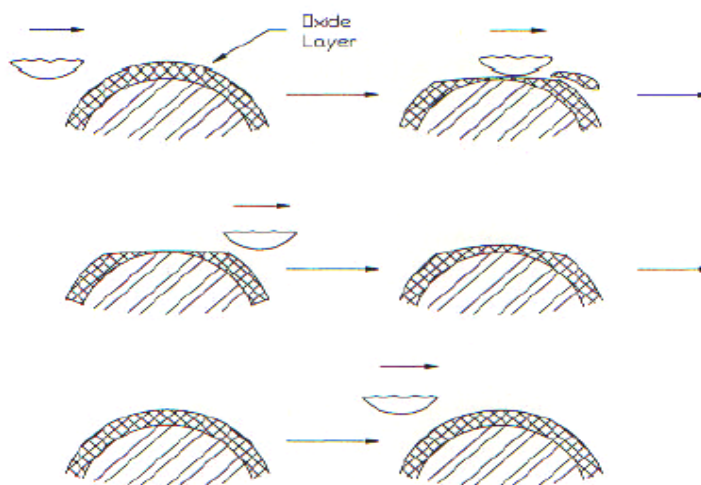


Fig. 1-8: Representación esquemática de desgaste por oxidación ^[28]

Desgaste erosivo: Este desgaste es aquel que se produce por impacto de partículas sólidas, generalmente inmersas en un fluido en movimiento, a una velocidad superior de 1

m/seg. ^[26]. El mecanismo de desgaste depende de variables inherentes a las partículas, tales como forma, tamaño, dureza, ya que, por ejemplo, las partículas de forma angulosa causan una tasa de erosión más alta que las partículas redondeadas; partículas de mayor dureza que la del material, tienden a producir efectos de desplazamiento o corte del material, en tanto que las de menos dureza que la de la superficie, tiende a rebotar, agrietarse o pulverizarse ^[30].

Igualmente, hay que tomar en consideración las variables que se refieren al flujo, a las de la partícula y a las del material. Las del flujo tienen que ver con velocidad (v), ángulo de incidencia (ϕ) y concentración de partículas en el flujo. En cuanto a las partículas, importan la forma, tamaño, dureza y tipo de fractura, y, en relación a las del material, están la dureza, la microestructura, el comportamiento de trabajo, etc. ^[2,26]

Entre las variables antes mencionadas, el ángulo de incidencia es aquel que forma la dirección de la partícula con la superficie que impacta ^[26], (figura 1-9).

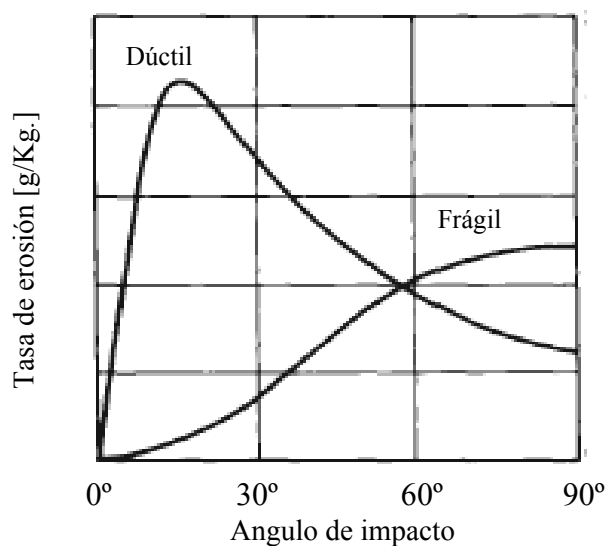


Fig. 1-9: Representación esquemática de desgaste erosivo para materiales con comportamiento frágil y dúctil ^[26]

La velocidad de erosión se expresa como volumen perdido por unidad de masa del material que erosiona, pudiendo establecerse empíricamente como:

$$E = M_p K F(\alpha) V^n, \text{ donde} \quad (\text{ec.1})$$

E = velocidad de erosión

M_p = masa de las partículas que impactan

K = coeficiente de desgaste

$F(\varphi)$ = función que describe la dependencia de la tasa de erosión con el ángulo de impacto

φ = ángulo de impacto

V = velocidad de las partículas que impactan

N = exponente que depende del material (varía de acuerdo al tipo de material, bien sean cerámicos o dúctiles)

Los mecanismos predominantes en materiales dúctiles son la deformación plástica, debido al ataque reiterado de las partículas que producen aumento del esfuerzo, llegando hasta la fluencia del material y el corte del mismo previamente deformado ^[26].

En los materiales cerámicos, el mecanismo de erosión varía de acuerdo a si es homogéneo o heterogéneo (cerámicas densas o materiales porosos). En los primeros, el mecanismo predominante es desmoronamiento o “chipping” y el de propagación de grietas. Generalmente las cerámicas densas se erosionan por fractura frágil, aunque se han observado zonas de deformación plástica. La formación y crecimiento de zonas plásticas, determina el tipo de grietas que se forman durante el impacto ^[25]. Durante la parte inicial de la carga, el esfuerzo asociado a la zona plástica es crucial para la nucleación de grietas laterales y radiales en la zona de impacto ^[26].

Cuando las grietas perpendiculares a la zona de impacto alcanzan la superficie, causan degradación del material. Cuando la partícula que impacta deja la superficie, una segunda serie de grietas laterales son formadas en la zona de impacto. Estas crecen en forma paralela propagándose a la superficie libre del material, produciendo la fractura o desprendimiento de una porción del material ^[26].

Desgaste por delaminación: Este desgaste considera mecanismos complejos de adhesión y deformación plástica. Suh, N y col.^[31] en su teoría clásica de desgaste por delaminación, describe eventos secuenciales para tratar de explicar este fenómeno que produce la generación de virutas^[26], como se indica a continuación:

- Cuando dos superficies deslizantes entran en contacto, las cargas normales y tangenciales transmitidas a través de los puntos de contacto por la acción adhesiva y de desplazamiento de material, provocan que las asperezas blandas de la superficie sean fácilmente deformables, llegando a la fractura de las mismas por la acción de una carga sostenida. Una vez que la superficie se ha vuelto relativamente plana, el contacto aspereza-aspereza de las dos superficies inter-actantes cambia a un contacto aspereza-plano haciendo que cada punto a lo largo del material de menor dureza, sea sometido a cargas sostenidas y genere un corte en su superficie.
- La tracción de la superficie generada por las asperezas de mayor dureza en la superficie del material blando, inducen una deformación plástica la cual se incrementa por la acción de una carga repetida.
- Como la deformación debajo de la superficie es continua, produce la nucleación de grietas debajo de esta. La nucleación de grietas muy cerca de la superficie, no es favorecida debido al estado triaxial del alto esfuerzo de compresión que existe debajo del área de contacto.
- Una vez que las grietas se presentan, estas son propagadas por la acción de la carga y la deformación, creciendo en dirección paralela a la superficie.
- Cuando las grietas finalmente se propagan hasta la superficie, se desprende una larga y delgada capa de material. El espesor de esta capa es controlado por la profundidad a la cual se generó el crecimiento de grietas. Este es gobernado por la carga normal y tangencial sobre la superficie^[26].

Por otra parte, Rabinowicz E.^[27] considera que la oxidación, erosión, erosión por cavitación e impacto, los cuales son a veces clasificados como tipos de desgaste, en realidad no lo son; plantea que en la mayoría de los casos, todas las formas de desgaste

pueden resultar de la introducción de energía mecánica en el sistema, por lo que puede haber desgaste adhesivo por erosión, abrasión por erosión, corrosión por erosión y, por consiguiente, todas dentro de un mismo proceso erosivo ^[2].

Fricción: En cuanto a las teorías de fricción, se ha tratado de relacionar el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste ^[26].

La fricción superficial es un proceso de disipación de energía que aparece en la zona de contacto real de dos sólidos, debido a su movimiento tangencial relativo, bajo la acción de una fuerza externa ^[26].

La fuerza de fricción (f_f) es un término introducido para cuantificar ese fenómeno y es el resultado de las fuerzas de resistencia tangencial en los puntos de contacto real cuando un cuerpo desliza sobre la superficie de otro ^[26]. El coeficiente de fricción (μ) definido por Amontons es directamente proporcional a la (f_f) e inversamente proporcional a la fuerza normal aplicada (N). $\mu = f_f / N$. La evolución del coeficiente de fricción en función del deslizamiento se muestra en la figura 1-10 ^[26].

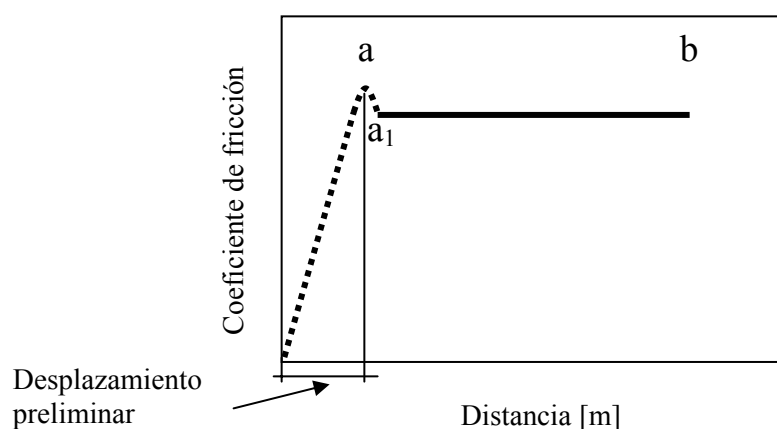


Fig.1-10: Representación esquemática de la variación del coeficiente de fricción en función del deslizamiento

En la figura 1-10 se muestra la resistencia tangencial al deslizamiento preliminar (running – in) conocido como el coeficiente de fricción incompleto. El máximo coeficiente de fricción (punto a) corresponde a un punto de transición entre los deslizamientos y el deslizamiento donde se estabiliza el coeficiente y este es llamado el coeficiente de fricción estático. Después de los desplazamientos preliminares (línea a₁-b) el coeficiente se estabiliza a lo largo del desplazamiento y este es denominado el coeficiente de fricción en estado estacionario [26].

Durante el desplazamiento preliminar se llevan a cabo diferentes procesos, tales como cambios en la geometría de las superficies interactuantes y en las propiedades físico-químicas de las capas superficiales de los materiales, los cuales se manifiestan generalmente, por disminución del trabajo de fricción, de la temperatura y la tasa de desgaste. La transición desde el estado inicial de la superficie hasta el estado estacionario o superficie de equilibrio, está acompañada de cambios complejos irreversibles en las finas capas superficiales [26].

Existen diferentes factores que influyen en el desplazamiento preliminar, en el que los importantes son la carga y la velocidad, las características físico-químicas iniciales del material y el medio de lubricación. Parámetros asociados a estos incluyen la temperatura, la cual aumenta al incrementar la fricción y cambios físico-químicos durante el deslizamiento [26].

1.7 TERMORROCIADO

Los tratamientos superficiales para metales son muy diversificados; algunos son de carácter bastante simple como en el caso del granallado, y otros, en cambio, muy sofisticados como en el caso de deposición química en fase de vapor (CVD, siglas en inglés), deposición química en fase de vapor asistido por plasma (PACVD), y diversas técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD, siglas en inglés) [2,22,32]. Los tratamientos superficiales podemos clasificarlos de la siguiente manera:

- *Tratamientos que modifican la composición química de la superficie por:*
 - Endurecimiento intersticial: cementación, nitruración, cianuración, sulfonitruración, borurado.
 - Tratamiento por difusión: aluminizado, siliconado, cromado, sulfurizado.
 - Tratamiento químico: ataque químico superficial, oxidación.
- *Tratamientos que modifican la microestructura de la superficie por:*
 - Tratamientos mecánicos: granallado y laminado.
 - Tratamientos térmicos: endurecimiento por llama, por inducción o fusión superficial seguida de temple.
 - Tratamientos termo-mecánicos.
- *Tratamientos con aporte de material sobre la superficie:*
 - Electroplateado, plateado no eléctrico, soldadura, termorrociado, implantación de iones y plateado iónico ^[32].
 - CVD y PVD con una infinita gama de técnicas de deposición de recubrimientos.

En cuanto al tratamiento con aporte de material sobre la superficie, se tiene una gran cantidad de revestimientos que pueden cumplir con diversos requerimientos, estos son mostrados en la tabla 1-2

Tabla 1-2: Material de aporte para revestimiento y funciones que cumple

Función del recubrimiento	Recubrimiento usado ^[1]
Reduce el desgaste	Carburo, Nitruro de Ti
Reduce la fricción	Teflón, Mo ₂
Aumenta la fricción	Ti, Abrasivos ligados
Mejora la lubricación	Cobre, Plomo
Mejora la resistencia a altas temperaturas y alta carga	Ni. y sus aleaciones
Previene la adhesión	Plateado con Au, Ag
Reduce el desgaste corrosivo	Cr. Y sus aleaciones
Reduce la rugosidad de la superficie	Plateado con Ag
Previene la erosión de partículas sólidas	Aleaciones de Co, Mo.

Ahora bien, desde el punto de vista de resistencia mecánica al corte, se distinguen dos tipos de revestimientos, a saber:

- *Revestimientos duros:*
 - metales, aleaciones metálicas – cerámicas y compuestos no metálicos duros (óxidos, boruros, nitruros), diamante y/o carbono parecido al Diamante (diamond like-carbon – DLC, siglas en inglés)
- *Películas de baja resistencia de corte que se emplean como lubricantes sólidos:*
 - Compuestos orgánicos: jabones, grasas
 - Metales blandos: indio, estaño, plomo, plata
 - Polímeros: teflón, polietileno, metacrilatos

En cuanto a la prevención de los fenómenos de desgaste mecánico y mecano-químico por deposición de materiales duros, existen diversas técnicas entre las que se hallan, como las más empleadas, el revestimiento por soldadura y por termorrociado ^[32].

1.7.1 Revestimientos antidesgaste de capa gruesa

Los revestimientos por soldadura y por termorrociado, como tratamientos antidesgaste, juegan un importante papel debido a las ventajas que presentan. Según la American Welding Society (AWS), el revestimiento por termorrociado es considerado dentro del grupo de soldaduras especiales denominado “hardfacing” ^[32,33], dada la semejanza de los equipos que se emplean y al hecho de que, en gran proporción, los materiales de aporte son suministrados en forma de electrodos (barras o alambres); no obstante, es de hacer notar que, en cuanto a la técnica de deposición, existen diferencias entre ambos, esto es, que los revestimientos por soldadura consisten en la aplicación de cordones de soldadura contiguos que luego se mecanizan para dar el acabado superficial requerido, en tanto que en los revestimientos por termorrociado, el material de aporte se deposita sobre el sustrato en forma de capas uniformes, con una estructura de tipo sinterizado. Otra similitud que puede atribuirse a ambas técnicas de revestimiento, es que

para mejorar la adherencia con el empleo de termorrociado se requiere fundir el revestimiento, con lo que se logra una estructura semejante a la obtenida por soldadura [32,34].

1.7.2 El Termorrociado

Es una técnica mediante la cual se recubre un sustrato con partículas fundidas, en estado semiplástico (semi-fundidas) que se proyectan en forma atomizada a alta velocidad sobre una superficie convenientemente acondicionada ^[5], (figura 1-11).

Dependiendo de la configuración del equipo, el material de aporte puede ser suministrado bien en forma de alambres o bien en forma de polvo, sólo que deberá poseer como propiedad principal el que no varíe su composición cuando se halle sometido a altas temperaturas. Los materiales pueden ser aleaciones metálicas, cerámicos, materiales compuestos (cermets) refractarios, etc. ^[5].

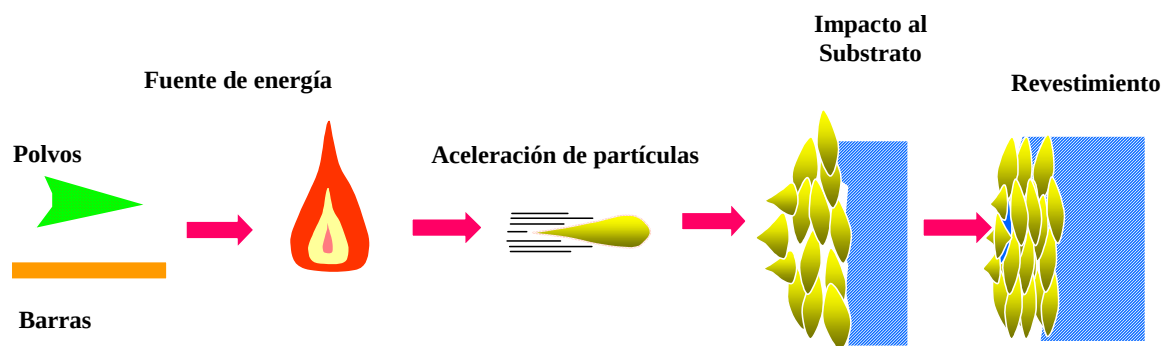


Fig. 1-11: Esquema representativo del proceso de termorrociado ^[35]

La aplicación de revestimientos, independientemente de la técnica que se emplee, necesita preparación previa de la superficie del sustrato a recubrir. Una de esas técnicas se lleva a cabo colocando dicha superficie en las mordazas sujetadoras de un torno mecánico, a la que seguidamente se le realiza una pasada de mecanizado con la cuchilla del mismo, generando así una rosca de 24 hilos ^[33]. Este procedimiento produce en la superficie del

substrato, ranuras con profundidades entre 0.05 a 0.2 mm. Igualmente, puede efectuarse un granallado con arena, lo que permitiría lograr un aumento en la rugosidad del material, creándose así un perfil de anclaje para el revestimiento. Es de importancia fundamental, la morfología macroscópica de las partículas con las que se lleva a cabo el granallado de la superficie, ya que de ella dependerá la condición final del substrato antes de su revestimiento ^[2,36,37].

Según estudios realizados por diversos autores ^[32], la morfología de las partículas para el granallado debe ser mixta, esto es, redondeada y angular. Ello es debido a que el impacto de los granos con zonas morfológicas parcialmente esféricas, produce rápidamente ondulaciones en la superficie por alta eficiencia de la transformación de la energía cinética de las partículas (energía de impacto) en energía plástica del substrato y las zonas parcialmente angulares, al impactar al substrato, producen un efecto de corte que lleva a la formación de micro-asperezas. Las ondulaciones superficiales incrementan el área de contacto entre el revestimiento y el substrato, en tanto que la presencia de micro-asperezas facilita el enlace mecánico con las partículas constituyentes del depósito. Ambos efectos, presentes en una proporción balanceada, favorecen la adhesión depósito-substrato.

En algunos casos, cuando se requiere una óptima adhesión del revestimiento al substrato base, se procede a ejecutar posterior al termorrociado, una fusión del depósito como segunda operación. Esta consiste en realizar el calentamiento del revestimiento hasta la temperatura de fusión, permitiendo así la coalescencia de tipo metalúrgico tanto de las partes del material entre sí, como con el substrato base ^[4,32].

Los procesos de termorrociado varían entre sí, dependiendo de la fuente de energía que se emplee para calentar el material de aporte, lo cual puede realizarse por diversos medios. Tales medios se clasifican en dos grandes grupos, bien sea por procesos de combustión o por acción de arco eléctrico. Entre ellos tenemos:

1) Procesos por Combustión:

- (a) Rociado por llama.
- (b) Rociado por High Velocity Oxygen Fuel (HVOF).
- (c) Rociado por detonación.

2) Procesos Eléctricos:

- (a) Proyección por arco eléctrico.
- (b) Proyección por arco de plasma.

1) Procesos por combustión.

- (a) Rociado por llama

En el presente trabajo se empleará una pistola oxiacetilénica para la producción de los revestimientos, es así como se desarrolla a continuación este tópico en específico. Los procesos de combustión constituyen la forma más antigua de termorociado, pudiendo ser empleado con gran cantidad de materiales de aporte o alimentación, dentro de los que se incluyen alambres o barras de materiales metálicos o cerámicos, y polvos de carácter metálico o no metálico.

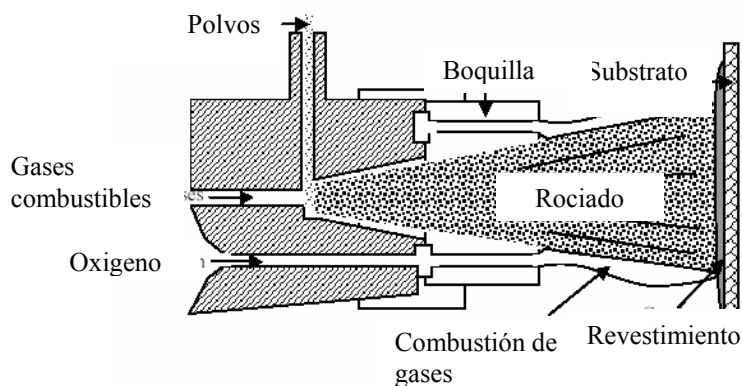


Fig. 1-12: Esquema de termorociado por llama oxiacetilénica ^[34,37]

El material que alimenta continuamente la pistola es fundido en una llama de combustible gaseoso y propulsado hacia el sustrato en una corriente de gas atomizante ^[6]. figura 1-12. Algunos de los gases usados como combustible son el acetileno y el propano, siendo una práctica común el empleo de aire como gas atomizante. Las mezclas de gases que se utilizan son las mismas que para la soldadura y corte en llama de gas. La llama oxiacetilénica alcanza temperaturas aproximadas a los 2400° C y al controlar las proporciones entre los gases combustibles oxígeno y acetileno, se pueden establecer atmósferas oxidantes, reductoras y neutras. ^[32].

La técnica de termorrociado antes descrita, fue la primera empleada para la deposición de capas resistentes al desgaste o a la corrosión y, hasta la fecha, sigue siendo una de las más usadas debido a su versatilidad ^[1]. Algunas de las ventajas que ofrece el rociado por llama son:

- Buena calidad de la superficie depositada debido al espesor de la zona de fusión.
- Posibilidad de depositar prácticamente cualquier material metálico o no metálico suministrado en forma de alambre, barras o polvos. Se exceptúan aquellos materiales que al fundirse en presencia de oxígeno se quemen.
- Sencillez y portabilidad del equipo.
- Sencillez del procedimiento de aplicación, ya que no es necesario mano de obra especializada para el manejo y el control del equipo ^[32].

Entre las desventajas tenemos ^[32]:

- La tasa de deposición es menor que en las otras técnicas de termorrociado, y el espesor máximo en cada pasada no debe exceder de 0.3 mm.
- El grado de porosidad de la superficie es mayor que en los otros procesos de termorrociado.

1.8 SUPERALEACIONES

El término “superalaciones” fue dado a un grupo de aleaciones desarrolladas, posterior a la segunda guerra mundial, principalmente para aplicaciones de alta exigencia. Sus primeras aplicaciones fueron en turbinas para aviones que requerían un gran desempeño a elevadas temperaturas y en tubos súper cambiadores de calor. Años después, debido a la versatilidad de las mismas, han llegado a tomar un gran auge a escala industrial.

Las superaleaciones están basadas en los elementos del grupo VIIIB de la tabla periódica y normalmente consisten en combinaciones de Fe, Ni, Co y Cr y en menor cantidad elementos como W, Mo, Ta, Ti y Al. Del grupo de las superaleaciones, las mas desarrolladas son las base níquel, las base cobalto y algunas base hierro.

Algunas características en cuanto a estructura y microestructura de las superaleaciones base Níquel son:

- *Matriz de la aleación (γ):* Matriz continua con estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC, contienen normalmente un porcentaje alto de elementos en solución sólida como cobalto, cromo, molibdeno y tungsteno.
- *Gamma prima (γ'):* Se presenta en aleaciones que tengan contenidos de aluminio y titanio en proporciones mutuas para una fracción de volumen alta de precipitados de FCC γ' .
- *Carburos:* El carbono se añade en porcentajes aproximados entre 0,05-0,2% y frecuentemente es el causante de que reaccionen elementos reactivos y refractarios presentes, para la formación de carburos primarios MC, que durante tratamientos térmicos y bajo condiciones de operación, se descomponen generando carburos tipo $M_{23}C_6$ y M_6C que pueblan los límites de grano.
- *Fases TPC o de estructura HCP:* son fases indeseables que se forman bajo ciertas condiciones de operación, entre estas fases se tiene las σ , μ y laves, las cuales se forman y promueven baja resistencia a la ruptura y de la ductilidad.

Las superaleaciones contienen una variedad de elementos en un gran número de combinaciones para producir los efectos deseados. La tabla 1-3 contiene una lista de los efectos que se logran con la aleación de elementos en superaleaciones.

Tabla 1-3: Función de los elementos aleantes en las superaleaciones base níquel

Elemento	Efecto
Cromo	Resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente; reforzamiento por solución sólida.
Molibdeno, Tungsteno	Reforzamiento por solución sólida, formación de carburos tipo M_6C .
Aluminio, Titanio	Formación de fase γ , $Ni_3(Al,Ti)$, endurecimiento por precipitación; Ti forma carburos MC; Al aumenta la resistencia a la corrosión.
Cobalto	Elevación de la temperatura solvus de γ' .
Boro, Circonio, Hafnio	Mejoramiento de vida a la fractura por el incremento de la ductilidad, B promueve la formación de boruros y disminución de eutéctico; Hf forma carburos tipo MC y también promueve la formación eutéctica $\gamma-\gamma'$ en aleaciones de fundición.
Carbono	Forma carburos tipo MC, $M_{23}C_6$ y M_6C .
Tantalio	Reforzamiento por solución sólida; forma carburos MC; aumenta la resistencia a la oxidación.

Los revestimientos con matriz a base de níquel, exhiben alta dureza en un amplio rango de temperaturas, como puede observarse en la figura 1-13. Las capas depositadas que contienen níquel y cromo forman, a temperaturas de 800°C a 100°C, películas de óxido complejo de Ni y Cr($NiCr_2O_4$) que retardan el desgaste adhesivo a estas temperaturas. Sin embargo, a 300°C el óxido simple de Ni, es friable y favorece el desgaste abrasivo^[32].

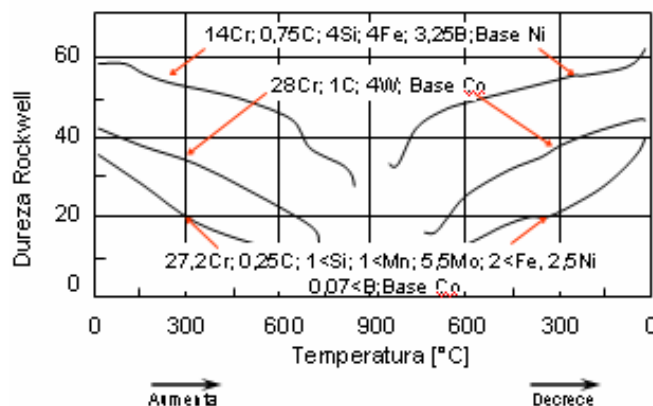


Fig. 1-13: Variación de la dureza en función de la temperatura para diversas aleaciones ^[32]

El empleo de las aleaciones base níquel es muy variado debido a las ventajas que presenta y a su gran resistencia a la corrosión frente a medios sulfúricos. Según diversos autores ^[32, 38, 39] estos tipos de revestimientos poseen comportamientos similares a de las superaleaciones base cobalto. Los que generalmente son empleados en componente mecánicos críticos, tales como asientos de válvulas para motores de combustión, en los que los base níquel han desplazado progresivamente a los de base cobalto.

La deposición de materiales a base de níquel, solamente es posible cuando a las mismas se les agrega boro y silicio en proporciones aproximadas entre 2-4%, lo cual es debido a que dichos elementos forman eutécticos en el sistema cuaternario Ni-Cr-B-Si que disminuyen el punto de fusión de la aleación en un rango de 1000- 1100 °C ^[32,40]. La composición de la aleación que se empleará en este trabajo es 15%Cr, 3,2%B, 3,8%Si; 3,5%Fe en base Ni.

Estas aleaciones son genéricamente llamadas autofundentes, lo que se debe, a que el boro y el silicio actúan como desoxidantes, ya que durante la deposición se produce oxidación preferencial de dichos elementos ^[40,41,42].

CAPITULO II

2.- *PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

Esquema general del procedimiento experimental empleado para la obtención y caracterización de los polvos producidos vía Sol-Liofilización y revestimientos generados con aleación Ni-Cr-B-Si obtenidos mediante termorrociado por llama oxiacetilénica.

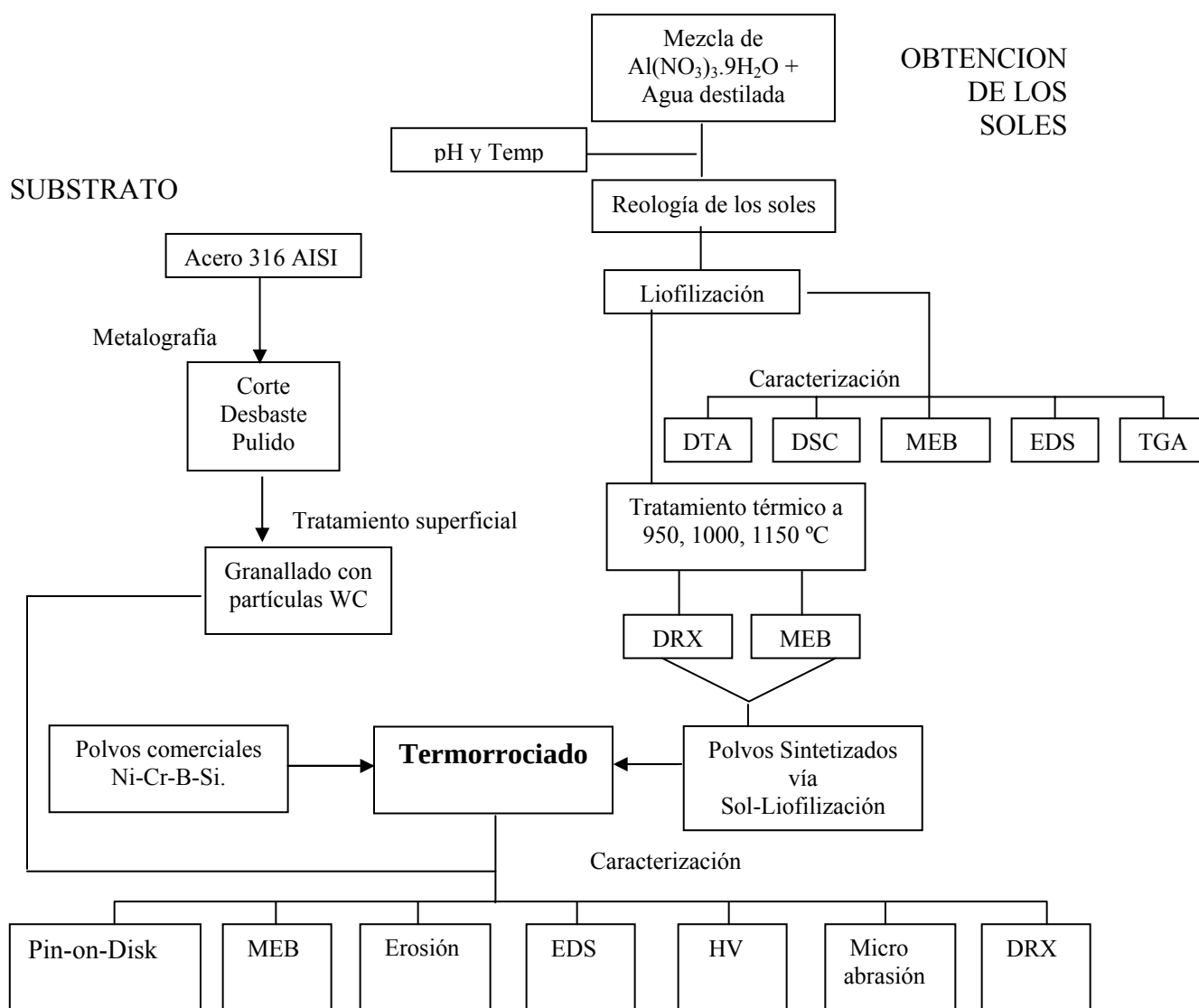


Fig. 2-1: Diagrama de flujo del procedimiento experimental empleado

2.1 Preparación de los soles y obtención de los hidróxidos de aluminio.

La preparación de los soles se llevó a cabo empleando 50 grs. de una sal de nitrato de aluminio nona-hidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ marca Aldrich® diluida en 1.250 ml de agua destilada; luego se procedió a efectuar agitación y calentamiento del sistema hasta un rango de temperatura entre 80-85°C en una plataforma termo-magnética marca Thermotech que posee dos dispositivos, uno para control de temperatura y otro para el control de la velocidad de agitación.

A fin de obtener diversos soles a diferentes valores de pH, para la obtención del hidróxidos de aluminio, se añadió al sistema, una solución de amoníaco (NH_4) al 25% marca Aldrich®, para lo cual se usó una bureta graduada (figura 2-2), variando el volumen de amoníaco de acuerdo al valor de pH requerido (entre 5 y 12).

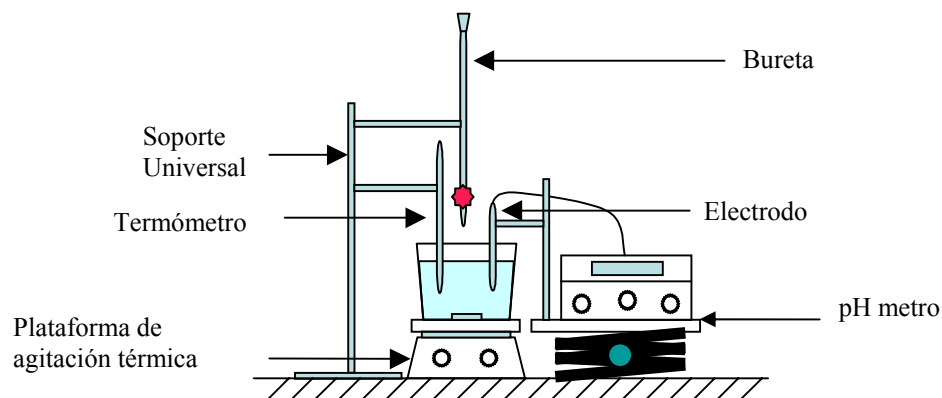


Fig. 2-2: Esquema de equipo para preparación de los soles y geles de hidróxidos de aluminio

2.1.1 Determinación de la viscosidad de los soles

Para hallar la viscosidad cinemática de cada uno de los soles, se empleó un viscosímetro de capilar marca Cannon sumergido en un baño de aceite lubricante a

temperaturas de 25°C, 45°C y 65°C, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo cuando el tiempo de estabilidad del baño fue igual a 1500 seg. para cada una de las temperaturas de ensayo ya mencionadas. Se colocaron 4 capilares simultáneamente, y una vez transcurridos los 1500 seg., se procedió a medir el tiempo que tardaba un volumen fijo de solución en fluir en sentido vertical entre marcas previamente establecidas de los capilares (figura 2-3).

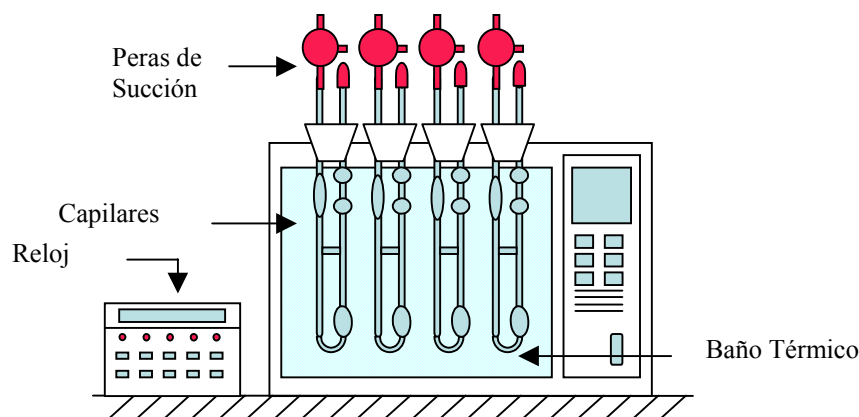


Fig. 2-3: Esquema de equipo para determinación de viscosidad cinemática de los soles

2.1.2 Metodología para liofilización de los soles

2.1.2.1 Etapa de congelación

En un recipiente de anime al que se le agregó nitrógeno líquido, se introdujo otro recipiente concéntrico de menor radio (vaso de precipitado de 500 ml de capacidad, marca Pyrex), con 200 ml de nitrógeno líquido. Seguidamente se añadió gota a gota cada la solución en estudio (soles a diversos pH) al vaso de precipitado mediante el empleo de una jeringa, procediéndose, así mismo, a la agitación manual del sistema con un agitador de vidrio, a fin de impedir la aglomeración de las pequeñas esferas de producto congelado. (Figura 2-4).

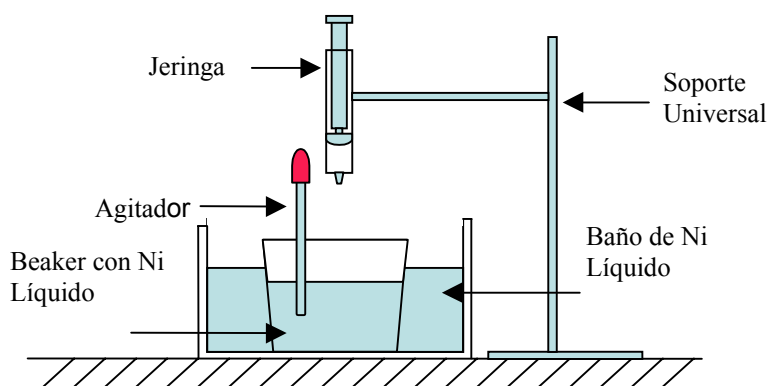


Fig. 2-4: Esquema de equipo para congelación de los soles

2.1.2.2 Etapa de extracción del solvente o sublimación

El producto congelado fue colocado en un recipiente de vidrio del equipo de liofilización marca Labconco Frizze-Dry, modelo 4.5, previamente ajustado a las condiciones de operación, a temperatura de -53°C y a presiones de vacío entre 80×10^{-3} y 133×10^{-3} mbar. Las muestras se mantuvieron bajo esas condiciones por un lapso igual a 10 días, luego de lo cual se retiraron del equipo y se almacenaron en recipientes debidamente sellados para su posterior estudio, Fig. 2-5.

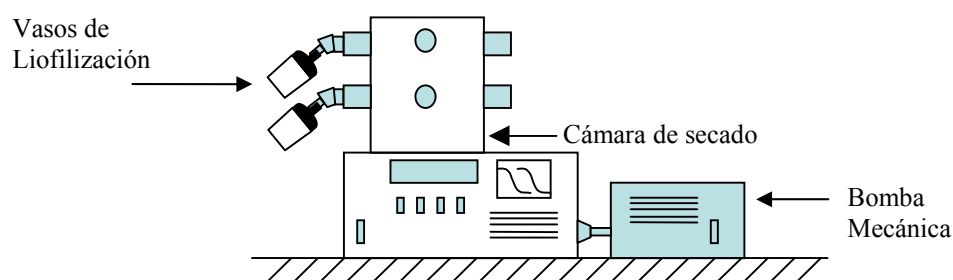


Fig.2-5: Esquema de equipo empleado para el proceso de liofilización

2.2 Tratamiento térmico

Procedimiento experimental análisis térmicos

Los análisis térmicos a los productos liofilizados a los diversos valores de pH se llevaron a cabo en un equipo de la casa comercial SETERAM modelo Setsys Ev 1750, en el que se realizaron análisis termogravimétricos TGA, análisis térmicos diferenciales DTA, calorimetría diferencial de barrido DSC.

Variables de operación como velocidad de calentamiento y gases de circulación fueron tomadas con relación a trabajos previos^[14], dichas variables se muestran a continuación en la tabla 2-1.

Tabla 2-1: Variables de operación

Variables	Valores
Temperatura de ensayo	1500°C.
Velocidad de calentamiento	20°C/min
Gas empleado	Helio, Coeficiente 1,41.
Masa empleada	9-12 mg
Crisoles	Al ₂ O ₃ 100 µl.

El tratamiento térmico de calcinación fue realizado a una porción de cada uno de los productos liofilizados a diversos pH (5 a 8). Se colocaron en crisoles de cuarzo y se sometieron a calentamiento en un horno eléctrico marca Thermo Line a temperaturas de 950° C, 1000° C y 1150° C por un periodo de 3 horas, con una rampa de calentamiento de 251 °C por minuto y una de enfriamiento de 5° C por minuto.

2.3 Caracterización de los productos liofilizados y calcinados por difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X se realizó en un difractómetro marca Philips previa preparación de las muestras, las cuales fueron dispersadas en un mortero de ágata. Dichas muestras se colocaron posteriormente en láminas porta objetos cubiertas con una sustancia

que permitió su adherencia en forma de capa fina y se procedió luego a irradiar la superficie de las muestras con un haz de rayos X.

El análisis se realizó empleando la irradiación de $K\alpha$ de un filamento de Cu con un barrido continuo de 2θ entre 5° y 80° a una velocidad de $2\theta/\text{seg}$. El difractograma reportado, fue analizado y comparado en un software de DRX con que cuenta el equipo para la identificación de las fases.

2.4 Caracterización de los producto liofilizado y tratado térmicamente, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

La observación de la morfología de las muestras a evaluar fue realizada con microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips, modelo XL30 en modo de electrones secundarios, con la finalidad de conocer las morfologías y tamaños de las partículas de las muestras obtenidas.

El MEB está provisto de un haz de electrones de 20 kV producido por un filamento de tungsteno con un vacío de 1×10^{-6} mbar. Se tomaron fotomicrografías a distintas magnificaciones. Este equipo tiene acoplado un Espectrómetro de Dispersión de Energía de rayos X (EDX), para los análisis respectivos de Espectroscopia de energía dispersiva modelo X4 con una ventana ultra-delgada (UTW) de Zafiro con capacidad para analizar elementos semi-cuantitativamente. Para el análisis de las muestras, las mismas fueron colocadas en un soporte conductor de carbón y seguidamente recubiertas con oro.

2.5 Termorrociado

Proyección de los polvos en la llama Oxiacetilénica de polvos obtenidos por la técnica Sol - Liofilización

La introducción de las partículas dentro de la llama se llevó a cabo por medio de un montaje conformado por una boquilla de vidrio fabricada en los talleres de PDVSA-

INTEVEP conectado a una válvula de aguja de $\phi = 1/4$ ” que a su vez se encuentra conectada a una toma de aire por medio de una manguera flexible de goma.

La proyección de los polvos se llevo a cabo dentro de un recipiente completamente limpio lleno con agua, provisto en el fondo del mismo con láminas de papel de filtro marca wathman n° 4. Esto con la finalidad hacer la recolección del material proyectado para posteriormente caracterizarlo mediante DR-X y microscopia electrónica de barrido MEB..

2.5.1 Acondicionamiento de substratos.

2.5.1.1 Etapa I: Selección del material base (substrato)

Barra de acero inoxidable AISI 316 con las siguientes especificaciones: de sección transversal circular, 60 cm de longitud por 2,54 cm de espesor, suministrada por taller mecánico de PDVSA –INTEVEP.

La barra de acero inoxidable se cortó con espesores aproximados a 5 mm, para lo cual se empleó una cortadora automática marca Buehler® a una velocidad constante, de avance del disco, de 0.02 cm/min.

2.5.1.2 Preparación superficial de los substratos.

2.5.1.2.1 Desbaste de las probetas

Luego de cortados los substratos de acero inoxidable, se les realizó un desbaste mecánico grueso con un equipo para este fin, marca Buehler. Para ese desbaste se empleó papel abrasivo con granulometría variable -250; 320; 400; 500; 600- efectuando una rotación de 90° posterior al uso de cada uno de ellos. Finalmente se realizó limpieza de las probetas en un equipo de ultrasonido de la referida casa comercial, después de comprobar que las líneas de desbaste en la superficie de las mismas, estuviesen ubicadas en forma paralela.

2.5.1.2.2 Pulido de las probetas.

Seguidamente se procedió al pulido mecánico – manual de las probetas, empleando para ello una pulidora marca Buehler[®], la cual consta de una plataforma giratoria, a la que se le pueden adaptar diversas superficies de pulido (lona, paños de billar y rojo). Sobre cada uno de los paños de pulido se colocó suspensión de alúmina de granulometría variada, esto es, 1; 0.3 y 0.05 μm respectivamente, con la finalidad de proporcionar a las probetas lubricación y desbaste fino sobre dicha superficie.

2.5.1.2.3 Preparación de la superficie de anclaje.

Para crear el perfil de anclaje para los revestimientos, los sustratos fueron llevados a un equipo de granallado marca NORTORF, modelo SV600, el cual posee una cámara sellada donde se realiza el proceso, una toma de aire conectada a una pistola, la cual tiene como función proyectar partículas a determinada velocidad, dependiendo de la presión que le sea suministrada, y guantes de soporte para probetas.

2.5.1.2.4 Granallado

El proceso de granallado se llevó a cabo de la forma siguiente:

1. Las probetas se introdujeron en la cámara de granallado.
2. Seguidamente se abrió la toma de aire que va hacia la pistola.
3. Se sostuvieron las probetas dentro de la cámara de granallado con las manos protegidas con los guantes de soporte para probetas.
4. Se apuntó la boquilla de la pistola hacia la zona por granallar y se accionó el gatillo de la misma.
5. El efectuó el granallado en función de la condición superficial que se deseaba. En nuestro caso, el tiempo del mismo fue fijado tomando como patrón la condición de pulidos de dichas probetas.

6. Se procedió a la limpieza de las probetas con etanol en un equipo de ultrasonido marca Buehler[®] y, finalmente, al posterior secado de las mismas y su almacenamiento en recipientes sellados para evitar la contaminación.

2.6 *Técnica para el Termorrociado*

El termorrociado de las probetas se llevó a cabo en el taller mecánico de Refinería Puerto La Cruz, con el equipo comercial modelo TeroDyn System 2000 perteneciente a la casa comercial Castolin+Eutectic. Dicho equipo de termorrociado por llama oxiacetilénica, consta de una pistola que posee un dispositivo en su parte superior, en el que se le suministra el material de aporte (polvo), así como de dos bombonas contenedoras de los gases de combustión para la formación de la llama y de un flujómetro, que dosifica el volumen de gas que va a entrar a la pistola de termorrociado.

Las dos variables a tomar en consideración para la deposición de los polvos comerciales aleación base níquel, fueron la distancia de salida de los polvos de la pistola-substrato y el número de pasadas.

Las presiones parciales de oxígeno y acetileno que se emplearon para la deposición de los polvos comerciales de la aleación base níquel (15%Cr; 3,2%B; 3,8%Si; 3,5%Fe base Ni) fueron las recomendadas por el fabricante de los mismos, y se presentan a continuación en la tabla 2-2.

Tabla 2-2: Presiones parciales de oxígeno y acetileno

Presión Parcial	Bombona	Flujómetro
Oxígeno	55Psi	48 marcas
Acetileno	12Psi	32 marcas

El procedimiento empleado para la deposición de los polvos fue el siguiente:

- 1) Las probetas de acero inoxidable AISI 316 fueron colocadas y alineadas en la base giratoria de un torno marca Mak con un ángulo de 0° respecto a la vertical.
- 2) Se procedió a dar ajuste a los valores de presión parcial de oxígeno y de acetileno en las bombonas y en el flujómetro del equipo, según la especificación que presenta la casa comercial Castolin+Eutectic.
- 3) Seguidamente se encendió la pistola de termorrociado con un yesquero industrial y se apuntó la boquilla de la pistola hacia el sustrato en posición de 90° respecto a la superficie del mismo.
- 4) La probeta fue precalentada con la llama de la pistola y controlada la temperatura con un lápiz térmico hasta una temperatura aproximadamente menor a los 500°F y seguidamente se procedió a abrir el dispositivo de alimentación del material de aporte para realizar el depósito del mismo sobre la superficie de la probeta.
- 5) Luego de obtener una capa uniforme de material proyectado, se procedió a cerrar el dispositivo de aporte de material, y con la llama de la pistola completamente libre de partículas metálicas, se fusionó el revestimiento con la finalidad de disminuir las porosidades y lograr mejor adherencia al sustrato base

2.7 *Ensayo de microabrasión*

Para la determinación del coeficiente intrínseco a la microabrasión de los materiales evaluados, se empleó un equipo de determinación de espesores de recubrimiento “calostet” marca CSEM.

El equipo consiste de un eje que gira a una velocidad máxima de 800 rpm. en el cual se coloca una esfera de carburo de tungsteno de 25.4 mm de diámetro, con un medio abrasivo “slurry” preparado con partículas de catalizador de la torre FCC y un lubricante para corte marca Beuhler, contra la superficie del material, a un ángulo de inclinación determinado. Ver esquema en el anexo 6. La esfera rota contra la superficie del material

produciendo una huella de desgaste en forma de cráter. Midiendo el diámetro del cráter se puede determinar el volumen perdido del material.

2.7.1 Preparación de las muestras de ensayo

Como esfera se utilizaron rolineras comerciales de carburo de tungsteno de 25.4 mm de diámetro. Previo al ensayo, una de estas rolineras fue embutida en una resina marca Buehler (Epo-Thin, Epoxy). Posteriormente se desbastó con lijas de SiC N° 120, 180, 240, 320, 400 y 600, limpiando y rotando la muestra 90° entre cada una de las lijas. Luego de esto se pulió con suspensión de alúmina de 1 µm, 0.3 µm y 0.05 µm, y se colocó en el ultrasonido en un recipiente con acetona por 5 minutos. Posteriormente se tomaron fotomicrografías MEB y se realizó un análisis cualitativo por EDX.

2.7.2 Parámetros importantes del ensayo de microabrasión

La velocidad de deslizamiento es importante pues con ésta se calculó la distancia de deslizamiento de la esfera sobre la superficie del material. Se calcula tomando en cuenta la velocidad tangencial (despreciando cualquier deslizamiento de la esfera) de contacto entre la esfera y la superficie del material, y conociendo la velocidad angular del eje ($\omega_e=800$ rpm.), el radio de contacto del eje (r_{e1}), el radio de contacto de la esfera (r_{e2}), el radio de la esfera (R), la velocidad de deslizamiento viene dada por:

$$v_s = \frac{\omega_e \times r_{e1}}{r_{e2} \times R}$$

La carga normal a la que se sometieron las muestras se calculó a través de los parámetros geométricos y la posición de las muestras en el equipo, usando la siguiente ecuación:

$$N_1 = \frac{W \times \sin(\theta_2)}{[(\sin(\theta_2)(\cos \theta_1 + \mu_1(\sin(\theta_1) + \sin(\theta_2))) + \cos(\theta_2))(\sin \theta_1 - \mu_1(\cos(\theta_1 - \cos(\theta_2))))]}$$

Donde: W : es el peso de la muestra en kilogramos fuerza
 μ_1 : es el coeficiente de fricción entre la muestra y el material en presencia del abrasivo “slurry”
 θ_1 : es el ángulo de elevación de la muestra con respecto al eje horizontal en rad.
 θ_2 : se calcula con la posición de la esfera entre el eje y la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\theta_2 = 90^\circ - \arcsin \left[\frac{(H - r)}{\sqrt{(R^2 - g^2/4) + r^2}} \right]$$

Donde: r : es el radio del eje en mm
 R el radio de la esfera en mm.
 g : es la profundidad desde el punto de contacto de la esfera y el radio del eje.
 H : es la posición lateral del eje (ver anexo 6) y está determinada por la siguiente ecuación

$$= L_1 - L_2 - R + 2r$$

Donde: L_1, L_2 son las distancias medidas desde un plano arbitrario de referencia en mm.

2.8 Ensayo de erosión

Para determinar la resistencia a la erosión, del revestimiento Ni-Cr-B-Si fue empleado un equipo de erosión de la casa comercial Custome Cientific Instruments (CSI), bajo la norma ASTM C 704-04^[43].

Los ensayos consistieron en someter a erosión las probetas revestidas con aleación base níquel y los sustratos de acero inoxidable AISI 316, variando el ángulo de inclinación respecto de la vertical. Los ángulos de ensayo fueron 15°, 45°, 60° y 90°, estudiándose tres

probetas de cada uno de ellos, con la finalidad de poder realizar un estudio estadístico de los resultados obtenidos.

El procedimiento empleado fue el siguiente:

- a) Se limpiaron las probetas con etanol en un equipo de ultrasonido, por un lapso de 5 min.
- b) Se secaron las probetas empleando para ello un dispositivo de aire caliente marca Buehler, para luego ser pesadas en una balanza de precisión, marca comercial Mettler, modelo AE-200, (precisión de 0,0001 g.).
- c) Se colocó un soporte macizo porta probetas, con un ángulo determinado respecto de la vertical, sobre la superficie de la plataforma ajustable.
- d) Se colocaron las muestras en el soporte angular a una distancia de 2 cm. entre la superficie de la muestra y la boquilla de vidrio de la pistola del equipo.
- e) Se cerró a presión la cámara del equipo. Se abrió la toma de aire para establecer una presión de 50 psi (325 kPa) medida en el manómetro, de manera que dentro de la cámara se mantuviera una presión equivalente a 1'' de agua (250 Pa). Esta presión interna de la cámara permaneció constante durante el ensayo, regulándose con la mariposa del recolector de partículas finas.
- f) Se agregaron 500 grs. de partículas de catalizador de la torre FCC en el embudo recolector, de manera tal que el flujo de esas partículas desde el embudo hasta la superficie de las probetas, tardaran aproximadamente un promedio de 2 min. con 10 seg.
- g) Se volvieron a pesar las probetas erosionadas.
- h) Posteriormente, las probetas fueron sometidas a ensayos de microscopia electrónica de barrido y análisis cualitativo por EDS para identificar la morfología de las huellas de desgaste
- i) Se procedió finalmente, a graficar los valores de la tasa de erosión en función del ángulo de ensayo.

2.9 *Ensayo de Desgaste esfera sobre disco (pin on disk)*

Para determinar el coeficiente de fricción y desgaste de los materiales evaluados, se empleó un tribómetro, esfera sobre disco, (pin-on-disk) marca CSEM. El equipo consta de una esfera (o pin) de carburo de tungsteno el cual se sujeta a un brazo deformable al que se le puede colocar en la parte superior, una carga conocida (5N y 10 N). Las probetas en estudio se sujetan a un mandril giratorio, para posteriormente, ser presionada en su superficie en la que se producirá una huella de desgaste en forma de círculo, por el paso continuo del pin.



Fig. 2-6: Esquema de ensayo esfera sobre disco

Preparación de las probetas:

- a) Las probetas revestidas con aleación base níquel y los substratos base de acero inoxidable AISI 316, fueron rectificadas en un torno giratorio marca Mak.
- b) Luego se procedió a realizar desbaste grueso mecánico-manual con una serie de papeles abrasivos de carburo de silicio, de granulometría variada (80, 220, 240, 400, 500 y 600), siempre limpiando y rotando la muestra 90° entre cada número de lija.
- c) Posteriormente los substratos de acero inoxidable AISI 316 se pulieron en un banco de pulido marca Buehler, modelo Ecomet II con suspensión de alúmina de 1 μm , 03 μm y 0,05 μm hasta obtener una superficie especular. En cuanto a las probetas

revestidas con aleación base níquel, fueron desbastadas en un banco de pulido marca Struers, según especificación del fabricante para materiales duros (ref. casa comercial). Dichas especificaciones constan de una serie de discos magnéticos abrasivos con partículas de diamante, Allegro ®, Piano ®, lubricados con agua, para el desbaste grueso; seguidamente el pulido se llevó a cabo empleando tres paños MD-100 ® con suspensión de partículas de diamante de 6 μm , 3 μm y 1 μm , respectivamente. La velocidad de giro de la plataforma fue de 150 rpm. El tiempo empleado para cada una de las series de paño de pulido fue de 2-3 minutos.

- d) Se determinó la rugosidad promedio R_a de las superficies pulidas de las probetas, empleando para ello un rugosímetro marca Mitutoyo, modelo Surf-test-211.

Procedimiento de ensayo

El ensayo se realizó basado en las especificaciones descritas en la norma ASTM G-99-04. Se realizaron tres ensayos por carga seleccionada para los revestimientos y dos ensayos por carga seleccionada para los aceros inoxidables AISI 316.

El procedimiento se efectuó de la siguiente manera:

- a) Fueron pesadas las probetas y la esfera de carburo de tungsteno en una balanza marca Mettler, modelo AE-200 (precisión de 0,00001 g.).
- b) Se colocó la probeta a ensayar en el mandril de sujeción, y con la ayuda de un nivel de líquido se ajustó perfectamente en posición horizontal.
- c) Se introdujo la esfera de carburo de tungsteno en el porta-bolas y se fijó utilizando el tornillo de sujeción del mismo.
- d) Se colocó una carga seleccionada en la parte superior del brazo medidor de 5N y 10 N, respectivamente.
- e) Con la esfera sin tocar el disco, se colocó un diámetro del brazo de 7 mm. y luego se ajustó la nivelación del brazo medido y el cero de la escala medidora del coeficiente de fricción.
- f) Se ajustó el potenciómetro del equipo en 10.00 y el selector en X_s para producir una velocidad de rotación del eje giratorio del mandril de 500 rpm.

- g) Se seleccionó el número de revoluciones para una distancia de deslizamiento de 500 m.
- h) Se fijó una velocidad de avance del papel del registrador conectado al equipo, de 3 cm/min.
- i) Se realizó el ensayo hasta terminar el número de revoluciones predeterminado, momento en el cual el equipo se detuvo de manera automática.
- j) Se limpió la muestra en ultrasonido con alcohol por 5 min.
- k) Se pesaron de nuevo la probeta y la esfera de carburo de tungsteno ensayadas en una balanza marca Mettler, modelo AE-200 (precisión de 0,00001 g.).
- l) Se midió el ancho de la huella de desgaste de la probeta y de la esfera de carburo de tungsteno en un microscopio óptico, marca Leitz Wetzlar, modelo Ortholux II Pol-BK provisto de una rejilla de 0,01 mm de apreciación.
- m) Se realizó el cálculo del volumen perdido de la probeta (V_{probeta}) tomando en cuenta que no hay desgaste significativo del pin, mediante la siguiente ecuación: NORMA ASTM G99-04^[55].

$$V_{\text{probeta}} \approx \pi r_{\text{hd}} a^3 / 6 r_e \quad \text{ec. 1}$$

Donde r_{hd} : es el radio de la huella de desgaste de la probeta, en mm

a : es el ancho de la huella de desgaste, en mm

r_e : es el radio de la esfera de carburo de tungsteno, en mm

- n) Se calculó el desgaste de la esfera de carburo de tungsteno (V_e) tomando en cuenta que no hay desgaste significativo del disco, mediante la siguiente ecuación: NORMA ASTM. G99-04^[55]

$$V_e \approx \pi d^4 / 64 r_e \quad \text{ec. 2}$$

Donde d : es el diámetro de la huella de desgaste de la esfera de carburo de tungsteno, en mm

r_e : es el radio de la esfera, en mm

o) Se analizaron las muestras por MEB, análisis cualitativo de EDS y perfilometría láser, para determinar los mecanismos de desgaste asociados a cada material.

CAPITULO III

3 RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Reología de los Soles

El estudio reológico de los soles obtenidos a partir de la sal de nitrato de aluminio nonahidratado, comprendidos entre $5 < \text{pH} < 12$, se llevó a cabo a través de las medidas de viscosidad cinemática de los mismos.

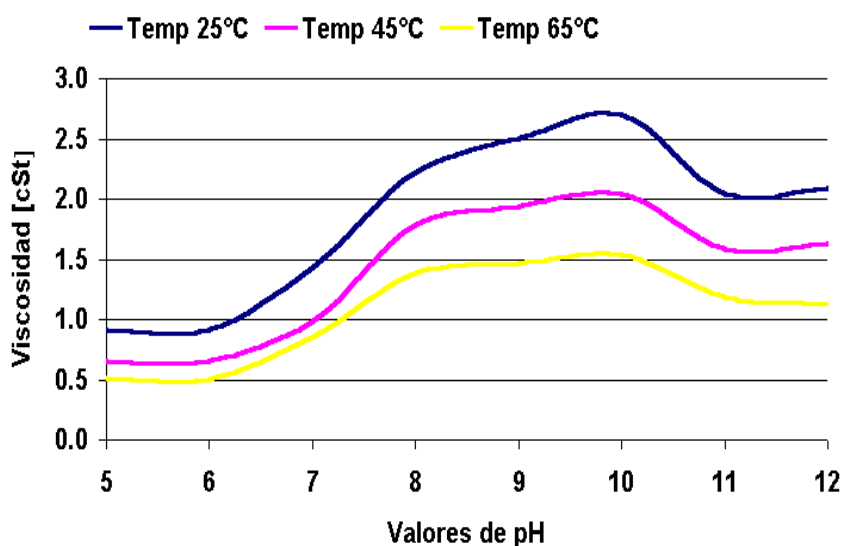


Figura 3-1: Variación de la viscosidad en función del pH y la temperatura.

La figura 3-1 muestra una clara variación de viscosidad de los sistemas en función del pH y de la temperatura mostrando una clara separación de zonas, específicamente como se indica a continuación:

1. sistema a $\text{pH} < 7$
2. sistema entre $7 < \text{pH} < 10$
3. sistema a $\text{pH} > 10$

Sistema a $\text{pH} < 7$:

Las sales de aluminio disueltas en agua tienden a dar soluciones ácidas, pudiéndose obtener valores de $\text{pH} < 3$ [3]. A estos valores de pH , la especie en solución es el ión mononucleado Al^{3+} el cual se hidroliza a medida que aumenta la concentración de OH^- en el medio debido a la adición del hidróxido de amonio con el respectivo aumentar de los valores de pH . Esta hidrólisis conduce a la formación de una serie de complejos de aluminio, y esta asociada directamente a un cambio en la viscosidad del sistema (figura 3-1), la cual se incrementa a partir de valores por encima de $\text{pH} = 6$.

Sistema entre $7 < \text{pH} < 10$:

A medida que aumentan los valores de pH , es observado igualmente un continuo incremento en la viscosidad de los soles para $\text{pH} > 7$, hasta alcanzar un máximo a $\text{pH} = 10$. En el sistemas $\text{Al}^{3+}\text{-H}_2\text{O-OH}^-$ para valores de pH ácidos, cercanos a 3, el ión hidratado $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$, es la especie presente en el sistema, quien a medida que aumenta el pH , se hidroliza extensivamente hasta alcanzar la precipitación del $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esta precipitación esta asociada directamente a un aumento de la viscosidad de la solución, donde finalmente para pH entre $7 < \text{pH} < 10$ se obtuvo la mayor cantidad de hidróxido de aluminio, que precipita de forma gelatinosa, de color blanco, anfótero [3].

Sistema a $\text{pH} > 10$:

Debido al carácter anfótero del hidróxido de aluminio gelatinoso, el mismo regresa a solución en medio muy básico, es decir que para $\text{pH} > 10$ se observó una disminución de la viscosidad asociada a la disolución de los geles de hidróxido de aluminio previamente precipitados. Finalmente se observa para todos los valores de pH , que a medida que se aumenta la temperatura, hay una disminución de la viscosidad de los sistemas, lo que se debe, principalmente, a que los incrementos de temperatura disminuyen las fuerzas de enlace molécula-molécula, por lo que el esfuerzo generado para desplazar un volumen fijo de fluido decrece [44].

3.2 *Análisis térmicos*

Luego de liofilizar los sistemas a diferentes pH, se determinó la pérdida de peso y transformaciones de fase en estado sólido de los productos, es así como dichas medidas se realizaron mediante análisis termogravimétricos (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), siendo los resultados obtenidos a partir de los análisis correspondientes a TGA y DSC, los de mayor relevancia y se muestran a continuación:

3.2.1 *Análisis Termogravimétricos (TGA)*

La pérdida de peso en función de la temperatura, correspondientes a todos los polvos liofilizados generados de los sistemas de valores de pH entre 5-8, debido a que para estos sistemas se estiman obtener especies con menor tamaño de partículas, en promedio se encuentra entre 78-91% (figura 3-2). Esta variación de peso, hasta una temperatura de aproximadamente a 500°C, corresponde con las pérdidas de agua libre en dichos productos [14].

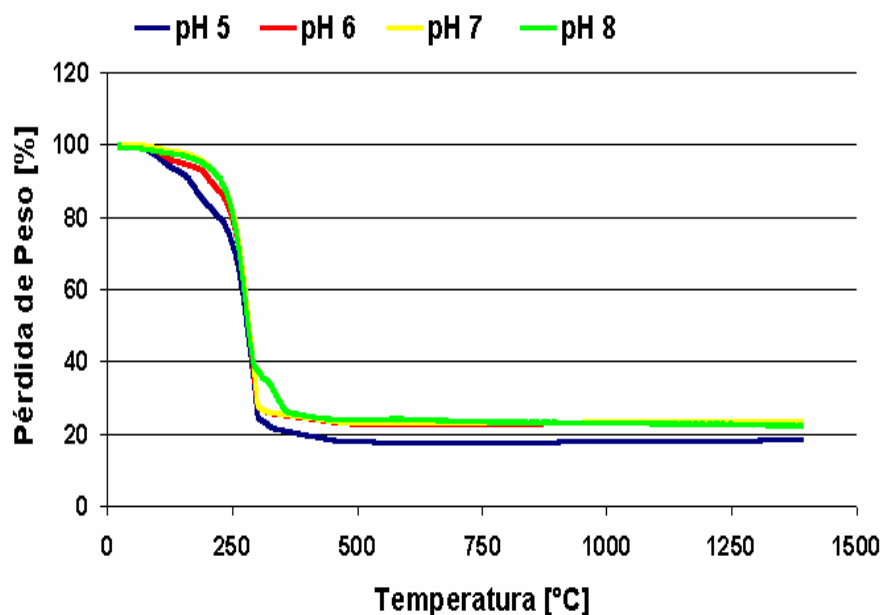


Figura 3-2: Pérdida de peso de material en función de la temperatura

3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los intercambios de calor (asociados directamente a la variación de entalpía, ΔH) que resultan de los cambios de fases durante el calentamiento de los productos liofilizados obtenidos a diversos valores de pH entre 5-8, son reportados en la figura 3-3. Estas curvas muestran diferentes picos a diversas temperaturas, los cuales son característicos para cada material.

A la temperatura de 120°C para todos los sistemas estudiados, se presenta un pico que corresponde a la liberación de agua por evaporación. La temperatura de liberación del agua libre esta altamente asociada a la velocidad de calentamiento del sistema que para el presente estudio fue de 20 °C/min ^[45].

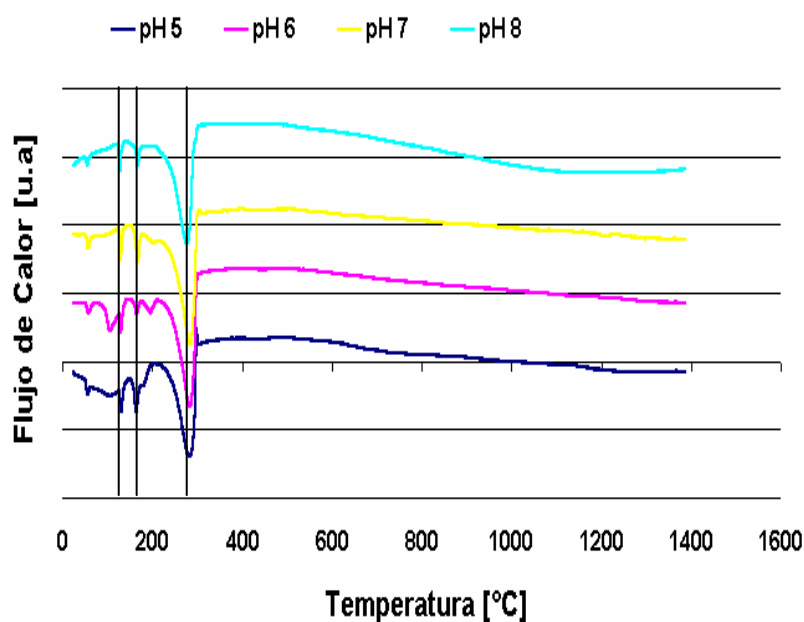


Figura 3-3: Flujo de calor en función de la temperatura

A temperaturas de 169 °C y 210 °C se presentan, para todos los sistemas, los picos de transformaciones de fase correspondientes a la fusión y a la ebullición de la sal de nitrato de amonio ^[45], respectivamente.

A temperaturas cercanas a los 284°C se puede observar, para todos los sistemas, el pico correspondiente a la dehidroxilación de la pseudo-boehmita, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Kjeld J. y col. ^[46], quienes determinaron que la pseudo-boehmita a temperaturas de 280°C, bajo atmósferas controladas y en presencia de gas inerte, inicia su dehidroxilación y para sistemas en presencia de humedad ocurre a temperaturas de 370°C.

En cuanto a las propiedades físicas de la sal de nitrato de amonio, es de hacer notar que posee gran solubilidad en agua, aproximadamente en un 83%; se descompone por debajo del punto de ebullición a 210°C y su punto de fusión ocurre a los 170°C, entre otras ^[47].

3.3 Caracterización por microscópica electrónica de barrido (MEB) de los polvos liofilizados a distintos valores de pH.

Una de las ventajas de poder liofilizar soluciones a valores de pH inferiores al pH de precipitación del hidróxido de aluminio en ($\text{pH} \approx 9$) en medio acuoso, es el poder obtener tamaños de partículas inferiores al que se obtiene a partir del precipitado gelatinoso de hidróxido de aluminio. En principio, los productos a obtener luego de la liofilización podrían presentar estructuras como la de pseudo-boehmita fina, la cual conduciría a reducir la temperatura de aparición de las alúminas de transición y por ende la temperatura de cristalización de la alúmina alfa.

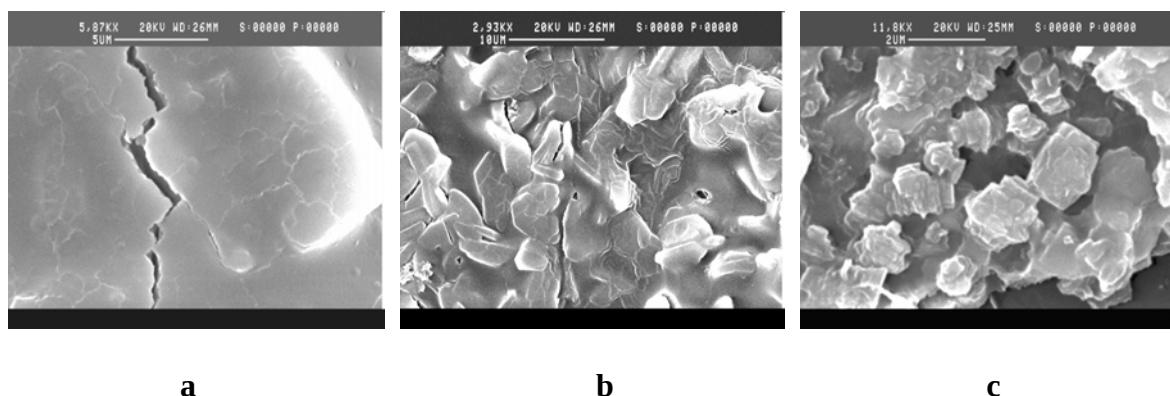


Figura 3-4: Fotomicrografías de MEB de los polvos liofilizados. **a)** pH 5. **b)** pH 6. **c)** pH 7.

Detalles de las fotomicrografías en el anexo 2

Las fotografías de MEB (figura 3-4), muestran las morfologías de los polvos liofilizados y obtenidos de las soluciones a los diversos valores de pH estudiados.

La morfología del sistema obtenido a pH 5 (figura 3-4 a) se presenta en forma de láminas, lo cual pueda atribuirse a la alta higroscopicidad que presentan dichos polvos. Como se ha expuesto anteriormente los soles a pH 5, presentan especies de aluminio hidratadas, pero posiblemente no totalmente coordinados con todas las moléculas de agua u OH^- requeridas para su consolidación como $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual se obtienen a valores de pH mayores (ceranos a pH 9). Esto conduce a que siendo la liofilización, un proceso que se efectúa por debajo de las condiciones críticas del sistema, lo más probable es que el producto (polvo liofilizado) se encuentre en un estado metaestable, además de presentar un tamaño de partícula bastante pequeño, que luego de ser extraído del equipo de liofilización y colocado a condiciones atmosféricas, los polvos reaccionan con la humedad presente en el ambiente, y tienden a hidratarse, en la búsqueda de completar su coordinación con las moléculas de agua, produciendo que los mismos regresen a su estado de equilibrio, es decir, a gel.

Es observada una clara variación en la morfología de los polvos liofilizados a pH 6 con respecto a los de pH 5 (figura 3-4 b). Se puede apreciar la formación de pequeños cuellos entre las partículas, lo que indica que la tendencia es a la formación de partículas mucho más estables que las obtenidas a partir de los soles a pH 5. Igualmente el tamaño de las partículas es ligeramente mayor y por consiguiente, la humedad presente no afecta al sistema por completo. Finalmente, aglomerados de partículas fueron obtenidos de los polvos liofilizados a partir de los soles a pH 7 (figura 3-4 c), en los que se pueden detectar colonias de partículas bien definidas con tamaños ligeramente inferiores a los 2 μm , así como también morfologías en formas de hojuelas.

3.4 Difracción de rayos X de los polvos liofilizados y tratados térmicamente a 900 °C, 1000 °C y 1150 °C

Todos los polvos obtenidos por la técnica sol-liofilización a diferentes valores de pH, fueron tratados térmicamente a temperaturas de 950, 1000 y 1150°C, las fases

cristalinas presentes en los polvos calcinados se determinaron por difracción de rayos X. En dicha caracterización, se obtuvieron alúminas de transición cuya cristalización dependió directamente de la temperatura empleada y seguramente de los valores de pH de los soles liofilizados. La tabla 3-1 resume las distintas fases obtenidas a partir del tratamiento térmico empleado para los tres valores de pH de mayor relevancia. Es de gran importancia hacer notar la aparición de alúmina alfa (α) a partir de los 1000 °C, esto podría indicar que los polvos obtenidos por el método sol-liofilización presentan en principio un tamaño de cristales y /o partículas menores a los obtenidos por la gelación del hidróxido de aluminio a pH 9. Pudiendo obtener las transformaciones de fase a menores temperaturas, tal y como lo indican los resultados acá expuestos.

Tabla 3-1. Fases de las alúminas obtenidas a partir de los soles con diferentes valores de pH a diversas temperaturas de calcinación.

Temperatura [°C]	pH		
	5	6	7
25	Nitrato de Amonio + Pseudo Boehmita		
950	Alúmina θ		
1000	$\theta + \alpha$		α
1150	Alúmina α		

La figura 3-5 representan los difractogramas de los productos obtenidos por la técnica Sol-Liofilización; además, pueden observarse las transformaciones de las fases cristalinas a las diversas temperaturas de ensayo.

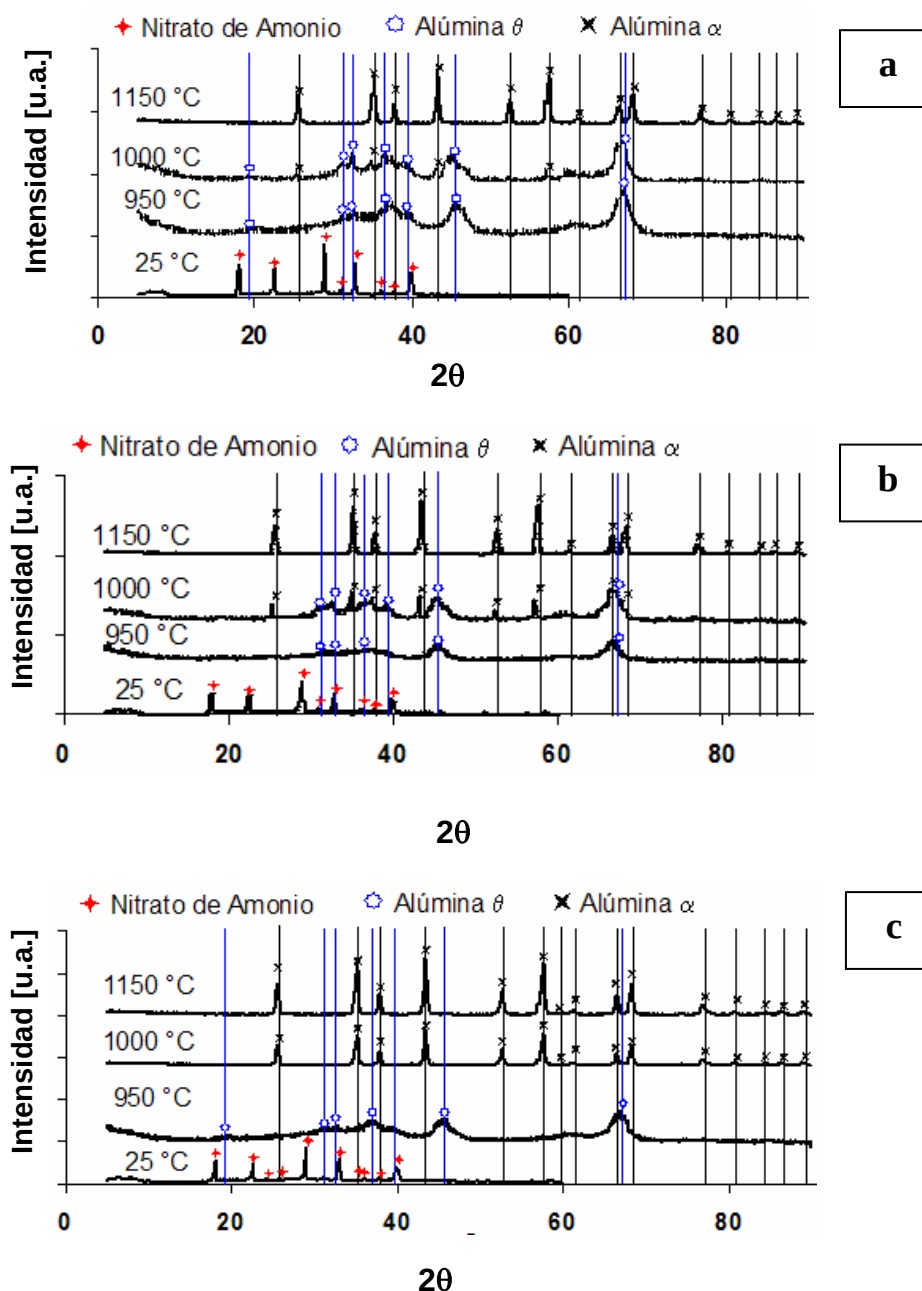


Figura 3-5: DRX de los polvos liofilizados y calcinados a diversas temperaturas. a) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 5. b) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6. c) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 7.

Para todos los sistemas estudiados (pH 5, 6 y 7), luego de la liofilización y antes de la calcinación de los polvos, los productos obtenidos a temperatura ambiente (25°C) y caracterizados por DRX indican la presencia de nitrato de amonio e hidróxido de aluminio amorfo, el cual puede evidenciarse por una pequeña preponderancia que se presenta en la

parte inferior del espectro. Para sistemas equivalentes a los que están en estudio, el producto de hidróxido de aluminio amorfo a obtener se corresponde con pseudo-boehmita^[11].

Se presenta cristalización de alúmina theta (θ) para todos los sistemas a pH 5, 6, y 7 (fig. 3-5) a la temperatura de calcinación de 950°C. Es de hacer notar las diferencias que se presentan con respecto a la intensidad de los picos, lo cual puede indicar en forma cualitativa su grado de cristalinidad, siendo mayor la intensidad para el sistema obtenido a pH 5. Este grado de cristalinidad, probablemente esté asociado al tamaño de partículas, ya que, como se explicó anteriormente, para los sistemas de $\text{pH} < 7$ las especies en solución no han finalizado su proceso de hidrólisis, por lo tanto el tamaño de partícula a obtener, y esperado, debe ser inferior al alcanzado por el de las partículas constituyentes de los precipitados gelatinosos a pH 9.

A la temperatura de 1000 °C, se obtienen para los sistemas a pH 5 y 6 (fig. 3-5 a y b), transición de fases cristalinas entre alúminas theta (θ) y alfa (α). Es de hacer notar que para el sistema de pH 7 se obtuvo a 1000°C la alúmina alfa (α) observándose muy bien definidos los picos de la misma (Fig. 3-5 c). Finalmente para todos los sistemas se obtuvo alúmina alfa (α) con picos completamente definidos a temperaturas de 1150°C.

3.5 Difracción de Rayos X de los polvos liofilizados y proyectados en llama oxiacetilénica

Paralelamente se proyectaron por llama oxiacetilénica los polvos de hidróxidos de aluminio liofilizados y los productos recolectados en una piscina de agua fueron posteriormente caracterizados por DRX para finalmente observar las microestructuras de estos polvos proyectados por microscopía electrónica de barrido (MEB).

✦ Transición pseudo-cristalina γ - θ

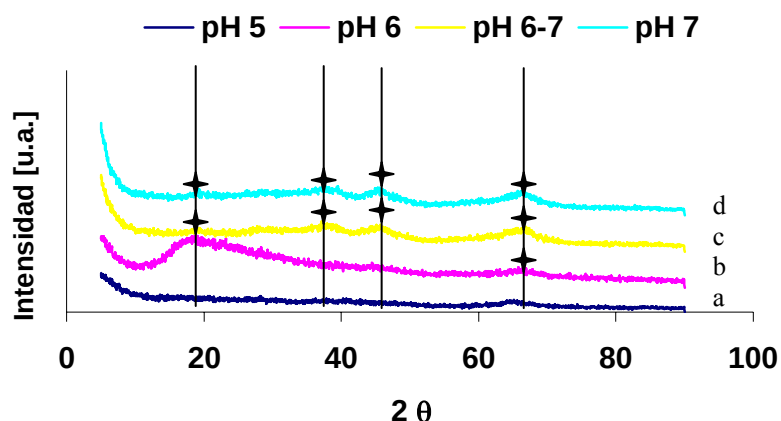


Figura 3-6: DRX de los polvos liofilizados y proyectados a través de llama oxioacetilénica. a) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 5. b) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6. c) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 6-7. d) polvos obtenidos a partir del sistema de pH 7.

El grado de cristalinidad en función del pH de los polvos de hidróxido de aluminio liofilizado y proyectado en llama oxiacetilénica, puede apreciarse en la figura 3-6. Para todos los valores de pH se observa en la gráfica 3-6 que las fases presentes corresponden a una transición pseudo-cristalina entre las alúminas gamma (γ) y theta (θ), aunque no puede definirse con exactitud, debido a que ambas fases cristalinas presentan picos de difracción a valores de ángulos muy similares. Es de hacer notar que estos resultados posibilitan la realización de proyecciones vía termorrociado de polvos de hidróxidos de aluminio sintetizados vía sol-liofilización que poseen tamaños de partículas menores a los obtenidos por sol-precipitación y observando aquí su transformación cristalina dentro de la llama.

La figura 3-7 muestra la morfología de las alúminas obtenidas luego de la proyección de los polvos de hidróxidos de aluminio liofilizados por llama oxiacetilénica. Se evidencian partículas sumamente porosas, debido posiblemente a la remoción brusca de agua sufrida por las mismas durante su proyección en la llama; pueden observarse tamaños de poros entre los 20-30 μm para los sistemas preparados entre pH 5 - 7.

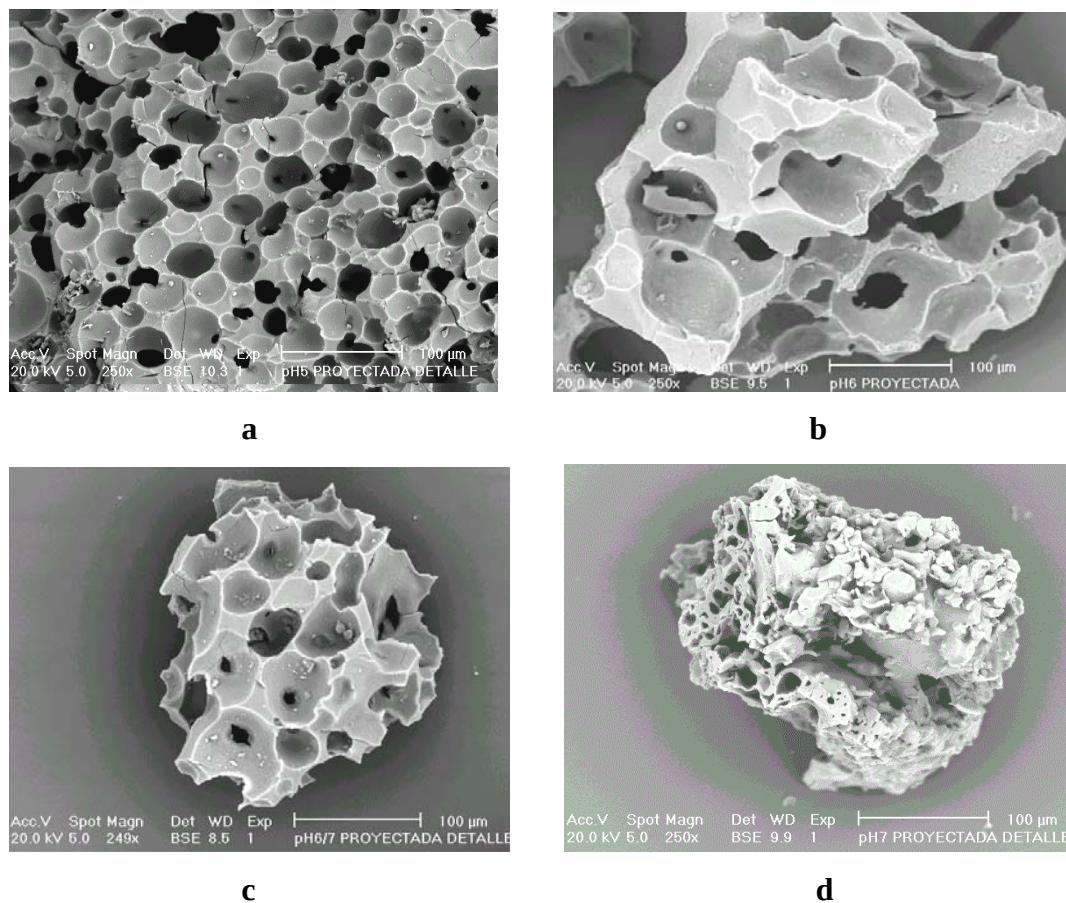


Figura 3-7: Fotomicrografías de MEB de polvos liofilizados y proyectados por llama oxiacetilénica a diversos valores de pH: a) pH 5. b) pH 6. c) pH 6-7. d) pH 7

Es de hacer notar, que trabajos recientes reportan alúminas calcinadas a temperaturas variables (400 – 900°C), con porosidades promedio en un rango entre 2 – 15 nm para las mesoporosas, y superiores a estos valores para las microporosas. Se refieren, así mismo, que a pesar del incremento de temperatura de calcinación, no se producen cambios sustanciales en el tamaño del poro, lo que las hace especialmente interesantes como catalizadores o soportes para catalizadores en procesos de refinería ^[48,49]. La ventaja competitiva se traduce, en razón de que poseen mayor cantidad de centros activos (halógenos, metales...), mayor dispersión de los mismos y por ende, potencialmente mayor actividad catalítica; por otra parte, alta estabilidad térmica que permite la preparación de catalizadores que pueden ser empleados en procesos a elevadas temperaturas, sin perder sus

propiedades mecano-morfológicas, lo que incide en un incremento del tiempo de su vida media operacional ^[49].

Una de las desventajas observadas durante el desarrollo de esta investigación fue que las cantidades de polvo obtenidas de hidróxido de aluminio vía sol-liofilización, son realmente bajas, para poder llevar a cabo la proyección y producción de una gama de revestimientos que se pudieran evaluar a través de ensayos mecánicos y tribológicos, es así como, se propuso estudiar la producción de revestimientos a partir de la proyección de polvos comerciales de aleación Ni-Cr-B-Si, pudiéndose comparar estos revestimientos con otros ya altamente empleados en la empresa de Refinación Petrolera Nacional como la Stellite 6[®].

3.6 Análisis microestructural de los revestimientos de aleación Ni-Cr-B-Si proyectados en llama oxiacetilénica.

Las probetas de acero inoxidable AISI 316 revestidas con la aleación Ni-Cr-B-Si fueron analizadas por MEB, tanto en modo de electrones secundarios (ES), como en modo de electrones retrodispersados (ERD) (BSE siglas en inglés), con el propósito de diferenciar las diversas fases presentes en los revestimientos. Igualmente se realizó un análisis con espectroscopia de energía dispersiva (EDX). Estos revestimientos se realizaron a diferentes distancias de la pistola (substrato-boquilla), las cuales fueron de: 10, 15 y 20 cm y a una distancia fija de fusión (substrato-llama) para todos los casos, de 15 cm.

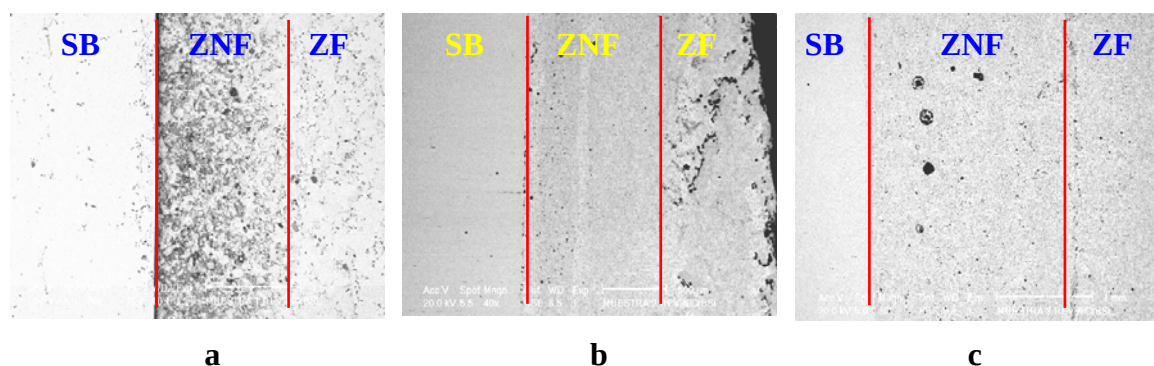
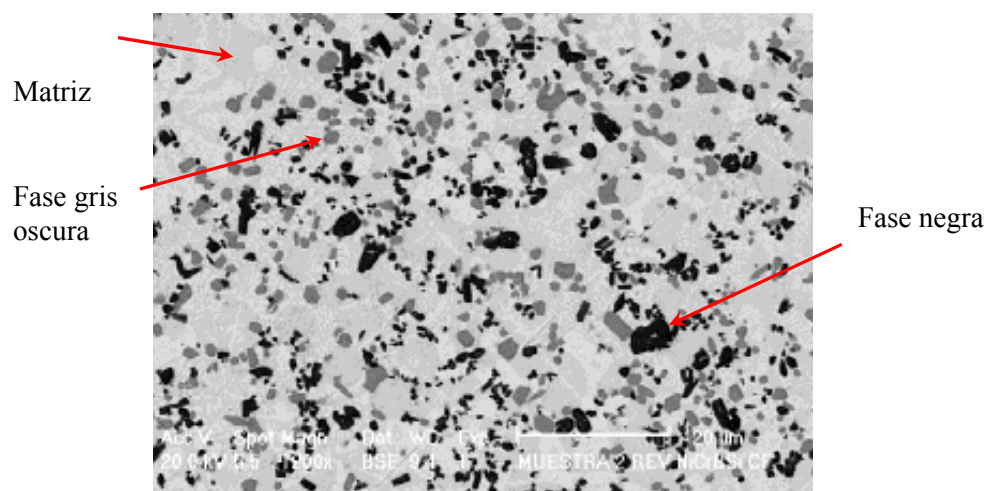


Figura 3-8: Fotomicrografías de MEB en modo BSE sin ataque, de las probetas de acero AISI 316 revestidas con la aleación Ni-Cr-B-Si. a) 10 cm. b) 15 cm. c) 20 cm. Para detalles ver el anexo 3

Como se puede observar en la figura 3-8, para cada una de las fotomicrografías se distinguen tres zonas características, una correspondiente a la zona de fusión (ZF), la cual corresponde al volumen de revestimiento que es fusionada después de la deposición del mismo, otra correspondiente a una zona no fusionada (ZNF), y la correspondiente al sustrato base (SB). A continuación se presenta un análisis por zonas de las probetas revestidas con la aleación Ni-Cr-B-Si.

- **Zona fusionada (ZF):** Para las tres distancias de deposición empleadas se presenta una microestructura trifásica, que se corresponde con la matriz de color gris claro, y dos fases claramente identificadas de color negro y gris oscuro, posiblemente carburos tipo MC, $M_{23}C_6$ o M_6C ^[50] con tamaños aproximados de partículas entre 5-7 μm dentro de una matriz de níquel. Ver figura 3-9. También se puede observar una estructura bastante compacta, libre de porosidades, lo que posiblemente se deba a la sinterización generada por acción del calor proporcionado por la llama durante la fusión.



Elemento	%Ni	%O	%Fe	%C	%Cr	%Si
Matriz	Base	-	3,50	0,70	15,50	-
Fase gris oscura	10,64	8,99	3,09	12,97	64,31	-
Fase negra	8,72	9,88	1,47	4,53	74,61	0,79

Figura 3-9: Fotomicrografía de MEB en modo BSE sin ataque y porcentaje de elementos por EDS de la zona fusionada para la condición distancia pistola- sustrato 15cm proyección - fusión. Para detalles ver anexo 4

- **Zona no fusionada (ZNF):** aquí se presentan para las tres distancias de deposición, porosidades, como producto del espaciamiento que queda entre capa-capa durante la deposición del revestimiento, al momento de impactar las partículas en estado semiplástico inicialmente con el sustrato, y luego con el material previamente depositado. En dicha zona también se presentan gran número de precipitados, posiblemente carburos metálicos MC, $M_{23}C_6$ o M_6C [50].

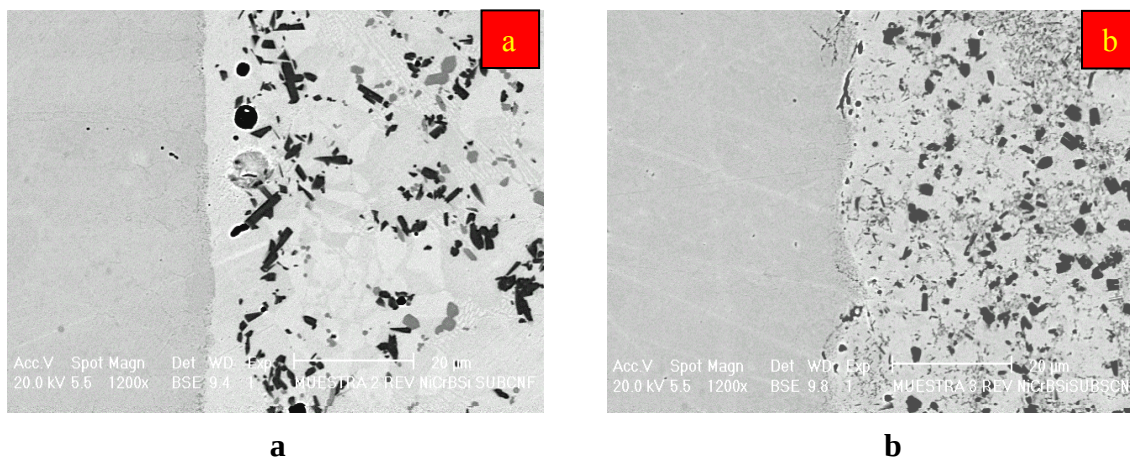


Figura 3-10: Fotomicrografía de MEB, en modo BSE sin ataque de las zonas no fusionadas, para la condición distancia pistola- sustrato de: a) 15 cm proyección. b) 20 cm proyección.

Es de hacer notar la diferencia que se presenta entre los tamaños de las fases para las distintas condición de deposición (figuras 3-10 a y b). Donde es observable un mayor porcentaje de fase de color negro, debido posiblemente al incremento del tiempo de residencia de las partículas dentro de la llama, al incrementa la distancia de pistola - sustrato, lo cual podría estar favoreciendo la formación de dicha fase. Igualmente se puede apreciar que la microestructura es más fina y compleja para la distancia pistola-sustrato de 20 cm, que para la de 15 cm.

3.7 *Ensayo de resistencia a la indentación -Microdureza-*

Los valores de microdureza Vickers de los revestimientos de Ni-Cr-B-Si, para las tres distancias de deposición son presentados en la figura 3-11. En la misma pueden observarse las zonas de análisis: la correspondiente a la capa la zona de fusión, la zona no fusionada, y el sustrato base.

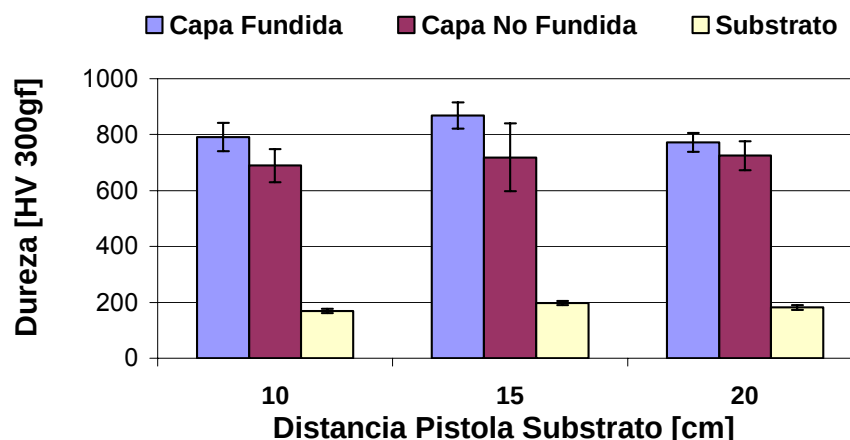


Figura 3-11: Valores de dureza en función de las tres distancias de deposición de los revestimientos Ni-Cr-B-Si.

Los mayores valores de dureza para la ZF se obtuvieron de los revestimientos realizados a una distancia pistola-substrato de 15 cm (tanto para la deposición del material como para la fusión), esto indica que a dicha distancia se logra obtener un mayor grado de homogeneidad del revestimiento. La dureza promedio de dicha capa fue de $HV_{0,3}$ de $868,6 \pm 47,8 \text{ Kg/mm}^2$, en tanto que el promedio de dureza obtenido para las distancias pistola-substrato de 10 cm, y 20 cm fueron de $790,7 \pm 50,6$ y $772,3 \pm 33,7 \text{ Kg/mm}^2$, respectivamente.

Por otra parte, los valores de dureza obtenidos para la ZNF, a las tres distancias empleadas son relativamente similares, aunque puede apreciarse un ligero incremento en dicho valor a medida que aumenta la distancia pistola-substrato, lo que, posiblemente, pudiera atribuirse a que el tiempo de residencia de las partículas dentro de la llama, proporcionándoles un estado mayor de plasticidad a las mismas, lo cual permite mayor homogeneidad de la capa depositada, $689,4 \pm 59,4$; $718,8 \pm 121,5$ y $725,8 \pm 51,8 \text{ Kg/mm}^2$, para las distancias de 10 cm, 15 cm y 20 cm respectivamente.

En cuanto a los valores de dureza obtenidos de los SB, puede observarse que los mismos no presentan variaciones significativas, y, además, se encuentran dentro de los

rangos establecidos para dichos aceros $169,2 \pm 6,9$; $197,4 \pm 7,9$; $181,9 \pm 8,4 \text{ Kg/mm}^2$, para las distancias de 10 cm, 15 cm y 20 cm respectivamente.

3.8 Ensayo de Erosión por partículas sólidas.

Como fue expuesto inicialmente uno de los problemas que presenta actualmente la torre de craqueo fluidizado (FCC) en Refinería Puerto la Cruz es el efecto de erosión de ciertos y determinados sistemas (termopozos, boquillas de atomización, etc.), debido a la acción de las partículas de catalizador tipo zeolítico cristalino^[9]. Es así como se evaluó la resistencia a la erosión de los revestimientos de la aleación Ni-Cr-B-Si depositados sobre acero inoxidable AISI 316 (substrato base de los termopozos utilizados en dicha refinería), empleando como material erosivo, partículas sólidas de catalizador de la torre de craqueo fluidizado (FCC).

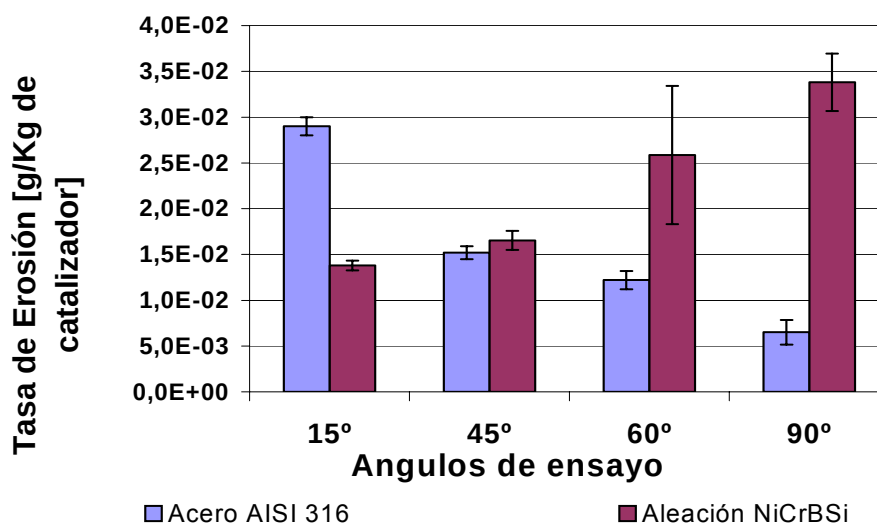


Figura 3-12: Valores de dureza en función de las tres distancias de deposición de los revestimientos Ni-Cr-B-Si.

El ensayo de erosión se llevó a cabo a diversos ángulos de impacto de las partículas erosivas (figura 3-12) sobre los sistemas a evaluar (revestimientos Ni-Cr-B-Si) y de modo comparativo sobre aceros AISI 316 sin revestir. Es así como el material que presentó mayor resistencia a la erosión por partículas sólidas, para valores de ángulos bajos respecto a la

horizontal, fue la aleación Ni-Cr-B-Si. y se observó que a medida que el ángulo de incidencia aumenta, la tasa de erosión se incrementa progresivamente. Caso contrario mostró el sistema constituido por el acero inoxidable AISI 316 sin revestir, en las que se observó que a medida que aumenta el ángulo de incidencia de las partículas respecto a la horizontal, la tasa de erosión disminuye considerablemente. Priit K. y col.^[4], han señalado, que este comportamiento puede relacionarse con la dureza del material, debido a que el incremento del valor de la dureza en los materiales, produce una disminución en su tasa de erosión, para valores de ángulos bajos respecto a la horizontal, mediante el empleo de partículas sólidas. En la figura 3-13 se observa claramente que la dureza de la aleación Ni-Cr-B-Si es aproximadamente cuatro (4) veces mayor que la del acero AISI 316. En función a este punto, un estudio de interacción polvo abrasivo - revestimiento a diversos ángulos, es muy provechoso a la hora de posicionar los sistemas metálicos revestidos frente a los flujos de partículas abrasivas durante las condiciones operacionales.

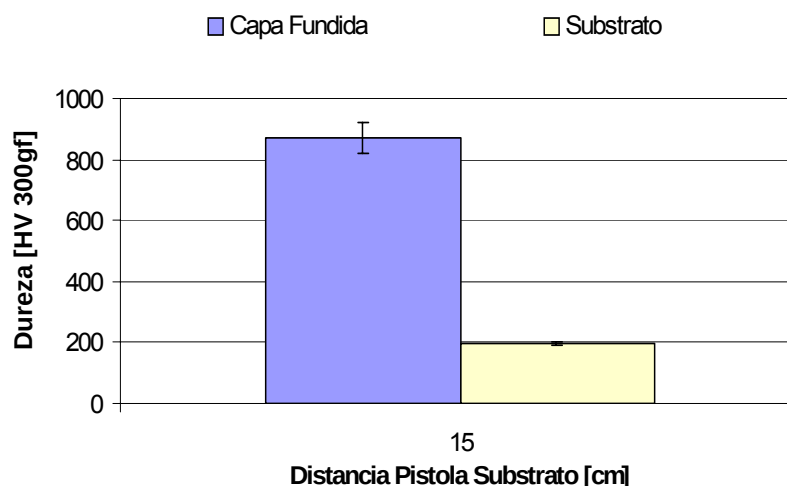


Fig. 3-13: Valores de dureza de los revestimientos con aleación Ni-Cr-B-Si y del acero AISI 316 en función de la distancia de deposición (15 cm).

En la figura 3-14 (a) pueden observarse las huellas de desgaste erosivo por acción de las partículas de catalizador, en forma de líneas direccionadas para valores de ángulo de incidencia de 15°, la remoción de material a este ángulo es menor que para el ángulo de 90°, donde se observa un incremento en la huella dejada por el choque del catalizador (figura 3-14 b) y la remoción de material es mayor, en concordancia con la figura 3-12. Esto indica que la aleación Ni-Cr-B-Si presenta un típico comportamiento frágil, no así el

caso del acero AISI 316, que muestra un comportamiento inverso mostrando mayor desgaste a ángulos bajos mostrando así el típico comportamiento de los materiales dúctiles.

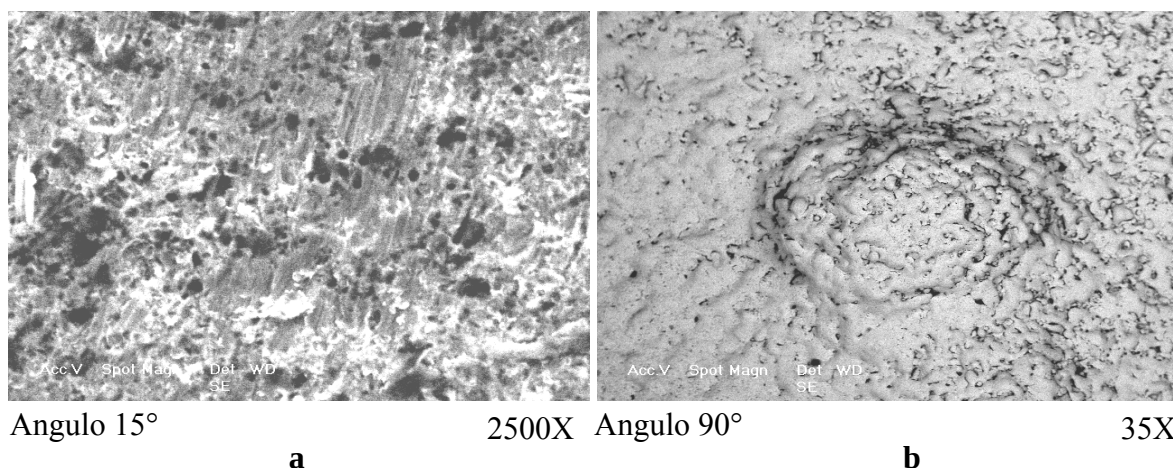


Figura 3-14: Morfología de las superficies erosionadas de revestimiento Ni-Cr-B-Si ensayadas a distintos ángulos respecto a la horizontal. **a)** 15°. **b)** 90°.

3.9 *Ensayo de desgaste por deslizamiento esfera-sobre-disco (Pin-on-Disk):*

Para la determinación de las propiedades tribológicas como el coeficiente de fricción y el desgaste volumétrico por acción deslizante de un cuerpo, se empleó un tribómetro esfera-sobre-disco. Seguidamente se realizaron análisis mediante MEB y EDS para tratar de identificar el mecanismo de desgaste de las aleaciones Ni-Cr-B-Si y de los substratos de acero inoxidable AISI 316. En la figura 3-15, se presentan los resultados obtenidos de las pérdidas de peso (volumen perdido) del material, para la configuración del par tribológico esfera (carburo de tungsteno WC) y disco (substrato de acero AISI 316, y del revestimiento de Ni-Cr-B-Si) en función de la carga aplicada.

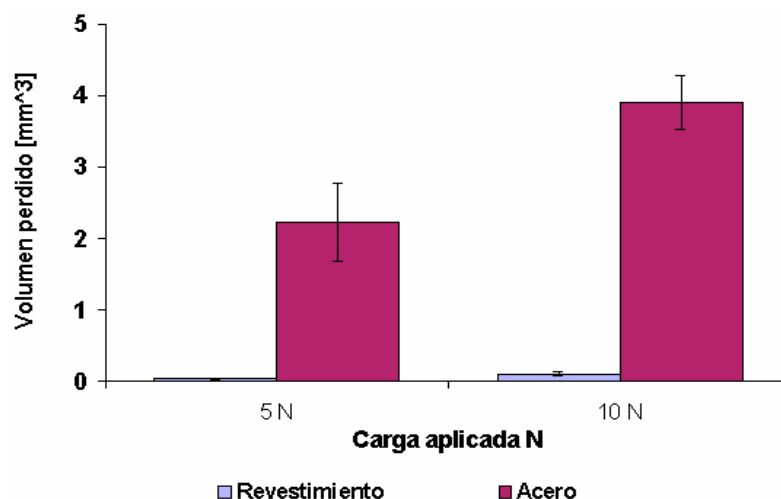


Figura 3-15: Desgaste volumétrico de la esfera calculado para los pares tribológico estudiados

En la figura 3-15 se puede observar que la configuración que presentó menor pérdida de peso fue la correspondiente al par tribológico esfera: carburo de tungsteno (WC), y disco: revestimiento de Ni-Cr-B-Si, en función de las cargas aplicadas (5N y 10 N). En el anexo 8 se presenta una vista en detalle de la variación en las pérdidas de peso en función de la carga para dicha configuración.

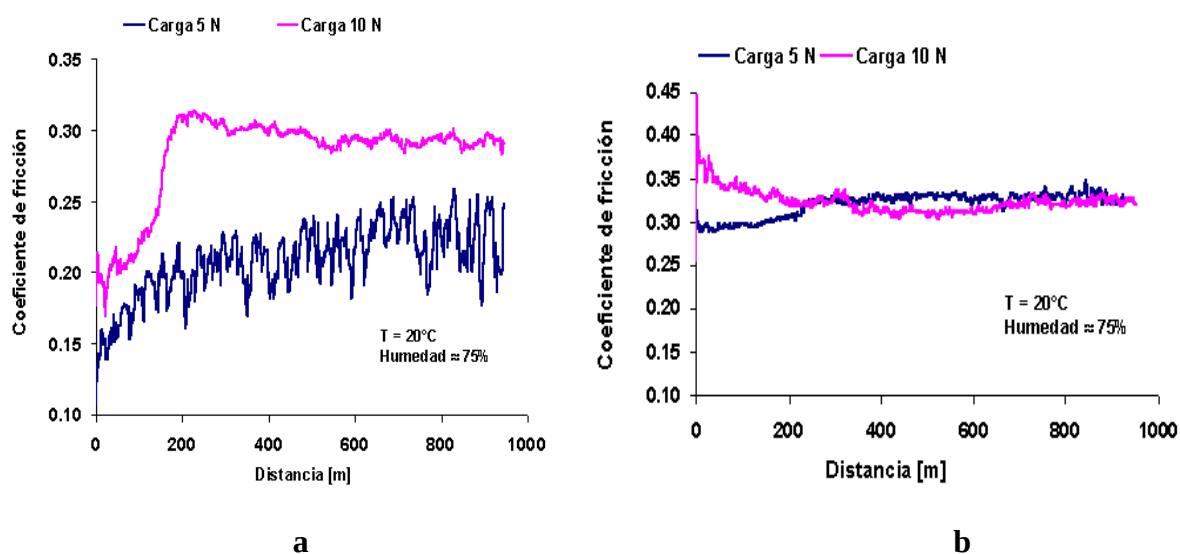


Figura 3-16: coeficiente de fricción en función de las distancia de deslizamiento para los sistemas tribológicos estudiados. a) acero revestido con la aleación Ni-Cr-B-Si. b) acero AISI 316.

En la figura 3-16 se presentan las transiciones del coeficiente de fricción, en función de la distancia de deslizamiento, a las dos cargas aplicadas, e igualmente se muestran los materiales evaluados. Para los primeros metros de recorrido puede observarse un incremento progresivo en dicho coeficiente (figura 3-16 a), lo que se corresponde con el estado llamado “*Running – in*”, para luego alcanzar un valor estacionario al crear una rugosidad de equilibrio y progresivamente ir a una tendencia de valor de fricción constante [26]. Como era de esperarse, en las figura 3-16 a) y b) variaciones en el coeficiente de fricción en función del material, esto debido a que el coeficiente de fricción depende de los cambios físicos y químicos de la superficie del tipo de material a ser evaluado, en concordancia con la teoría de desgaste de delaminación de Suh y col. [31].

Los fenómenos que se presentan respecto a los incrementos en los coeficientes de fricción en función de la carga, pueden atribuirse principalmente a la generación de virutas en la interfase esfera – huella, y al aumento en el área real de contacto entre las superficies. Los eventos de disminución en el coeficiente de fricción pueden atribuirse principalmente a delaminaciones del material evaluado, y/o posiblemente a la formación de una película lubricada sólida en la huella de desgaste [26].

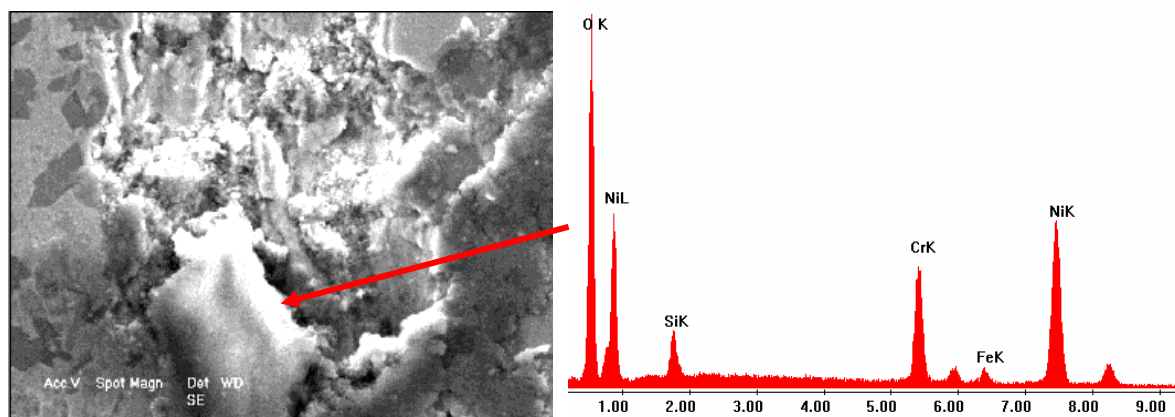


Figura_3-17: Morfología (MEB) y análisis por EDX de la huella de desgaste a carga de 10N para revestimiento de acero AISI 316 revestido con la aleación Ni-Cr-B-Si.

Para la configuración esfera de WC y revestimiento de la aleación Ni-Cr-B-Si, puede observarse un comportamiento particular, ya que para valores de carga de 10 N se

presentan, de manera general, según Rabinowicz, E. ^[27], dos mecanismos de desgaste, uno de ellos, en la parte o recorrido inicial aproximadamente hasta 200 m., correspondiente a un desgaste por oxidación, en el que va formándose progresivamente una película de óxido, la cual, al alcanzar un espesor crítico, se vuelve frágil y se rompe generando así partículas de óxido duras que debido a la carga, no pueden salir de la interfase provocando un aumento en el coeficiente de fricción. Es de hacer notar, que esta capa de óxido puede volver a formarse, y como esas partículas son duras, se convierten en un tercer cuerpo que promueve otro mecanismo de desgaste combinado, presentándose pequeñas delaminaciones y capas de óxidos a lo largo de la huella de desgaste.

3.10 Ensayo de resistencia a la abrasión (ensayo de micro-abrasión)

La figura 3-18 muestra los resultados experimentales obtenidos mediante el ensayo de micro abrasión, realizado a las probetas revestidas con la aleación Ni-Cr-B-Si, y en este caso se utilizó, como sistema comparativo, acero AISI 316 revestido con la aleación base cobalto: Stellite 6[®], por ser altamente empleada en diversas aplicaciones antidesgaste en Refinería Pto. La Cruz. Como contraparte se empleó una esfera de WC y un “slurry” preparado con partículas de catalizador de equilibrio de la torre FCC y aceite de lubricación para corte. Se realizó este estudio de micro-abrasión a estos revestimientos, debido a que, el tamaño de las partículas de catalizador, en cierto rango, es más pequeñas que el espacio interdendrítico del revestimiento de la aleación Stellite 6[®], lo cual produce un incremento en el desgaste de este revestimiento por atacar directamente a la matriz de cobalto ^[9].

El valor del coeficiente intrínseco a la micro-abrasión está representado por el valor de la pendiente de la recta en la gráfica expuesta en la fig. 3-18. En el anexo 6 se presenta un cálculo tipo, para la determinación de dicho coeficiente. Es de hacer notar que éste se determinó sin tomar en consideración el valor del coeficiente de fricción de ambos materiales, con la finalidad de hacer un estudio comparativo a condiciones de ensayo idénticas ^[26]. A su vez, en dicha gráfica se presenta el valor de la desviación del error (R^2) de los cálculos efectuados para la determinación del mencionado valor de la pendiente.

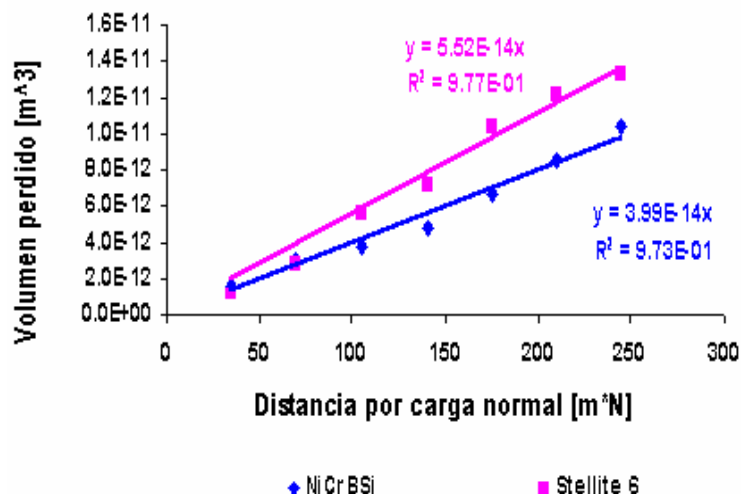


Figura 3-18: Volumen perdido de material en función de la distancia de desplazamiento y la carga aplicada. ($V = 0,55$ m/s)

Como se puede observar en la figura 3-18 el revestimiento que presenta menor valor de coeficiente de resistencia (menor valor pendiente de la recta centrada al origen según el modelo de Rutherford y Hutchings^[51] a la micro-abrasión fue la aleación Ni-Cr-B-Si, lo cual se traduce en una buena resistencia a la micro-abrasión en comparación al determinado para el revestimiento de aleación base cobalto Stellite[®].

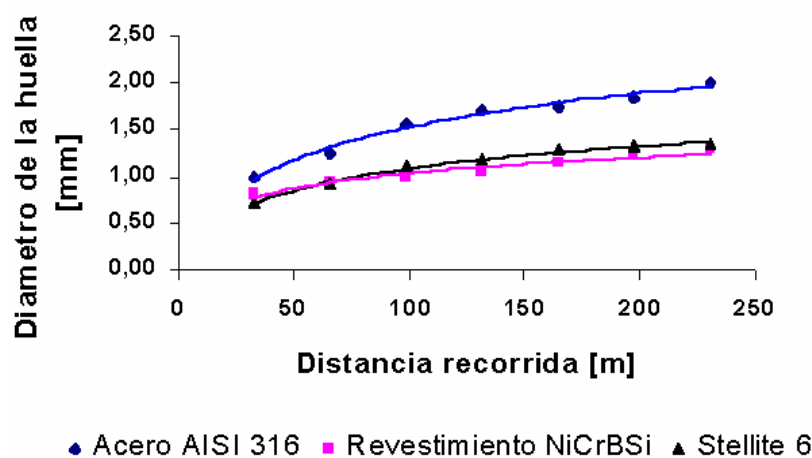


Figura 3-19: Diámetro de la huella en función de la distancia recorrida.

En la figura 3-19 se observa como varía el diámetro de la huella en función de la distancia de deslizamiento; nótese que para las etapas iniciales de recorrido, los diámetros de las huellas de desgaste aumentan considerablemente, y a medida que se incrementa la distancia recorrida, la tendencia general de los sistemas es a mantenerse constante. Este comportamiento ha sido estudiado por diversos investigadores (Rutherford^[51] Staia,^[52] Quercia^[26]), y el mismo se debe a la generación de virutas en la interfase esfera - superficie.

En un segundo sistema evaluado, se observa un comportamiento diferente (figura 3-20), en este caso la configuración empleada vario, al emplear como esfera un acero 52100 y como "slurry" una pasta de diamante, manteniendo como discos a evaluar: el acero inoxidable AISI 316, y los revestidos de Ni-Cr-B-Si, y de Stellite[®]. Como puede apreciarse (figura 3-20) el material que presentó menor coeficiente intrínseco a la micro-abrasión y por ende, mayor resistencia fue el substrato de acero inoxidable AISI 316, seguido del revestimiento con la aleación Ni-Cr-B-Si y por último el revestimiento base cobalto Stellite[®].

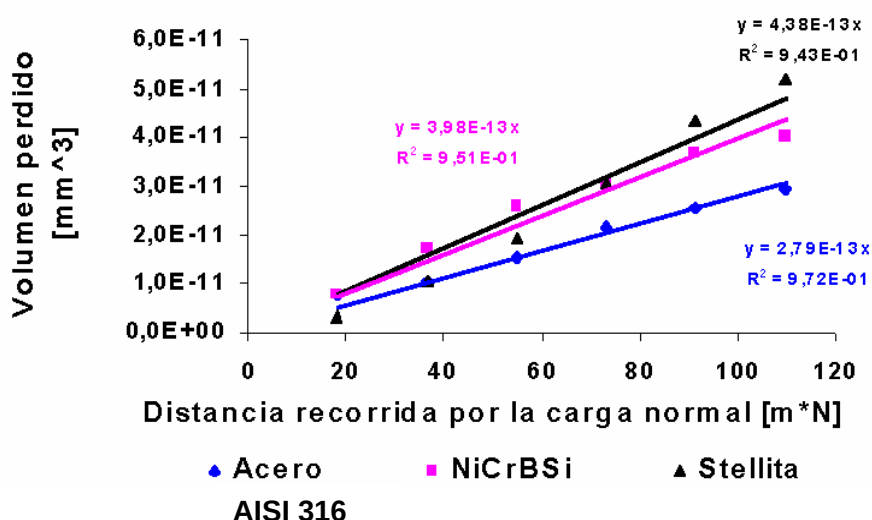


Figura 3-20: Volumen perdido de material en función de la distancia de desplazamiento y la carga aplicada. ($V = 0,55$ m/s)

El comportamiento antes expuesto, se debe a que el mecanismo de desgaste presente en esta configuración, corresponde posiblemente al de "desgaste abrasivo" a tres cuerpos ^[26,53,54], en el que, las partículas abrasivas de diamante poseen una dureza superior a la de

las superficies con las que interactúan (en este caso: las del acero AISI 316, la de los revestimientos, y la de la esfera), provocando desgaste en el material mas blando, en este caso la esfera de acero 52100, como se puede ver en el anexo 5. Respecto al comportamiento presentado por las configuraciones con substratos revestidos con las aleaciones Ni-Cr-B-Si y con la Stellite[®], se observó el de mayor resistencia a la abrasión fue el substrato revestido con la aleación Ni-Cr-B-Si.

En la gráfica 3-21 puede observarse como varió el diámetro de la huella de las probetas de acero AISI 316, y las revestidas con las aleaciones Ni-Cr-B-Si y la de la Stellite[®], en función de la distancia recorrida. Igualmente se puede observar, que para los instantes iniciales de recorrido se presentan mayores pérdidas de volumen, y a medida que transcurre el tiempo tiende a estabilizarse por acción de la generación de virutas en la interfase.

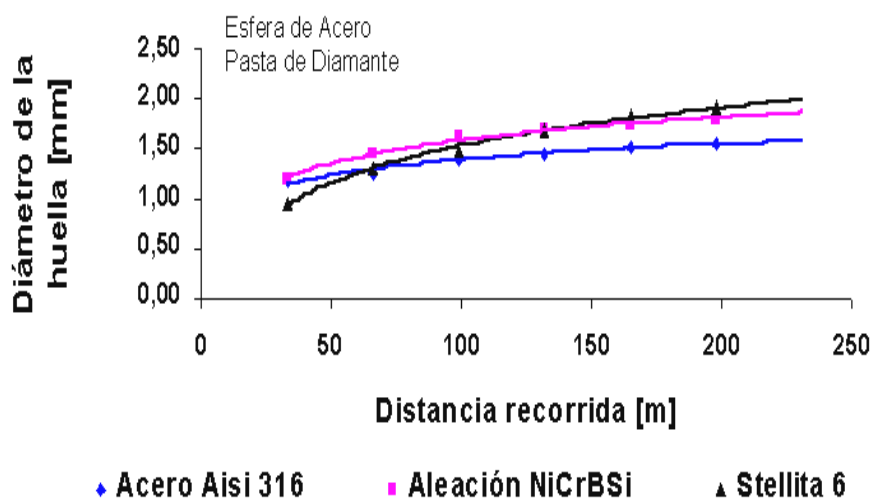


Figura 3-21: Variación en el diámetro de la huella de desgaste en función de la distancia recorrida empleando como contraparte esfera de acero 52100 y pasta de diamante.

CONCLUSIONES

Del estudio realizado a los soles y a los polvos obtenidos mediante la técnica Sol-Liofilización se desprende lo siguiente:

- *En cuanto a la Reología de los soles se tiene que:*
 1. Se presentan variaciones de la viscosidad de los sistemas a medida que varía el pH de los mismos.
 2. A medida que incrementa la temperatura la viscosidad de los sistemas disminuye, lo que se debe a la disminución de la fuerza de enlace entre molécula
- *Análisis térmicos de los polvos liofilizados*
 1. Por medio de análisis termogravimétrico se determinan pérdidas de peso por humedad de 75 y 81 % para los productos liofilizados.
 2. Por calorimetría diferencial de barrido se determinan:
Pérdidas de agua libre a la temperatura de $120\pm5^{\circ}\text{C}$, transformación de fase a $160\pm5^{\circ}\text{C}$ y a $210\pm5^{\circ}\text{C}$ correspondiente a fusión y posterior ebullición del nitrato de amonio
- *Difracción de rayos (DRX)*
 1. Alúmina theta a temperaturas de 950°C .
 2. Transición pseudo cristalina entre theta-alfa entre 950°C y Alúmina alfa a partir de 1000°C tendencia que se ve mayormente marcada para sistemas obtenidos a pH 7.
 3. Los polvos proyectados en llama oxiacetilénica presentan transiciones pseudo cristalinas entre alúminas gamma (γ) y theta (θ)
- *Microscopia electrónica de barrido (MEB)*
 1. Para pH 5, la morfología del producto liofilizado tiende a ser en forma de láminas, lo cual a medida que incremente el pH va disminuyendo progresivamente hasta formar aglomerados de partículas.

2. Para los polvos proyectado en llama oxiacetilénica se puede observar gran numero de porosidades las cuales disminuyen levemente con el incremento de pH

En cuanto a la microscopía electrónica de barrido (MEB) en los revestimientos con aleación Ni-Cr-B-Si, se observa una matriz de níquel con alto grado de precipitados, posiblemente carburos tipo MC , $M_{23}C_6$ o M_6C , una zona fusionada con bajo nivel de porosidad y precipitados con tamaños de partículas $\approx$ a $2\ \mu m$ lo que pudiera deberse a la sinterización generada por acción del calor proporcionado por la llama durante la fusión y una zona no fusionada con alto nivel de porosidad.

Para la determinación de microdureza Vickers de los revestimientos Ni-Cr-B-Si en función de la distancia de deposición de los polvos, es importante señalar que el mayor valor de resistencia a la indentación, lo presentaron las probetas revestidas a la condición de distancia pistola-substrato, de 15 cm. de proyección y 15 cm. de fusión, reportándose una dureza de $HV_{0,3} = 854 \pm 47,8\ Kg/mm^2$ en la zona fusionada.

En relación al ensayo de erosión por partículas sólidas, los mayores valores se presentaron en los revestimientos con aleación Ni-Cr-B-Si para valores de ángulo de 90° con respecto a la horizontal, comportándose además como revestimiento de material frágil frente al acero AISI 316.

Para el ensayo esfera sobre disco (pin-on-disk) se observa mayor pérdida de peso de acuerdo con el incremento de la carga; aumento de coeficiente de fricción a medida que se incrementa la carga; coeficiente de fricción para el par tribológico esfera WC disco de acero con aleación Ni-Cr-B-Si equivalente a 0.30 y un mecanismo de desgaste de las probetas revestidas ensayadas a 10 N, combinación de oxidativo y por delaminación, lo que puede atribuirse a la generación de virutas en la interfase esfera-huella y al aumento del área real de contacto entre las superficies, las que posteriormente se convierte en un tercer cuerpo que promueve el otro mecanismo de desgaste o por delaminación.

Finalmente, el ensayo de microabrasión reportó mayor resistencia del revestimiento Ni-Cr-B-Si por partículas de catalizador, que el revestimiento base cobalto, Stellite 6

RECOMENDACIONES

El presente trabajo es un estudio que pretende aportar soluciones en cuanto a disminuir significativamente el proceso de desgaste de componentes como los termopozos de la Torre FCC en Refinería Puerto La Cruz, por lo cual se recomienda:

- Estudiar la posibilidad de estabilizar los productos por la técnica Sol-liofilización, mediante el empleo de agentes químicos.
- Diseñar un equipo especializado que permita la introducción de polvos nanométricos dentro de la llama de termorrociado
- Efectuar un estudio microestructural mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) para determinar con exactitud las fases presentes en los revestimientos con aleación Ni-Cr-B-Si.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 Gricorescu, L. y Corredor L. “Tópicos generales sobre desgaste. Estado del arte”. Informe técnico No. INT-00749 INTEVEP, S.A. Los Teques [1983].
- 2 www.pipe.ufpr.br/dissertacoes/bruna/Bruna/tese%20f%20cap.3.pdf. “Desgaste”. (04/2005).
- 3 Perera, Y. “Síntesis y caracterización de alúmina-alfa a partir de sales de aluminio vía sol-gel”. Informe final de cursos en cooperación. Presentado ante la Ilustre Universidad Simón Bolívar como requisito para optar por el Título de Ingeniero en Materiales, Opción: Cerámicas. Sartenejas, Febrero [1996].
- 4 Priit, K., Hussainova, I., Veinthal, R. “Solid particle erosion of thermal sprayed coatings”. Wear XXX March, [2004].
- 5 Iacocca, D. “Nociones de tecnologías de plasmas aplicados a recubrimientos y metalurgia extractiva”. INTEVEP, mayo [1989] funedes,
- 6 www.prof.usb.ve/hreveren/Termo.htm. “Tópicos sobre termorrociado”. (03/2005).
- 7 Krell, A., Hongwei, Ma. “Synthesis and Processing of Nano- α -Al₂O₃ powders”. 7th-Conference of the European Ceramic Society [2002].
- 8 Zeng, W., Rabelo, A., Tomasi, R. “Síntesis of α -Al₂O₃. Nanopodwers by Sol-Freeze Drying Method”. Key Engineering Materials. Vols. 189-191, pp. 16-20, [2001].
- 9 Perera, Y., y col. Informe INT-10349,2004. Los Teques [2004].
- 10 Tobías, J., Panas, I. “Water adsorption and hydrolysis on molecular. Al oxides and hydroxides – solvation versus cluster formation”. Phys. Chem. Chem. Phys., 3, pp. 5482-5488, [2001].
- 11 Di Prinzio, A. “Preparación y caracterización de soportes catalíticos específicos de γ -Al₂O₃” Trabajo de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela para optar al Título de Magíster Scientiarum en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Marzo [2001].
- 12 Kolthoff, I., Sandell, E., Mechan, E., Bruckenstein, S. “Análisis químico cuantitativo”. Editorial Nigar S.R.L., 4ta. Ed, pp. 620-624. [1972].
- 13 www.prof.usb.ve/hreveren/Alu.htm. “Química del Sol Gel. Aluminatos”. (03/2005).
- 14 “Sol-Gel Deposition” Ceramics@interchange.ubc.ca. Septiembre 26th, [2004].

- 15 Vera, L., Koiti, A., de Oliveira, D., y de Oliveira, W. "Preparação de Compostos de Alumínio a partir de Bauxita: Considerações sobre Alguns aspectos envolvidos em um experimento didático". Quim Nova; Vol. 25, Nº 3, pp. 490-498, [2002].
- 16 Edinara, A., Boss, E., Vasco, C., and Filho, R. "Real Time Optimization for Freeze Drying Process". Chemical Engineering and Processing, Vol. 43, Issue 12, pp 1475-1485, December [2004].
- 17 Gallagher, P. "Ceramic Powders and Processing. Chemical Synthesis. Freeze drying". Engineered Materials Handbook. Vol. 4 Ceramics and Glasses, pp.61-62, [1990].
- 18 Labconco. Guía de productos. March [2005].
- 19 Souza, S., Souza, H., Toledo, S. "Standard Transition Aluminas". Electrón Microscopy Studies. Materials Research, Vol. 3 Nº 4, pp. 104-114, [2000].
- 20 Shackelford, J.F. "Introducción a la Ciencia de los Materiales para Ingenieros". 4ta. Ed. Prentice Hall. May [1998].
- 21 Pradhan, J., Bhattacharya, I., Das, S., Das, R., Panda, R. "Characterisation of fine polycrystals of metastable η -alumina obtained through a wet chemical precursors synthesis". Materials Science and Engineering B77, pp. 185-192, [2000].
- 22 Perera, Y. "Diamond-like carbon and ceramic materials as protective coatings grown by pulsed laser deposition". Tesis Doctoral, 2004.
- 23 Chuah, G., Jeanike, S., Xu, T. "The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina". Microporous and Mesoporous Materials 37, pp. 345-353, [2000].
- 24 Ruberto, C. "Bulk and Surface Structure of alumina" Thesis Licentiate.
- 25 Wefers, K., Misra, C. "Oxides and Hidroxides of Aluminium. Alcoa Technical Paper Nº 19, Alumina, Alcoa (Alumina Company of America) Laboratories, pp. 1-74, [1987].
- 26 Quercia, G. "Evaluación del comportamiento tribológico de materiales cerámicos, metálicos y compuestos". Informe final de cursos en cooperación. Presentado ante la Ilustre Universidad Simón Bolívar, como requisito parcial para optar por el título de Ingeniero de Materiales, Opción: Cerámica. Sartenejal, [1999].
- 27 Rabinowicz E. "Friction and Wear of Materials". Wiley Series on the Science and Technology of Materials. Edit. John Wiley & Sons, New York.

- 28 INT.XXX. Informe técnico INTEVEP [2002].
- 29 Cardellach, M., “High temperature contact response of cemented carbides. Desgaste de Carburos Cementados”. Proyecto Final de Carrera. Universidad Politécnica de Catalunya-Barcelona, España
- 30 Kennet, L. ASM Handbook, Vol. 18 “Friction, Lubrication and Wear Technology”. Section: Wear, [2005].
- 31 Suh, N., et at. “An overview of the delamination theory of wear”. Wear 44, pp. 1-17, [1977].
- 32 Grigorescu, I y col. “Recubrimientos Antidesgaste por Soldadura y Termorrociado”. Estado del Arte. Informe Técnico INT-00750,83. INTEVEP, [1983].
- 33 Ignoto, V., Soldadura para ingenieros. Centro Venezolano de Soldadura, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Caracas, [2003].
- 34 Maltos, D., ASM Handbook Vol. 5 Surface Engineering, Section Vacuum and Controlled-Atmosphere Coating and Surface Modification Processes, [2005].
- 35 Gil de Fuentes, L., “Recubrimientos cerámicos y metálicos obtenidos por termorrociado hipersónico de alta velocidad HVOF y sus aplicaciones”. Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, [2002].
- 36 Grigorescu, I., Ramírez, J., Contreras, H. “Bases teóricas y recomendaciones prácticas para el termorrociado”. Documento Técnico. INT-STE 00676,96. INTEVEP, [1996].
- 37 Stokes, J. “The theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process, Chapter 1, Surface engineering and wear, [2003].
- 38 Soda, N., “Cavitation Erosion of a Flat Surface Near a Rotating Shaft”, Wear, 74 pp.275-286, [1981-1982].
- 39 A.S.L.E., “Friction and Wear Devices, IInd Ed. [1976].
- 40 Avery, H. “Classification and Precision of Abrasion Tests”, Source book on Wear Control Technology, ASM [1978].
- 41 Scott, D., “Rolling Contact Fatigue” Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 13, Wear, Academic Press, [1979].
- 42 Peterson, M. “Wear Testing Objectives and Approaches” Source book on Wear Control Technology ASM, [1978].

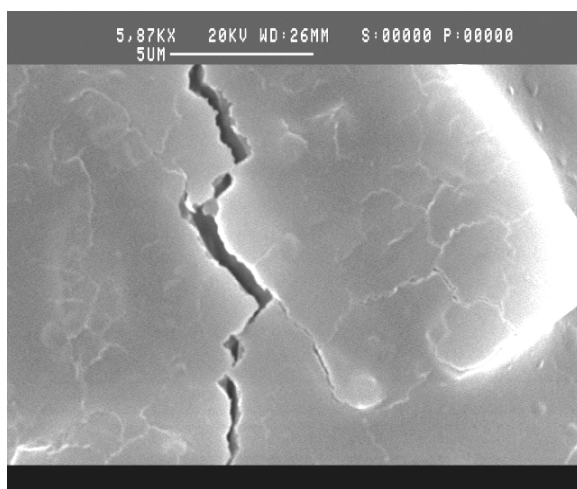
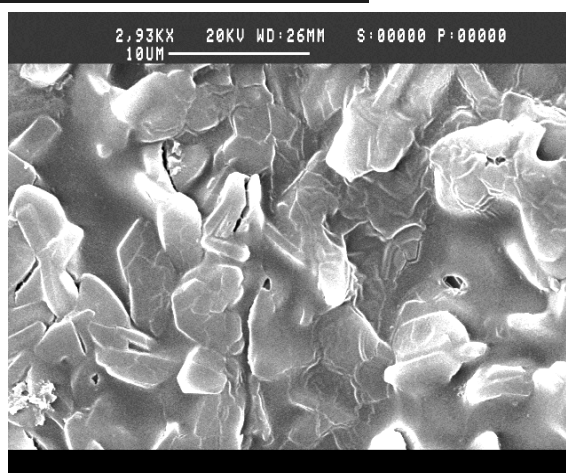
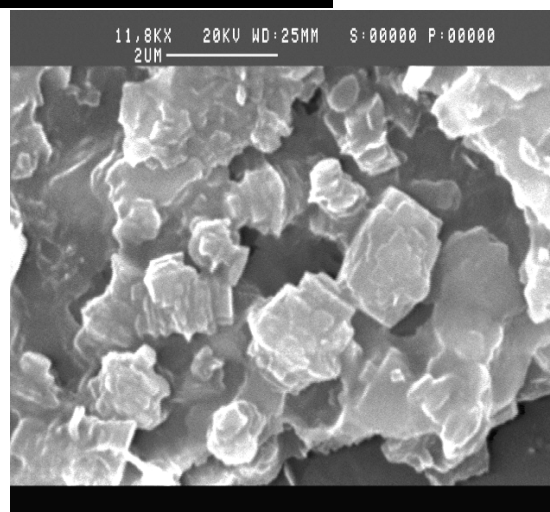
- 43 Norma ASTM C704-04 “Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room”. Temperature Ensayo de erosion.
- 44 Bird, Stewart and Lightfood, J. Libro Fenómenos de transporte. “Transport Phenomena”.
- 45 Avendaño, F. Curso básico : “Caracterización fisicoquímica de catalizadores” C.R.E.A. INTEVEP, S.A. [2004].
- 46 Kjeld, Johansen. “Structure and phase Transformation of Pseudo-boehmite. www.users.cybercity.dk-ida3578/psboe.html (04/2005) Vig. 27/05/05.
- 47 Brown-LeMay-Bursten. Química. La Ciencia Central. 5ta. Ed. Editorial Prentice-Hall. Hispanoamericana, S.A. [1993].
- 48 “Deng, W., Bodartb, P., Pruski, M., Shanks, B. “Characterizattion of mesoporus alumina molecular sieves synthetized by nonionic templating”. Microporus and Mesoporus. Materials 52, pp. 169-177, [2002].
- 49 Bielza de Ory, José M., www.geoscopio.com/est/gmms/afre2/producto_2787-htm. “Alúminas mesoporosas con elevada estabilidad térmica. (05/2005).
- 50 Picas, J, Foros, A., Igartua, A., Mendoza, G. “Mechanical and tribological properties of high velocity oxi-fuel termal sprayed nanocrystalline CrC-NiCr coatings”. Surface and Coatings Technology 174-175, pp. 1095-1100, [2003].
- 51 Rutherford, K., Hutchings, I. “A microabrasive wear test, with particular application to coated systems”. Surface and Coatings Technology 79, pp. 231-239, [1996].
- 52 Staia, M., Enriquez, C., Puchi, E. “Influence of the heat treatment on the abrasive wear resistance of electroless Ni.P” Surf. And Coats. Tech 94-95, pp. 543-548, [1997].
- 53 Trezona, R., Allsopp, D, Hutchings, I. “Transition between two-body and tree-body abrasive wear: influence of test conditions in the microescale abrasive wear test”. Wear, Vol. 225, N° 1, pp. 205-214.
- 54 Gates, J.. “Two-body and tree-body abrasion: A critical discussion”. Wear 214 pp.139-146, [1998].
- 55 Norma ASTM G99-04, “Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus”.

ANEXO 1

Piedras preciosas con estructura corindón dependiendo de los elementos constituyentes

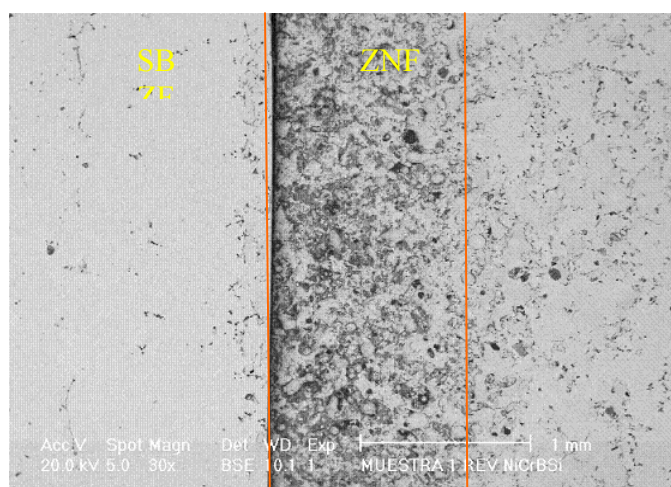
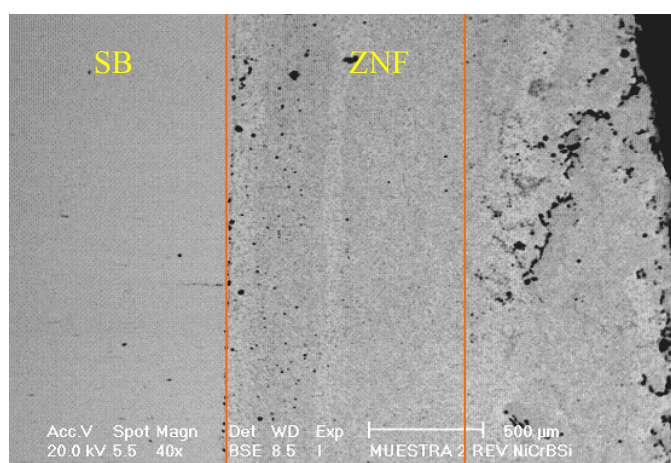
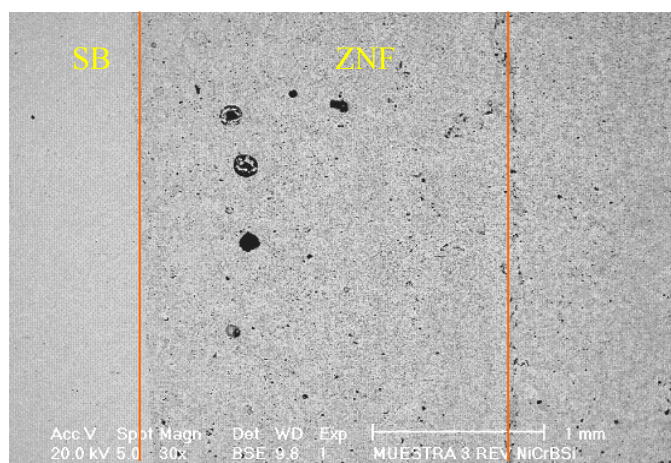
Nombre	Color	Elemento / ión o compuesto	Referencia
Zafiro	Azul	Fe, Ti	1,3
Rubí	Rojo	Cr.	10,12,15
Topacio oriental	Amarillo	Fe ⁺² , Fe ⁺³	10,12,15
Amatista	Morado	Fe, Mn, Ti	10,12,15
Esmeralda oriental	Verde	Fe ⁺²	10,12,15
Hematita	-	Fe ₂ O ₃	10,12,15
Magnetita	-	Fe ₃ O ₄	10,12,15

ANEXO 2

**a****b****c**

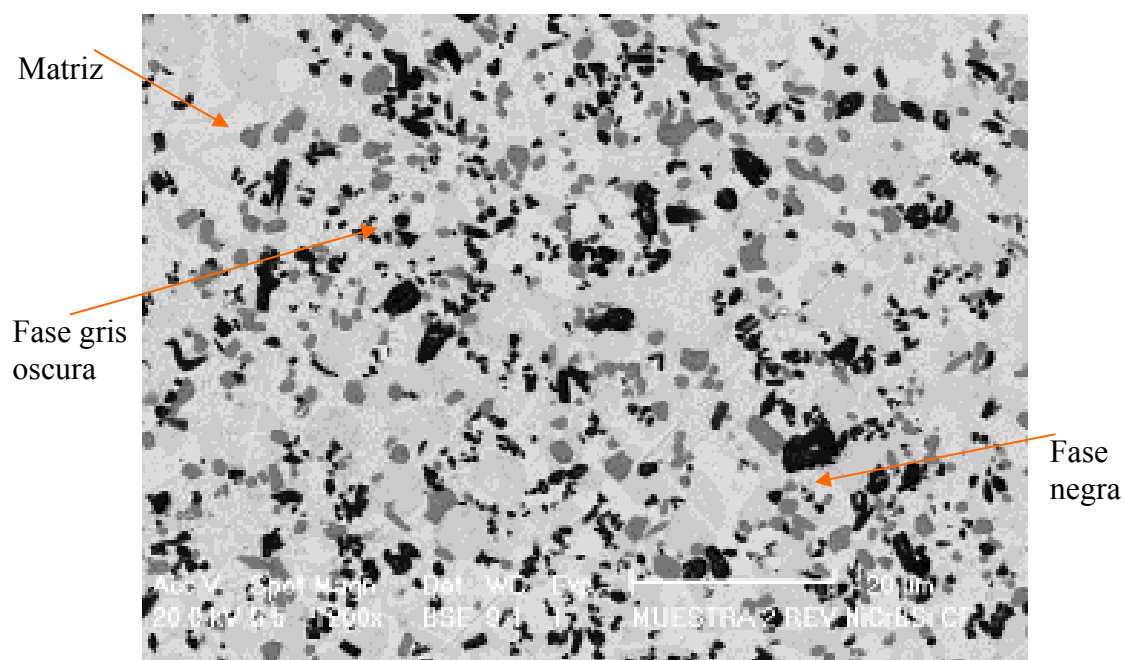
Fotomicrografías de MEB de los polvos liofilizados a) pH 5. b) pH 6. c pH 7.

ANEXO 3

**a****b****c**

Fotomicrografías de MEB en modo BSE sin ataque de las probetas de acero AISI 316 revestidas con aleación Ni-Cr-B-Si. a) 10 cm. b) 15 cm. c) 20 cm.

ANEXO 4



Elemento	%Ni	%O	%Fe	%C	%Cr	%Si
Matriz	Base	-	3,50	0,70	15,50	-
Fase gris oscura	10,64	8,99	3,09	12,97	64,31	-
Fase negra	8,72	9,88	1,47	4,53	74,61	0,79

Fotomicrografía de MEB en modo BSE sin ataque y porcentaje por EDX de la zona fusionada para la condición distancia pistola-substrato 15 cm proyección - fusión

ANEXO 5

Valores de pérdidas de peso de la esfera de acero 52100 en función de la dureza de los substratos base

	Dureza[Kg/mm ²]	Perdida de peso de la esfera [%]
Revestimiento Ni-Cr-B-Si	868,6	0,0019
Revestimiento Stellite 6	406,9	0,0493
Acero AISI 316	197,4	0,0100

ANEXO 6

Ejemplo de cálculo de la fuerza normal en el Ensayo de microabrasión

Cálculo de la fuerza Normal aplicada, sobre la muestra.

$$W = 0.0668351$$

$$\theta = 60 \quad L_2 = 16.10 \cdot 10^{-3} \quad R = 25.4 / 2 \cdot 10^{-3} \quad g = (12.45) \cdot 10^{-3}$$

$$\theta_1 = \theta_1 \cdot \text{deg} \quad L_1 = 32.10 \cdot 10^{-3} \quad \mu = 0 \quad r = 8.05 \cdot 10^{-3}$$

$$H = L_1 - L_2 - R + 2 \cdot r$$

$$H = 0.02$$

$$\phi = \frac{H - r}{R^2 - (g^2 / 4) + r}$$

$$\phi = 0.59$$

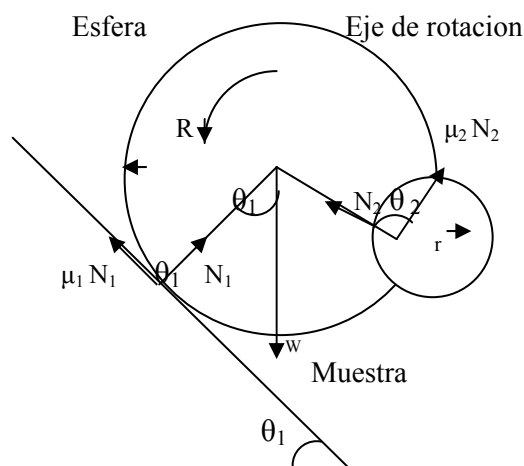
$$\text{acos}(\phi) = 0.94$$

$$b = \text{acos}(\phi) \cdot 360 / 2 \cdot 3.1416$$

$$\theta_2 = (90 - b)$$

$$\theta_2 = 36.41$$

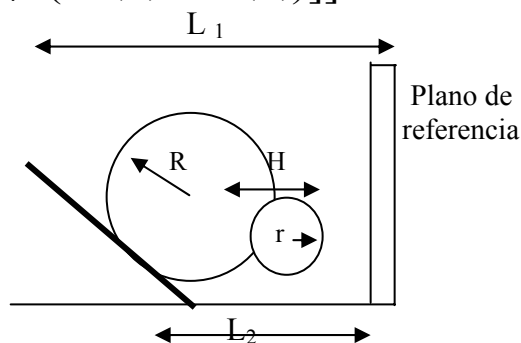
$$\theta_2 = \theta_2 \cdot \text{deg.}$$

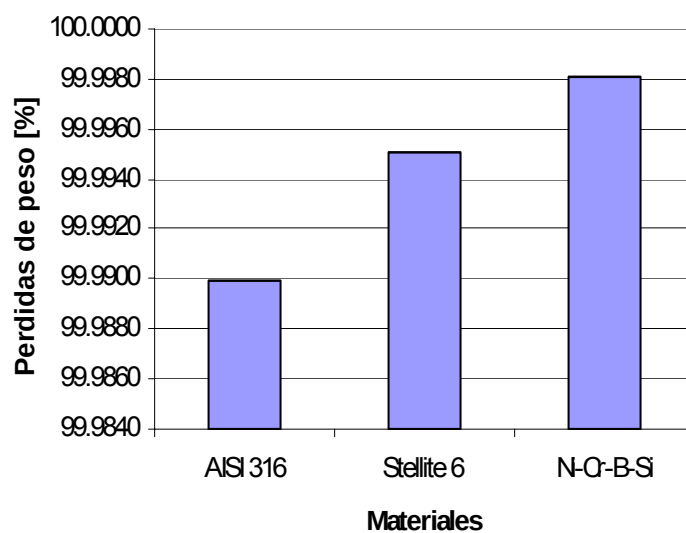


$$W \cdot 9.807 \cdot \sin(\theta_2)$$

$$N_1 = \frac{W \cdot 9.807 \cdot \sin(\theta_2)}{[\sin(\theta_2) \cdot [\cos(\theta_1) + \mu \cdot (\sin(\theta_1) + \sin(\theta_2))]] \dots + [(\cos(\theta_2)) \cdot [\sin(\theta_1) - \mu \cdot (\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2))]]}$$

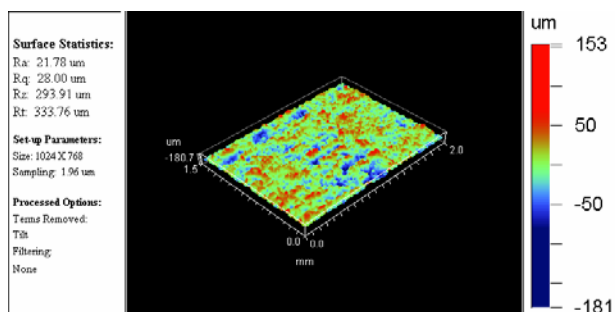
$$N_1 = 0.39 \text{ Newtons}$$



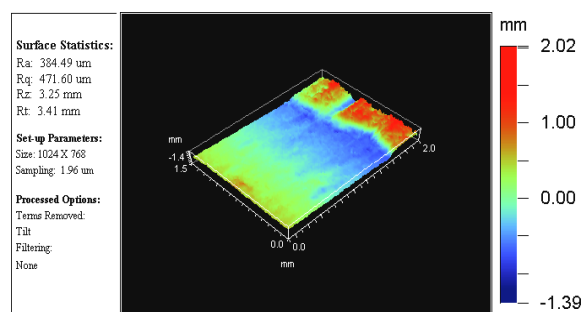
ANEXO 7

Representación gráfica de % de pérdida de peso en función de la dureza del material empleado

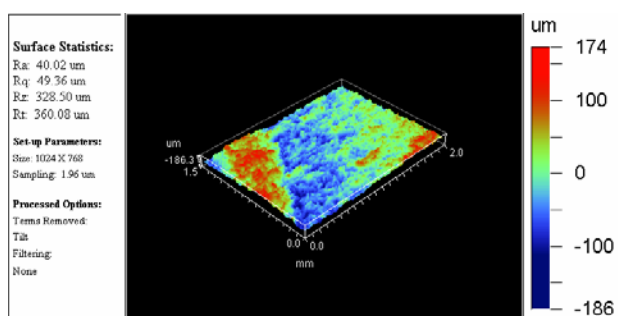
ANEXO 8



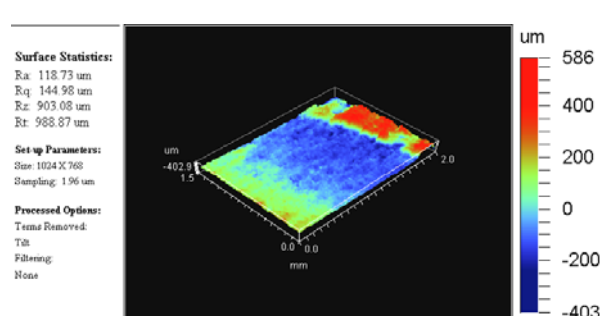
a



b



c



d

Perfilometría láser de las huellas de desgaste en función de la carga aplicada

- a) revestimiento NI-Cr-B-Si carga 5 N. b) Acero AISI 316 carga 5 N
 c) revestimiento NI-Cr-B-Si carga 10 N. d) Acero AISI 316 carga 10 N