



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales



NUEVAS TECNICAS DE NANOESTRUCTURACIÓN SUPERFICIAL DE ACERO 316 L

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de
Materiales

Alejo Iván Gallegos Riedemann
CONCEPCIÓN-CHILE
2012

Profesores Guía: Claudia Carrasco Carrasco
Carlos Camurri Porro
Dpto. de Ing. de Materiales, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Índice

1. Introducción y objetivos	6
2. Antecedentes Teóricos	7
2.1.- Solidificación de metales: secuencia nucleación y crecimiento de granos	7
2.2.- Secuencia deformación/recristalización	10
2.2.1 Acumulación de energía por deformación	10
2.2.2 Liberación de la energía almacenada durante el recocido	11
2.2.3.- Temperatura de recristalización y tamaño del grano	13
2.3.- Sumario	13
3. Antecedentes Bibliográficos	15
3.1 Introducción	15
3.2. Técnicas de afinamiento de grano al estado sólido (S-S)	15
3.2.1 Procesos de ultra deformación	15
3.2.2 Deformación Superficial y Recristalización	17
3.2.3 Transformaciones de Fase por Deformación	25
3.2.4 Nanoestructuración por Adición de Aleantes	30
3.3 Métodos de afinamiento de grano por Solidificación	31
3.3.1 Métodos Electroquímicos	31
3.3.2 Enfriamiento Rápido	31
3.3.3 Aplicación de Pulsos Láser	31
3.3.4 Plasma Electrolítico	32
3.4 Sumario de la Revisión Bibliográfica	35
4. Técnicas propuestas para la obtención de superficies nanoestructuradas	36
4.1 Laminación con rodillos rugosos	36
4.2 Plasma Electrolítico	37
5. Ensayos Experimentales	38
5.1 Ensayos de Laminación	38
5.1.1 Ensayo referencial	38
5.1.2 Ensayos preliminares con rodillos recubiertos	38
5.1.3 Ensayos con rodillos lisos	39
5.1.4 Ensayos con rodillos rugosos	41
5.2 Ensayos plasma electrolítico	41
5.2.1 Ensayos preliminares	41
5.2.2 Ensayos de reconocimiento de la técnica de PE	43
5.2.3 Preparación de muestras para evaluación por DRX y TEM	44
5.2.4 Evaluación mecánica de la aplicación de PE a alambres delgados	44
5.2.5 Estudio de variables de control operacional	44
6. Resultados	46
6.1 Ensayos deformación/recristalización	46
6.1.1 Normalización	46
6.1.2 Ensayo de referencia (arenado/recristalización)	47
6.1.3 Ensayos preliminares con rodillos recubiertos	49
6.1.4 Ensayos con rodillos lisos	51
6.1.5 Ensayos con rodillos rugosos	56
6.1.6 Otros resultados	57
6.2 Ensayos con PE	61
6.2.1 Ensayos preliminares	61
6.2.2 Ensayos de reconocimiento de la técnica de PE	63
6.2.3 Metalografías	65
6.2.4 Análisis por DRX rasante	66
6.2.5 Análisis por STEM	67
6.2.6 Morfología y ensayos mecánicos	68
6.2.7 Variables de control operacional	75
7. Modelación del proceso de plasma electrolítico	79
7.1 Descripción del proceso	79
7.2 Etapas de modelación y supuestos	80
7.2.1 Etapa 1º (S1)	80
7.2.2 Etapa 2º (S2)	81
7.2.3 Etapa 3º (S3)	84
7.3 Resultados	86
7.4 Convergencia de V^* con el campo eléctrico de la capa de vapor	87
7.5 Aplicación de la metodología propuesta a ensayos reportados en la bibliografía	87
7.6 Efecto de la temperatura del electrolito	88
7.7 Efecto de la geometría	89
7.8 Potencialidad de uso	89
7.9 Conclusiones de la modelación	89
8.- Discusión y propuestas	90
8.1 Ensayos con rodillos rugosos	90

8.2	Aplicación de plasma	91
8.3	Modelación	92
9.-	Conclusiones	94
9.1	Uso de rodillos rugosos	94
9.2	Plasma electrolítico	94
	Referencias	96
A1	Curvas de calibración de laminadores	99
A2	Datos de ensayos de laminación preliminar	100
A3	Datos de ensayos de laminación con rodillos maquinados	104
A4	Microdurezas	105
A5	Esquema de fuente diseñada para PE	106
A6	Datos ensayos PE	107

Figuras

Figura 1:	Cambios de Energía Libre verificados en el proceso de solidificación	8
Figura 2:	Tamaño de los núcleos en función del subenfriamiento	9
Figura 3:	Evolución metalográfica de los procesos de recuperación, recristalización y crecimiento de grano	10
Figura 4:	Esquema de proceso ECAP	16
Figura 5:	Esquema de proceso HPT	16
Figura 6:	Esquema del proceso ARB	17
Figura 7:	Perfil de microdurezas obtenidas en la muestra arenada	18
Figura 8:	Metalografía de la muestra luego de arenado y tratamiento térmico	18
Figura 9:	Respuesta magnética de muestras en distintas etapas del tratamiento	19
Figura 10:	Patrones de DRX rasante de (a) muestra comercial y (b) arenada	20
Figura 11:	Curvas de polarización	21
Figura 12:	Patrones de difracción de la muestra comercial (a) y deformada (b)	22
Figura 13:	Esquema ilustrativo del SMAT y efecto del impacto de las esferas sobre la muestra	22
Figura 14:	Curvas de polarización en solución de 3.5% NaCl; velocidad de barrido de 20 mV/min	23
Figura 15:	Esquema de tribómetros utilizado en los ensayos	24
Figura 16:	Sección de Cu nanoestructurada superficialmente, luego de someterse a una velocidad de desgaste de 0.05 m/s por 0 segundos	24
Figura 17:	Perfil superficial de acero sometido a ensayo de tipo pin on disk en que se observa un perfil de afinamiento de grano de espesor aproximado de 25 μm	25
Figura 18:	Esquema operacional del procedimiento seguido en [31]	26
Figura 19:	Patrones de difracción que muestran cambios microestructurales durante el avance del proceso: (A) recocido inicial; (B) luego del primer pase de laminación; (C) luego del primer recocido de reversión; (D) luego del segundo pase de laminación y (E) luego del segundo recocido de reversión	27
Figura 20:	Figura 20: Microestructuras observadas en TEM y patrones de difracción de electrones correspondientes: A) y B) luego del primer primer pase de laminación; C) y D) luego del primer tratamiento térmico; E) y F) luego del segundo pase de laminación; G) y H) GG) y H) luego del segundo tratamiento térmico	28
Figura 21:	Patrones de DRX para las muestras (A) recocida inicial, (B) deformada en un 95% y luego sometida a recocido de reversión por 30 segundos a una temperatura de (C) 750°C, (D) 800°C, (E) 850 °C y (F) 900°C	29
Figura 22:	Topografías superficiales obtenidas por AFM: a) Cu puro recristalizado, b) $\text{Cu}_{999}\text{Bi}_{001}$ recristalizado, c) $\text{Cu}_{9975}\text{Bi}_{0025}$ recristalizado y d) $\text{Cu}_{995}\text{Bi}_{005}$ recristalizado. Concentraciones mayores de Bi no cambiaron en forma significativa el tamaño de grano. . .	30
Figura 23:	(a) Micro fotografía de alta resolución (b) el correspondiente patrón de difracción de electrones, que muestra el carácter amorfo del material .	32
Figura 24:	Esquema que explica el funcionamiento de la técnica de plasma electrolítico, en el caso de formación de un recubrimiento por aporte.	33
Figura 25:	Imagen SEM de superficie de acero A-36 sometido a PE	34
Figura 26:	Metalografía de muestra comercial, 200x	46
Figura 27:	Metalografía de muestra comercial normalizada 200x	47
Figura 28:	Metalografía de sección superficial en muestra arenada, 200x	48
Figura 29:	Metalografía de muestra arenada y recristalizada, 1000x	49
Figura 30:	Resultados de recristalización en ensayos preliminares	50
Figura 31:	Grano interior recristalizado en ensayo Prr3p, luego de tres pases de laminación y elevada deformación por pase, 1000x	51
Figura 32:	Metalografía que muestra formación de una nueva fase martensítica en bandas de deformación, a 45° de la dirección de avance (ensayo L50pA, 200x)	52
Figura 33:	Metalografía anterior, aumentada 1000x, en la que se observan precipitados de una nueva fase en los límites de grano.	53
Figura 34 :	Subgranos en ensayo L60p, a una profundidad de 600 μm (1000x)	54
Figura 35 :	Subgranos en ensayo L30p, a una profundidad de 1 mm (1000x)	55
Figura 36:	Recristalización en probetas laminadas con rodillos lisos	56
Figura 37:	Metalografías de los ensayos R06p al R24p, con aumento de 200X	57
Figura 38:	Metalografía de ensayo R06p, con aumento de 200X	58
Figura 39:	Microdurezas en muestras referencial arenada y laminadas	59
Figura 40:	Microfotografías de la topografía superficial en probetas obtenidas con 8, 12, 16 y 20 pases de laminación, en condiciones de impostación	60
Figura 41:	Efecto de la conductividad del electrolito en la evolución de la celda	63
Figura 42:	Variación del potencial de establecimiento de PE con la conductividad del electrolito	63
Figura 43:	Efecto de la superficie relativa ánodo/cátodo en las curvas de polarización	64

Figura 44: Metalografía de la sección superficial de la muestra sin tratamiento (izquierda) y tratada con PE (derecha). Ambas con aumento de 500X	65
Figura 45: Sección de muestra sometida a PE con magnificación de 1000X	66
Figura 46: Perfiles de DRX rasante obtenidos para muestras sin y con plasma	67
Figura 47: Fotografía STEM de granos en la zona perimetral de la muestra sometida a PE	68
Figura 48: Morfología superficial en muestra sometida a PE por 10 segundos	69
Figura 49: Superficie de las muestras no tratadas con PE en las inmediaciones de la ruptura	71
Figura 50: Superficie de las muestras tratadas con PE en las inmediaciones de la ruptura	71
Figura 51: Copa de ruptura en probeta comercial, sin tratamiento térmico superficial	72
Figura 52: Copa de ruptura en probeta con tratamiento superficial por PE	73
Figura 53: Detalle de sección en zona de ruptura de muestra tratada con PE	73
Figura 54: Microdureza de la sección de probetas comerciales y tratadas con PE	74
Figura 55: Gráficas de intensidad sonora y frecuencias asociadas al ensayo base	75
Figura 56: Gráfica de intensidad sonora en frecuencia propia del régimen de plasma	76
Figura 57: Gráfica de frecuencias asociadas a resonancia previa y post plasma	76
Figura 58: Señal basal del multímetro y emitida por el piezoeléctrico, sin operar la celda	77
Figura 59: Señales emitidas durante el cambio S1 a S2 y propias de S2	77
Figura 60: Señales emitidas durante el cambio de S2 a S3 y propias de S3	78
Figura 61: Forma típica de curva i vs V obtenida para altos voltajes	79
Figura 62: Esquema que indica el concepto de V^*	82
Figura 63: Relación entre R^* y V^* durante S2 y S3, para las concentraciones de NaHCO_3 indicadas; se incluyen todos los resultados	83
Figura 64: Evolución de Ω con V^* para los ensayos realizados	85
Figura 65: Curvas de polarización obtenidas experimentalmente y modeladas	86
Figura 66: Potenciales de transición asociados al establecimiento de Plasma Electrolytic	87
Figura 67: Evolución de Ω con $V^* = \Delta U_d$ en trabajo de Slovetzkii [58]	88

Tablas

Tabla 1: Condiciones de tratamiento y tamaño de grano obtenido	20
Tabla 2: Parámetros electroquímicos	21
Tabla 3: Condiciones de ensayos preliminares	39
Tabla 4: Ensayos preliminares con rodillos lisos	40
Tabla 5: Ensayos realizados con rodillos maquinados	41
Tabla 6: Potencia máxima utilizada en ensayos con distintas superficies relativas entre electrodos	65
Tabla 7: Resultados de ensayos de tracción	69
Tabla 8: Valores del esfuerzo de ruptura en capa externa, calculados para distintos espesores de la misma	70

Fotografías

Fotografía 1: Celda de experimentación preliminar con electrodos dispares	43
Fotografía 2: Celda en régimen de electrólisis de agua, etapa 1	61
Fotografía 3: Celda en régimen propio de etapa 2, que considera electrólisis de agua y formación de vapor por efecto Joule en el Electrodo objetivo (cobre)	61
Fotografía 4: Celda en etapa 3, bajo régimen de plasma electrolítico; se observa el electrodo objetivo recubierto de gas y las descargas puntuales de plasma	62
Fotografía 5: Celda en etapa 4, bajo régimen de arco eléctrico; se observa una descarga eléctrica masiva que termina por fundir y destruir el electrodo objetivo	62
Fotografía 6: Deformación en cúspides de rodillos mecanizados	91

RESUMEN

En esta tesis doctoral se presentan los resultados obtenidos luego de estudiar dos metodologías orientadas al afinamiento de granos superficiales a niveles nanométricos en muestras de acero AISI 316L. Las metodologías propuestas corresponden a la deformación mediante el uso de rodillos rugosos y posterior tratamiento térmico de recristalización y al uso de plasma electrolítico (PE) en condiciones de uso de solución inerte, sin aporte al electrodo objetivo. Los ensayos experimentales mostraron que la técnica de deformación superficial seguida de recristalización permite afinamiento de grano superficial, en principio solo al trabajar en condiciones de múltiples pases de bajas reducciones, puesto que al aumentar la deformación impuesta en cada pase se produce adherencia entre la muestra y los rodillos, generándose zonas de elevada deformación y consiguiente afinamiento de grano hacia el interior de la muestra. Por otro lado, el uso de PE permite formar granos de tamaño micro y nanométrico en la superficie de las muestras, al ser sometidas a diez segundos de tratamiento. Con estos resultados, se estudiaron las condiciones operacionales que facilitan la formación de plasma a baja potencia así como las variables de control de este proceso y se realizó una modelación fenomenológica que resultó en la definición de un factor que permite estimar el potencial a aplicar en la celda para el establecimiento del régimen de PE.



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS:

El fuerte desarrollo de la economía mundial, particularmente en los últimos 10 años, ha provocado una creciente demanda de metales, los que han visto aumentar su precio neto a valores que triplican o más los que tenían en ese entonces. En este contexto, actividades como el reciclaje y/o reutilización han tomado fuerza, dando lugar al desarrollo de un nuevo tipo de empresas y productos derivados que hoy en día ya tienen uso masivo. En paralelo, la comunidad científica internacional ha realizado esfuerzos tendientes a mejorar las características de desempeño mecánico y químico de los metales, de modo de permitir una mayor amplitud y optimización en su uso. En este contexto, es sabido que la presencia de granos pequeños favorece la resistencia mecánica de los materiales metálicos, fenómeno que puede ser visualizado a partir de la clásica ecuación de Hall-Petch, que indica que:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

Donde

σ_y : Esfuerzo de fluencia

σ_0 : Tensión de fricción que se opone al movimiento de las vacancias

k : Medida de la extensión del apilamiento de las dislocaciones frente a las barreras

d : Diámetro medio de los granos

En ella se puede ver en forma directa, que mientras menor es el tamaño de grano de un material, es mayor su esfuerzo de fluencia. Las potencialidades que resultan de esta relación han derivado en muchas investigaciones que se han dirigido a la tarea de afinar el grano en materiales metálicos. En este contexto, se planteó la ejecución de una tesis que desarrolle/estudie nuevos procesos asociados a la formación de estructuras superficiales de grano fino o nanocristalinas sobre sustratos metálicos, en particular, sobre acero inoxidable 316L. Al respecto se estudiaron dos líneas de investigación, una asociada a procesos de deformación intensa seguida de recristalización y la otra a fusión puntual seguida de solidificación a alta velocidad. En la primera de ellas se estudió el proceso de arenado/recristalización y luego se derivó al estudio de un proceso mixto, de laminación con rodillos rugosos seguida de recristalización; en la segunda línea, se estudió el uso de la técnica de plasma electrolítico en condiciones inertes, sin aporte de material. Ambas líneas de investigación fueron estudiadas con el objetivo de lograr superficies nanoestructuradas en forma tal que resulten atractivas de implementar industrialmente, es decir, en condiciones que permitan un adecuado control de las tolerancias dimensionales de las piezas, que aseguren corta duración del proceso y un bajo consumo de energía.

2. ANTECEDENTES TEÓRICOS:

En este capítulo se entregan los antecedentes teóricos que avalan el desarrollo de este trabajo. En particular, aquellos relativos a los procesos estudiados, los que corresponden a solidificación, a través de la secuencia nucleación-crecimiento de granos y a la serie de fenómenos que dan lugar a la recristalización luego de una deformación intensiva, es decir, a la secuencia deformación- recristalización.

2.1. Solidificación de metales: secuencia nucleación y crecimiento de granos [1]:

Esta sección muestra los conceptos básicos asociados al proceso de solidificación de metales, fenómeno presente en una de las metodologías utilizadas. Al respecto, se hará un análisis desde la perspectiva de una nucleación homogénea, sobre la que posteriormente se agregarán los posibles efectos de los materiales aleantes involucrados.

La solidificación puede dividirse en dos etapas principales, a saber:

- i) La formación de núcleos estables en el lecho fundido y
- ii) El crecimiento de los núcleos estables para formar granos, cuyo crecimiento da lugar a la estructura granular final

En general, el proceso de nucleación está gobernado por la cuantía del gradiente térmico aplicado al metal en estado fundido. En este contexto, dado que al enfriarse, los átomos del material fundido disminuyen su movilidad con la temperatura, llega el minuto en que se juntan formando enlaces mas o menos estables, dando lugar a lo que se denomina "embriones", los que poseen un comportamiento lábil, toda vez que se forman y redisuelven debido a la movilidad atómica. Cuando estos "embriones" alcanzan un tamaño crítico (R^*), se transforman en núcleos, los que a su vez corresponden a estructuras que generan los granos finales que crecen hasta encontrarse con otro grano.

En términos energéticos, este proceso posee un análisis dual; por un lado existe la liberación de energía propia del cambio de fase existente al pasar de líquido a sólido (ΔG_v) y la necesidad de energía dada por la formación de una nueva superficie sobre el núcleo en crecimiento (ΔG_s), la que tiene como índice fundamental a la energía libre de superficie específica γ . Si se asume que los embriones tienen una forma inicial esférica (la forma de menor superficie relativa a un volumen dado), entonces la expresión del balance de energía libre para el crecimiento del embrión queda como sigue:

$$\Delta G_{Tot} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v + 4 \pi R^2 \gamma \quad (\text{ecuación 2.1})$$

Donde

G_{Tot} : energía libre de Gibbs total

G_v : energía libre de Gibbs por unidad de volumen

R : radio del embrión y

γ : energía superficial específica

Luego, $\frac{4}{3} \pi R^3$ corresponde al volumen del embrión y $4 \pi R^2$ corresponde a su superficie.

Al graficar los tres elementos que conforman la relación 2.1, se obtiene la figura 1 adjunta

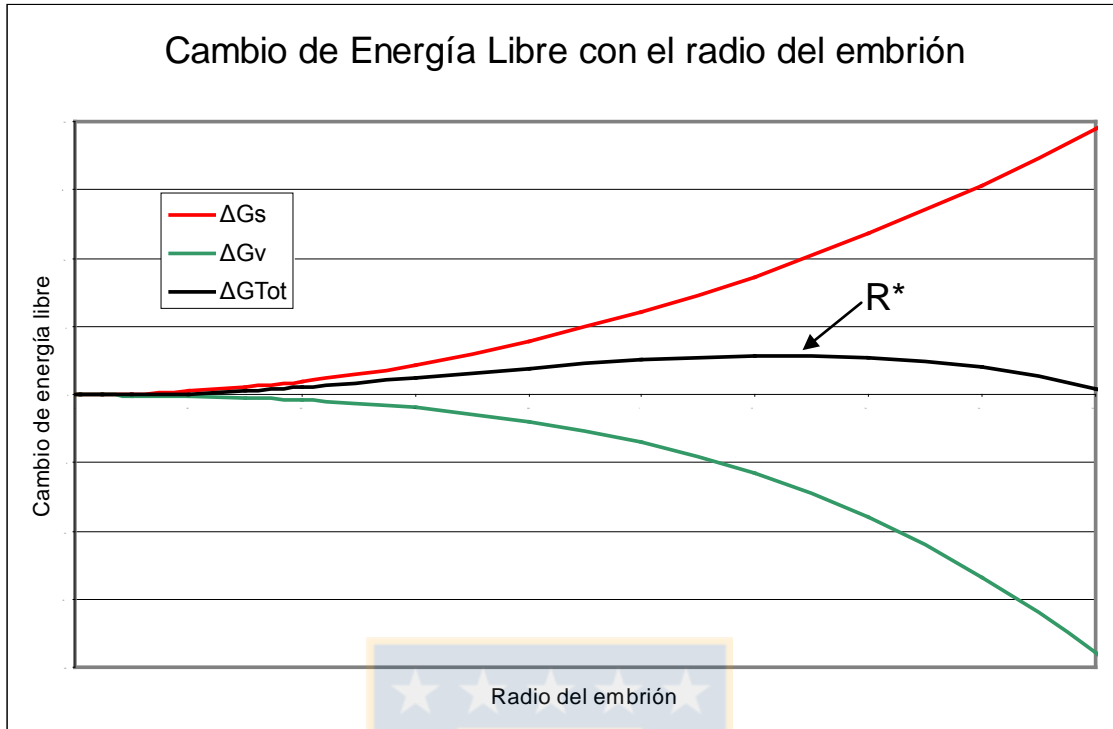


Figura 1: Cambios de Energía Libre verificados en el proceso de solidificación [1].

En ella se puede observar que ΔG_{Tot} posee un máximo cuando el embrión alcanza un radio R^* , a partir del cual decrece, lo que quiere decir que para embriones de tamaño superior a R^* se está ante la presencia de núcleos, pues el aumento de R está asociado a una disminución de ΔG_{Tot} . Para saber la posición de R^* se hace la derivación de la ec. 2.1 en R e igualación a cero, obteniendo:

$$R^* = -2 \gamma / \Delta G_v \quad (\text{ecuación 2.2})$$

Se sabe que por termodinámica, en procesos reversibles a presión constante $\Delta G = \Delta H$ y en particular, para procesos de solidificación $\Delta H = \Delta H_f$ corresponde al calor de fusión que se manifiesta a una temperatura de fusión T_f . Por otro lado, al introducir el sobreenfriamiento (ΔT) a esta igualdad, se obtiene que el cambio de energía por unidad volumétrica asociada a la solidificación tiene la expresión:

$$\Delta G_v = \Delta H_v \Delta T / T_f \quad (\text{ecuación 2.3})$$

Con lo que la expresión 2.2 queda:

$$R^* = -2 \gamma T_f / \Delta H_f \Delta T \quad (\text{ecuación 2.4})$$

Esta última relación muestra que mientras mayor es el gradiente térmico aplicado al material fundido, los embriones se transformarán en núcleos (y granos) a partir de tamaños progresivamente menores. Lo anteriormente expuesto significa, también, que a mayor sobreenfriamiento, existirá una densidad de núcleos mayor, toda vez que ordenamientos de menor alcance serán iniciadores de granos, es decir, a mayor ΔT el grano será afinado. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos en R^* al sobreenfriar Cu; en ella se puede observar claramente el fuerte efecto del sobreenfriamiento en la nucleación.

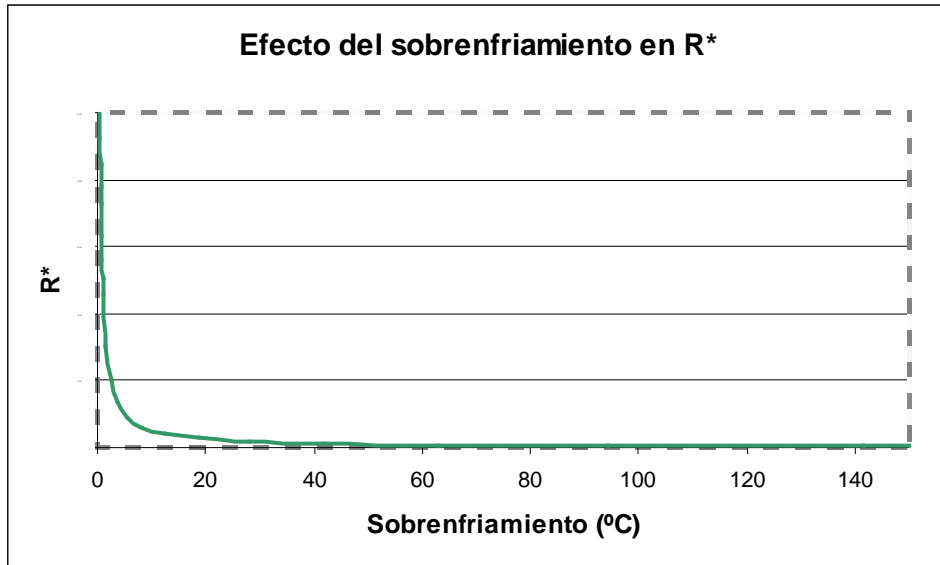


Figura 2: Tamaño de los núcleos en función del sobrefriamiento [1].

Por otro lado, el análisis del crecimiento de los núcleos o granos es absolutamente análogo al análisis ya expuesto, en términos de que se hace necesario mantener la condición de disminución de ΔG_T con el crecimiento del tamaño del grano, R . Expresado de otra forma, al derivar en R la ecuación 2.1, se considera la fracción decreciente (negativa) del $d(\Delta G_T)/dR$, lo que resulta en:

$$R > -2 \gamma T_f / \Delta H_f \Delta T \quad (\text{ecuación 2.5})$$

Esta relación indica que existiendo condiciones de proceso tales que el sobrefriamiento ΔT sea tal que se cumpla la relación 2.5, entonces el grano puede seguir creciendo. Cabe destacar que normalmente el crecimiento de un grano termina cuando su borde se topa con otro de un grano vecino, formando ambos una superficie denominada límite de grano.

2.2. Secuencia deformación/recristalización [2]

Dentro de las transformaciones de fase sólido-sólido, es de particular interés en el desarrollo de esta tesis el fenómeno de acumulación energética por deformación, seguida de una liberación de la energía acumulada mediante la formación de núcleos de nuevos cristales, o sea, recristalización. Cuando un material sometido a una severa deformación es tratado térmicamente, se producen fenómenos de recuperación, recristalización y crecimiento de grano, según la secuencia mostrada en la Figura 3.

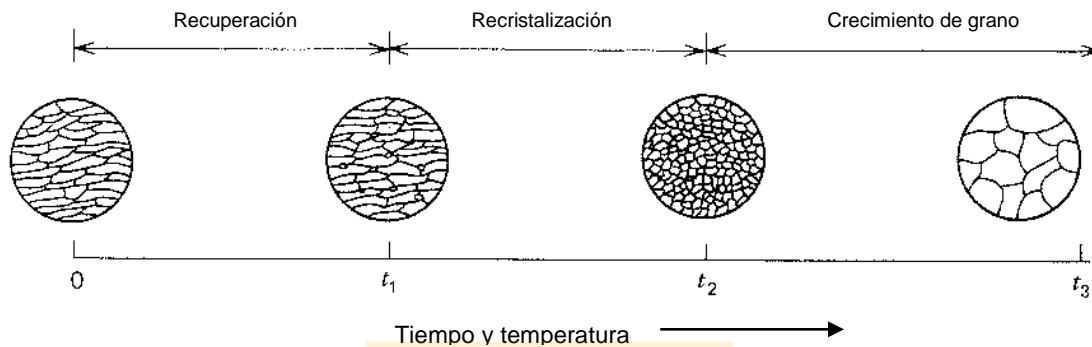


Figura 3: Evolución metalográfica de los procesos de recuperación, recristalización y crecimiento de grano, según [2].

Luego de la recristalización se produce crecimiento de grano, que para efectos de esta tesis, debiera estar controlado por ser un proceso no deseado.

Se definen los conceptos o definiciones asociados a "recuperación" y "recristalización" como:

- Recuperación: reducción de energía interna por eliminación de defectos puntuales y lineales.
- Recristalización: eliminación de defectos puntuales y lineales por el desplazamiento de un límite de gran ángulo.

A continuación se entregan antecedentes acerca de los fenómenos de acumulación de energía, liberación de energía por recocido, cinética de la recuperación, mecanismos de nucleación previos a la recristalización, cinética de la recristalización, para terminar con una descripción de los efectos de la temperatura y tamaño del grano durante la recristalización.

2.2.1 Acumulación de energía por deformación:

Cuando un material es deformado en frío, una parte de la energía aplicada queda almacenada en la red cristalina bajo la forma de defectos cristalinos, tales como dislocaciones y vacancias; a continuación se explica en qué consisten estas formas de acumulación de energía, su importancia y las condiciones que se deben cumplir para su maximización.

i) Deformación Elástica:

Dado que la deformación elástica no supone desplazamientos reticulares, la acumulación de energía debido a este tipo de deformación es baja; en efecto, se verifica que en una pieza severamente deformada la energía por deformación elástica almacenada en la red corresponde sólo a un 5-10% del total [2]. En consideración de ello, las metodologías utilizadas en este trabajo no consideran la optimización de este tipo de deformación como relevante en la realización de los ensayos.

ii) Defectos Reticulares:

La mayor parte de la energía acumulada en la red se debe a defectos reticulares (dislocaciones, vacancias, átomos intersticiales, etc.), fallas de apilamiento y límites de macla), en particular, a defectos del tipo dislocaciones, las que significan alrededor de un 80 a 90 % del total de energía acumulada por este concepto. Se estima que un trabajo mecánico severo, en frío, sobre un metal recocido, aumenta la densidad de dislocaciones en $1E4$ veces (desde $1E7$ a $1E11$ dislocaciones por cm^2).

iii) Condiciones óptimas para acumular energía por deformación

Es de interés que las dislocaciones generadas durante la deformación tengan baja movilidad, por lo que la utilización de una aleación de elevada cantidad de aleantes con tamaño de grano pequeño, sometida a procesos de deformación complejos, en varios planos y bajas temperaturas de deformación son elementos a considerar para el adecuado logro de altas energías acumuladas en la red cristalina.

2.2.2 Liberación de la energía almacenada durante el recocido:

En esta etapa se verifican distintos procesos, de distinta energía y donde intervienen indistintamente átomos, enlaces y dislocaciones y/o defectos en general, por lo que su análisis necesariamente debe acotarse a una descripción de mecanismos fundamentales.

i) Mecanismos de Recuperación:

- Consolidación y crecimiento de subgranos: siendo un subgrano una región de relativa baja densidad de dislocaciones, durante la recuperación se verifican dos etapas en función de la energía entregada: en la primera de ellas, esas dislocaciones se movilizan hacia las zonas de mayor densidad, concentrándose en límites bidimensionales, con lo que se disminuye su densidad inicial; a este proceso se le llama consolidación o condensación de laberintos o grupos de dislocaciones. Posteriormente, al entregar aun mas energía, los subgranos aumentan de tamaño de acuerdo a los mecanismos explicados a continuación.
- Poligonización: Corresponde a un proceso complejo en que las dislocaciones de borde generadas durante la deformación se alinean formando "límites de ángulo pequeño" , que delimitan nuevos subgranos . Para que este proceso ocurra, se requiere la presencia de una gran cantidad de dislocaciones de borde y el uso de elevadas temperaturas de recuperación.
- Agregación de subgranos: al continuar aumentando la energía entregada, desaparecen los límites entre subgranos debido a mecanismos que no están del todo claros, pero que sin embargo implican mecanismos de mayor alcance, tales como difusión, trepado de dislocaciones y giro de uno de los subgranos que se aglutinan.

ii) Mecanismos de Nucleación para la Recristalización:

En materiales metálicos deformados se pueden verificar dos mecanismos de nucleación, los que ocurren a partir de las intercaras presentes. La explicación termodinámica de estos mecanismos es análoga a la expuesta en 2.1, con la diferencia de que la energía que da lugar a la formación del nuevo grano no está relacionada con el enfriamiento, sino con la energía acumulada en la red por la deformación existente.

- Crecimiento de límites de grano preexistentes: en este caso, si se considera E_a como la energía acumulada en la red del material deformado, y la energía superficial, A la superficie del nuevo grano y V su volumen, entonces:

$$\Delta G = -E_a + \gamma dA/dV \quad (\text{ec. 2.6})$$

En el caso de nucleación al estado sólido, se cumple que:

$$dA/dV = 2/R \quad (\text{ec. 2.7})$$

Con lo que:

$$\Delta G = -E_a + 2\gamma / R \quad (\text{ec. 2.8})$$

Luego, para que se produzca crecimiento se debe cumplir que $\Delta G < 0$, lo que se traduce en que:

$$E_a > 2\gamma / R \quad (\text{ec. 2.9})$$

De esta forma, cuando el nuevo ordenamiento alcanza un tamaño crítico dado R^* o mayor, existirían las condiciones para el crecimiento de un nuevo grano

- Crecimiento de límites de subgrano: en este caso posee explicación a partir de un análisis análogo al presentado en forma precedente. Además, se ha encontrado evidencia que muestra que existen ajustes en los límites de los subgranos, a escala atómica, que dan lugar a la formación de nuevos granos [1]. Ambos mecanismos se ven favorecidos en condiciones de límites de grano de alta movilidad (angulares) o de alta energía.
- iii) Velocidad de Crecimiento: si se define la velocidad de crecimiento del nuevo grano de acuerdo a

$$G = dR / dt \quad (\text{ec. 2.10})$$

En términos experimentales, se ha verificado que G tiene dependencia de las siguientes variables:

- Energía acumulada: de acuerdo a lo explicado, una de las variables principales que afecta termodinámicamente la formación de un nuevo grano es E_a ; de esta forma es fácil deducir que a mayor E_a presente en la muestra, se facilita la nucleación y, también, resulta en un incremento de G .
- Tamaño de grano: la presencia de granos de tamaños menores implica la existencia de una mayor cantidad de átomos que forman parte de límites de grano, lo que significa mayores energías acumuladas en la red. De esta forma, la existencia de tamaños de grano pequeños en la muestra aumentan G .
- Presencia de aleantes o impurezas: ellos dificultan el avance de los límites de grano, disminuyendo G .
- Temperatura: la dependencia de G con la temperatura obedece a la ec. de Arrhenius [2]:

$$G = G_0 e^{-Q/RT} \quad (\text{ec. 2.11})$$

Donde Q corresponde a la energía asociada al crecimiento del grano; de esta expresión se puede observar claramente que a mayor temperatura de recristalización, la velocidad G es mayor

- iv) Velocidad de Nucleación: La velocidad de nucleación se denomina N y es definida como la razón entre la velocidad de formación de nuevos núcleos (núcleos formados por unidad de tiempo) y el volumen no transformado. Esta variable presenta el mismo comportamiento de G, pero incluye el efecto de las impurezas, que facilitan la nucleación.

2.2.3.- Temperatura de recristalización y tamaño de grano:

La temperatura de recristalización se define como aquella temperatura a la que se produce recristalización luego de un tiempo definido, habitualmente, en una hora; para lograr un 95% del volumen transformado, la temperatura $T_{0.95}$ está dada por [2]:

$$T_{0.95} = \{2.85/ NG^3\}^{1/4} \quad (\text{ec. 2.12})$$

De esta expresión se puede observar que la presencia de elevados valores de G y N, otorgan la posibilidad de obtener recristalización con bajos valores de temperatura.

Por otro lado, el tamaño d del grano recristalizado también es una función en N y G, de acuerdo a:

$$d = K \{G/N\}^{1/4} \quad (\text{ec. 2.13})$$

Con K un coeficiente en función del material. Esta relación muestra que mientras menor es G y mayor N, menor es el tamaño de grano obtenido.

Luego, de acuerdo a lo indicado:

- La deformación previa permite temperaturas de recristalización menores y tamaños de grano menores.
- La temperatura de recristalización, como elemento independiente, no afecta el tamaño del grano obtenido en forma relevante; esto ocurre dado que ambas variables G y N poseen dependencia del tipo Arrhenius con la temperatura.
- Tamaño de grano previo: mientras menor sea, menor es la temperatura de recristalización y el tamaño de grano.
- La presencia de impurezas y/o aleantes aumentan la temperatura de recristalización y disminuyen el tamaño del grano obtenido.

2.3. SUMARIO:

De acuerdo a lo indicado en 2.1 y 2.2, se pueden obtener nuevos granos de tamaño pequeño al observar las siguientes restricciones:

- Procesos de fusión seguida de solidificación: en este caso, el uso de materiales con elevada cantidad de aleantes y/o impurezas, además del uso de procesos de enfriamiento rápido,

asociados a la imposición de elevados sobreenfriamientos, corresponden a las condiciones a observar para lograr éxito en afinar el grano.

- Procesos de deformación/recristalización: la utilización de una aleación de elevada cantidad de aleantes con tamaño de grano pequeño, sometida a procesos de deformación complejos, en varios planos y bajas temperaturas de deformación son variables a considerar. Se recomienda utilizar la menor temperatura de recristalización posible, para evitar fenómenos posteriores de crecimiento de grano.



3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

En este capítulo se entrega una selección de los estudios realizados a la fecha, asociados a técnicas de nanoestructuración de materiales metálicos

3.1 Introducción

Los métodos utilizados para afinar grano a tamaños micro/nanométricos se pueden clasificar en tres grandes grupos, dependiendo de las fases involucradas; así existen métodos que ocurren al estado sólido (S-S), otros que ocurren haciendo uso de fenómenos de solidificación (L-S) y los últimos, que hacen uso de procesos de condensación/solidificación. Dado que en esta tesis se trabajó sobre métodos que involucran técnicas de transformaciones al estado sólido y fusión seguida de solidificación, la búsqueda se redujo a estudios en que se utilizan estas herramientas. Se entrega un detalle mayor de los estudios asociados a técnicas relacionadas o posteriormente utilizadas en esta tesis y a trabajos en que se utilizó acero inoxidable AISI 316 y AISI 304.

3.2 Técnicas de afinamiento de grano al estado sólido (S-S)

Al revisar la bibliografía, se encontró gran cantidad de estudios asociados a la secuencia deformación-recristalización, aplicando deformaciones de una forma masiva, que utilizan deformación plástica severa (SPD), tales como compresión/extrusión a través de una matriz tubular angular (ECAP), laminación acumulativa (ARB), torsión a elevada presión (HPT), compresión/extrusión cíclica (CEC) y varias otras [3]. En esta misma línea, otras investigaciones se han orientado a afinar el grano en forma superficial, a partir de elevadas deformaciones periféricas seguidas de tratamientos térmicos de recristalización. Estos procesos reciben la denominación de SPD superficial (NS-SPD); para lograrlo se han utilizado variadas técnicas de deformación superficial, tales como arenado [4,5,6,7], bombardeo con esferas [8,9,10], pulsos de ultrasonido [11], golpes con alambres metálicos [12] y más recientemente, mediante el uso de deformación por chorro de agua a alta velocidad [13]. También se ha verificado la formación de nanogranos superficiales en materiales expuestos a desgaste o roce, situación que ha dado lugar al desarrollo de otro subgrupo de técnicas expuestas en este trabajo. Por otro lado, otros investigadores han utilizado técnicas que utilizan transformaciones de fase por deformación [14, 15] y también se encontró un estudio en que investigadores han logrado nanoestructuras superficiales por medio de la inclusión de aleantes [16]. A continuación se entrega una breve reseña de algunos de estos trabajos, en particular aquellos que poseen alguna relación con esta tesis.

3.2.1. Procesos de ultradeformación:

Existen variadas técnicas asociadas a la secuencia deformación/recristalización que utilizan deformación severa de la muestra objeto de estudio. De estas técnicas, existe un estudio [3] que muestra un resumen de las principales técnicas existentes, en qué consisten, los resultados y limitaciones de cada una de ellas. Destacan por su aplicación industrial, los procesos de ECAP, HPT y ARB, existiendo citas de al menos 7 otros métodos en desarrollo. Se adjuntan esquemas de procesos ECAP y HPT (figuras 4 y 5) y se hace un tratamiento más detallado a la técnica de ARB, por tratarse de un laminado secuencial, es decir, una técnica que utiliza como base un proceso que es parte de las hipótesis planteadas en este trabajo.

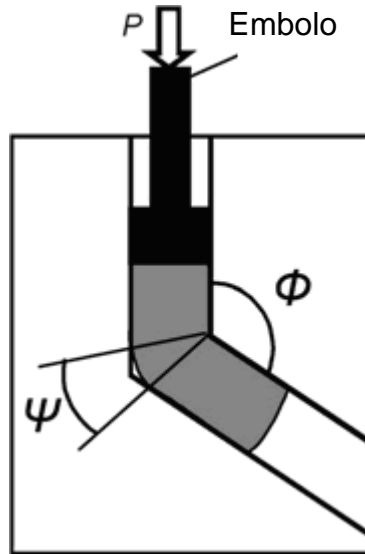


Figura 4: Esquema de proceso ECAP [3]

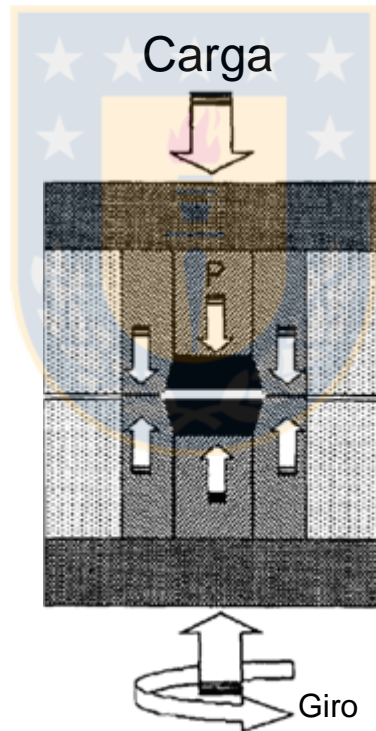


Figura 5: Esquema de proceso HPT [3]

Todas estas técnicas presentan limitaciones industriales, asociadas al tamaño de las piezas objetivo y a un intensivo uso energético por tratarse de procesos de conversión estructural masivos, orientados a todo el material (bulk) y no sólo a la superficie.

Proceso de Laminación Acumulativa (ARB):

Este proceso consiste en laminar progresivamente una plancha, retroalimentando al ciclo siguiente la plancha saliente, cortada y sobrepuesta. La recrystalización se logra en forma simultánea al pase de laminación o en forma de proceso secuencial. La figura 6 muestra gráficamente este proceso.

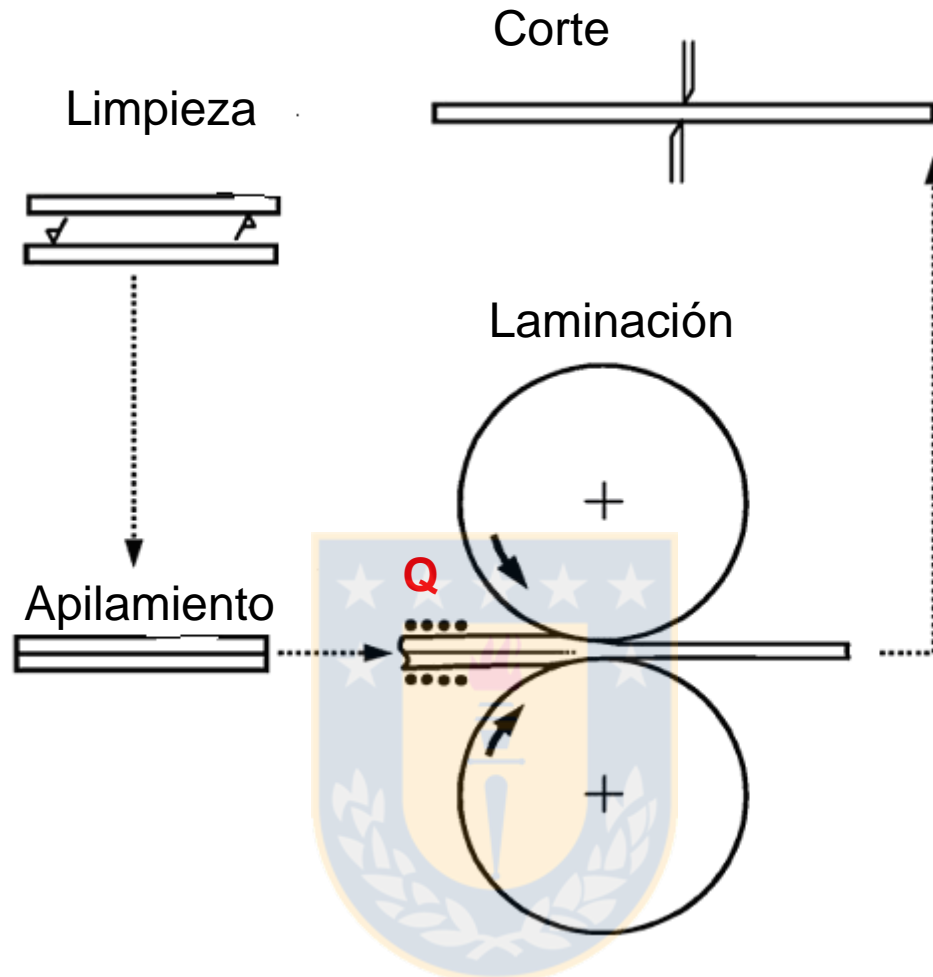


Figura 6: Esquema del proceso ARB [3]

Mediante el uso de esta técnica, se ha logrado nanoestructurar Aluminio [17, 18], Cobre [19, 20], acero [21] y Magnesio [22]. La limitación principal es que la forma resultante corresponde siempre a una lámina de muy poco espesor. Es interesante destacar un estudio reciente en que se sometieron a este proceso láminas de aleaciones diferentes [23], verificándose fenómenos de mezcla/aleación y disminución de grano a partir del tercer pase.

3.2.2. Deformación Superficial y Recrystalización:

En el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de España, un grupo de investigadores [4] trabajó sobre acero AISI 316 fundido al vacío (LVM) arenando su superficie. Utilizaron granos de alúmina de tamaño 0,75 mm, los que se proyectaron con una presión de 350 kPa durante 20 minutos sobre discos de acero de 2 mm de espesor. Las muestras fueron evaluadas en su microdureza, metalográficamente, en su respuesta magnética y por difracción de rayos X (DRX), con el objeto de verificar formación de la fase α' martensita y el grado de afinamiento del grano. La figuras 7 y 8 muestran la curva de microdureza y metalografía de la muestra tratada, observándose un significativo efecto del arenado sobre una banda de 200 μm de espesor, afinando el grano y aumentando la dureza.

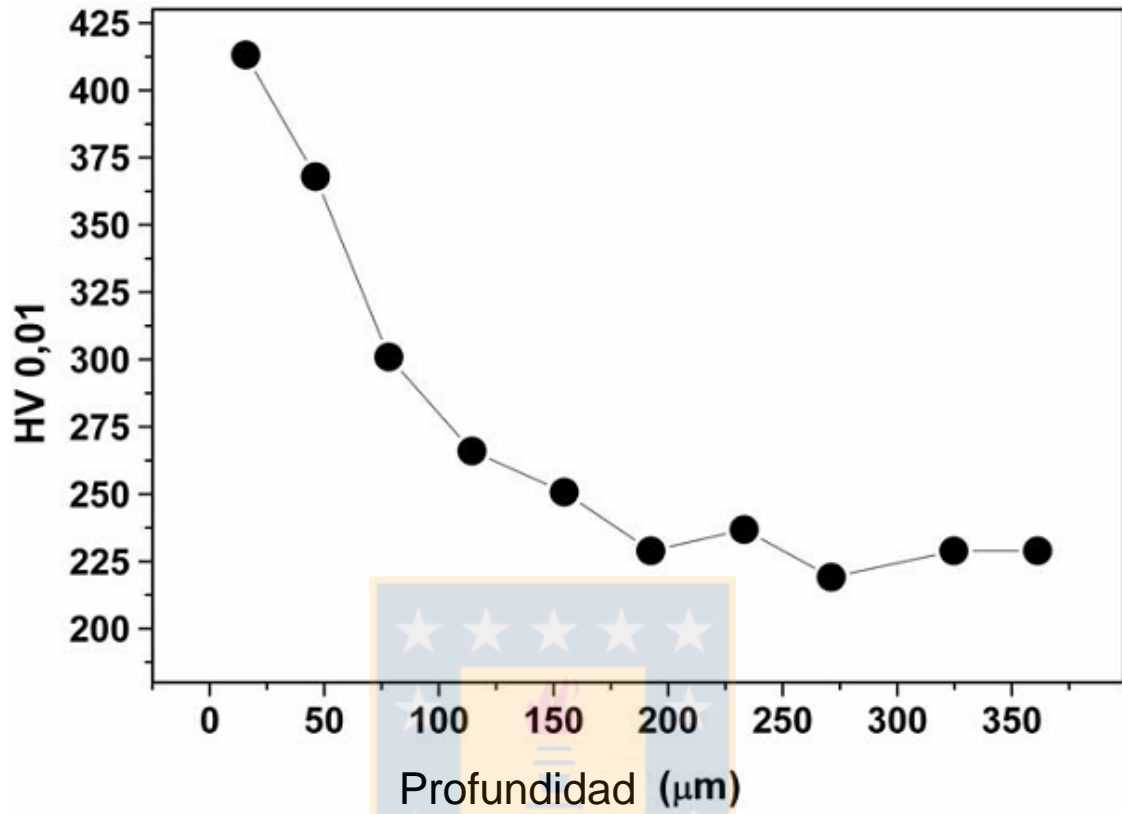


Figura 7: Perfil de microdurezas obtenidas en la muestra arenada [4].

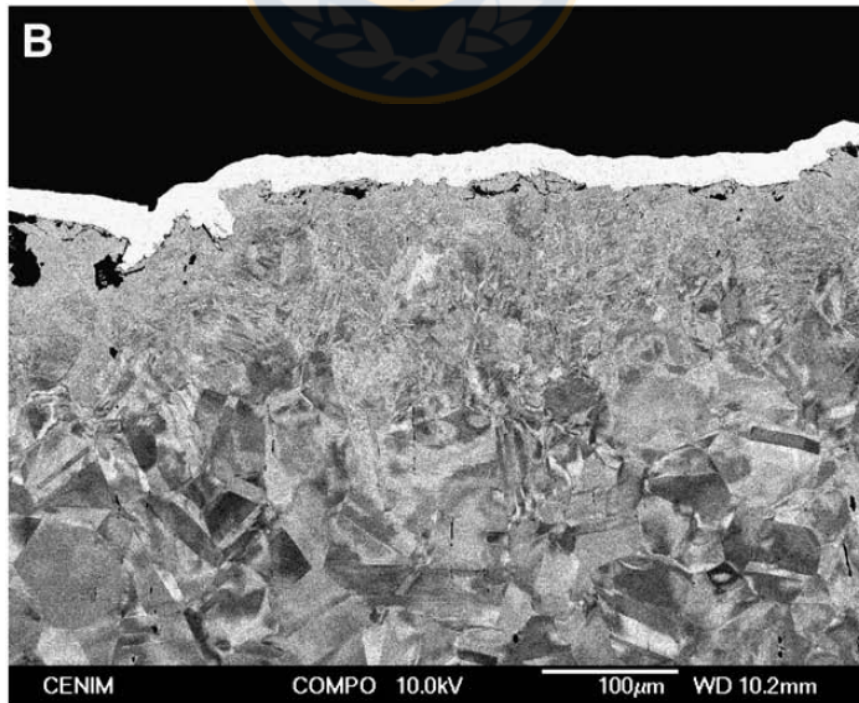


Figura 8: Metalografía de la muestra luego de arenado y tratamiento térmico [4].

Por otro lado, la figura 9 muestra las curvas de histéresis del material comercial, arenado y la curva teórica correspondiente a un material paramagnético (100% austenita); en ellas se observa un aumento en la respuesta magnética de la muestra arenada, lo que indica de forma inequívoca la formación de la fase α' -martensita. En el recuadro del cuadrante inferior derecho, se anexa la curva obtenida para el material comercial normalizado a 700 °C por una hora, que se acerca bastante a una respuesta ideal de un material paramagnético, es decir, 100% austenítico.

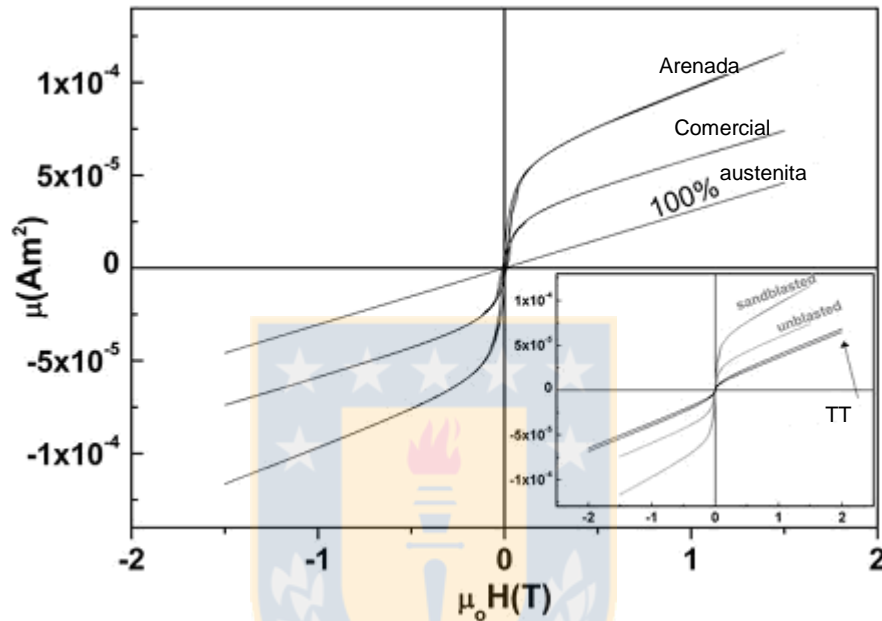


Figura 9: Respuesta magnética de muestras en distintas etapas del tratamiento [4].

La figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) rasante, obtenidos para muestras sin arenar (a) y arenada (b), observándose claramente el ensanchamiento de los peaks de difracción, lo que da cuenta de la disminución del tamaño del grano (Scherrer); además, asoma débilmente un peak de la fase α' -martensita (plano 110), en forma concordante con la aparición de esa fase en la zona de mayor deformación.

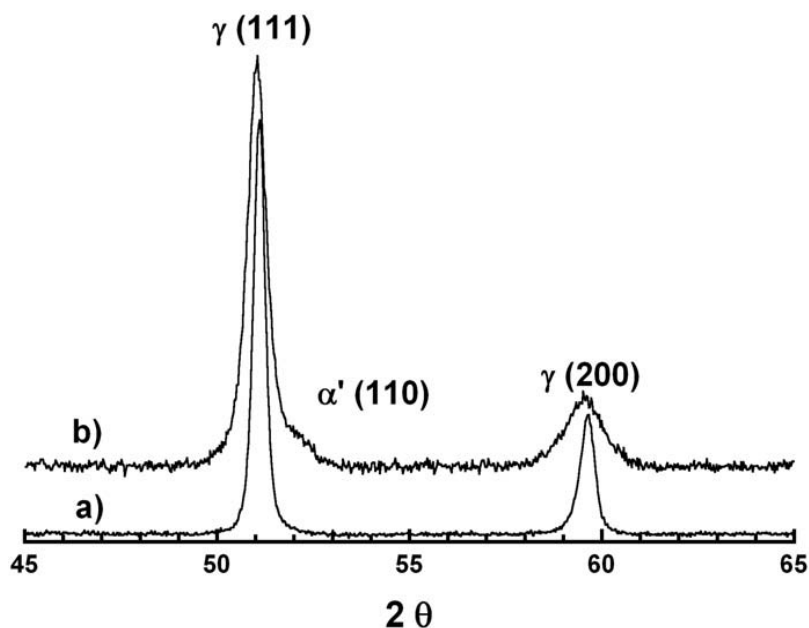


Figura 10: Patrones de DRX rasante de (a) muestra comercial y (b) arenada [4].

Anteriormente, en el año 2006, un grupo de investigadores chinos [24] informó resultados obtenidos al someter probetas de acero AISI 316L al procedimiento ASTM Standard G32-85, que consiste en deformar superficialmente la probeta mediante ondas de choque de 20 kHz de frecuencia y amplitud pico a pico de 25 μm . Las probetas tratadas fueron recocidas por una hora a 275 y 350°C, y luego dejadas enfriar en el horno, con lo que se obtuvieron nanogranos (muestra NG-316) y microgranos (muestras FG-316), respectivamente. También se prepararon muestras de grano grueso, mediante recocido de probetas comerciales (AR-316) a 1050°C por 2 y 4h, designadas como CG-316-2 y CG-316-4, respectivamente. El tamaño de grano de las muestras NG-316 y FG-316 se calculó utilizando la relación de Scherrer sobre los patrones de DRX obtenidos. Un resumen de lo indicado se muestra en la tabla 1

Tabla 1: Condiciones de tratamiento y tamaño de grano obtenido [24].

Muestra	Condiciones	d (μm)
NG-316	Deformada y recristalizada a 275°C por una hora	0,091
FG-316	Deformada y recristalizada a 350°C por una hora	0,185
AR-316	Comercial	42
CG-316-2	Recocida a 1050°C por 2 horas	100
CG-316-4	Recocida a 1050°C por 4 horas	167

Posteriormente se sometieron a ensayos de corrosión, obteniéndose las curvas de polarización y repasivación mostradas en la figura 11, en la que se observa claramente que si bien los potenciales de reposo no sufren variación sustantiva, las corrientes de corrosión, potencial de picado y repasivación de las muestras NG-316 y FG-316, tienen valores superiores o al menos comparables con los de la muestra comercial (AR-316), lo que indica que un afinamiento de grano superficial ayuda a la resistencia a la corrosión. Los resultados calculados a partir de las curvas se muestran en la tabla 2 y refrendan lo observado gráficamente.

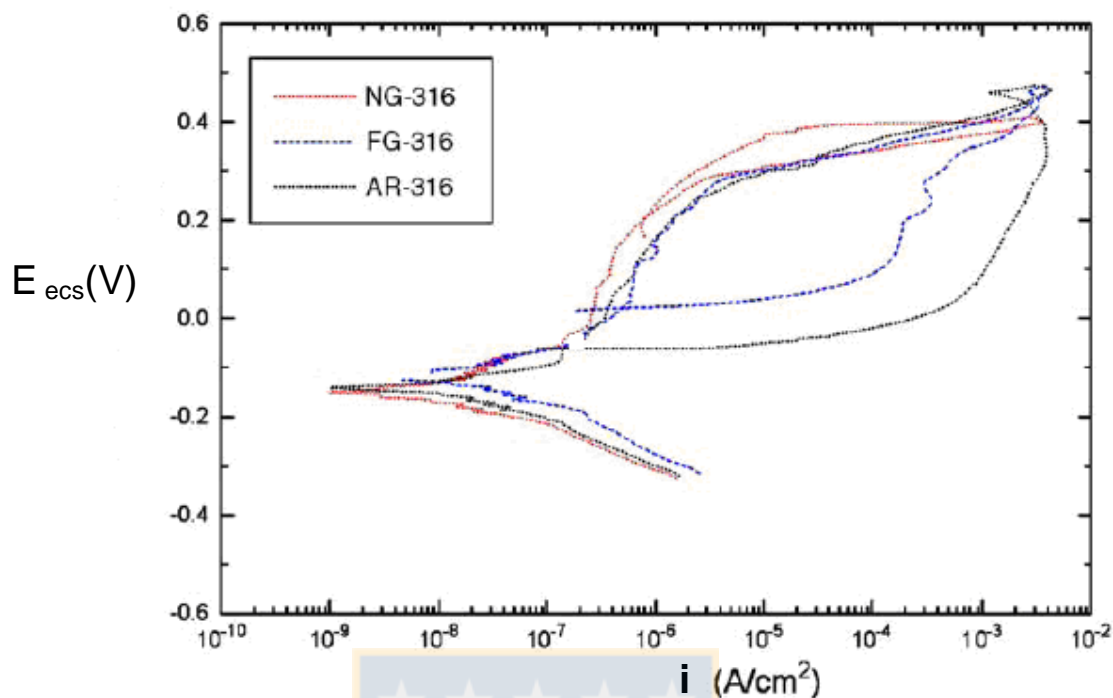


Figura 11: Curvas de polarización [24]

Tabla 2: Parámetros electroquímicos [24]

Muestra	E reposo (mV)	Epicado (mV)	Eprot (mV)	Icorr (nA/cm ²)
NG-316	-126	390	220	5,0
FG-316	-127	275	25	8,4
AR-316	-120	240	-66	6,7
CG-316-2	-222	Activo	Activo	79,8
CG-316-4	-273	Activo	Activo	138,7

Los resultados presentados en este estudio se contraponen con los resultados presentados por Hao y otros [25], quienes mediante la técnica de atrición mecánica superficial (SMAT), obtuvieron nanocrisales de 19 nm sobre acero inoxidable AISI 316 y sometieron las probetas a DRX y ensayos electroquímicos; se observó que existe completa transformación de fase α -martensita en la superficie tratada, de acuerdo a los patrones de DRX obtenidos, mostrados en la figura 12. Luego de tratadas por SMAT, las probetas fueron recocidas a diferentes temperaturas, obteniéndose mejoras en la resistencia a la corrosión, conforme las temperaturas de recristalización fueron aumentando; sin perjuicio de lo anterior, las muestras tratadas y recocidas nunca presentaron un plano de pasividad, lo que se explica por la enorme cantidad de grietas y discontinuidades superficiales existentes luego del SMAT, las que impedirían la pasivación al actuar como sitios preferenciales de corrosión. Es útil citar que existen diferencias de susceptibilidad a la corrosión entre una estructura austenítica y α -martensítica, siendo esta última mas activa [24], por lo que los resultados obtenidos por Hao y otros pueden verse afectados por esta variable.

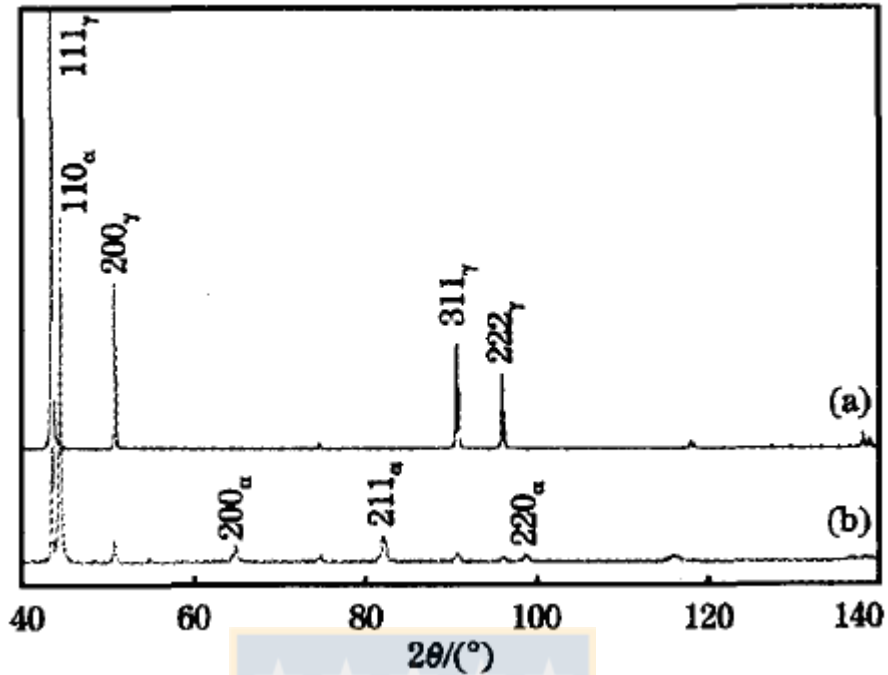


Figura 12: Patrones de difracción de la muestra comercial (a) y deformada (b) [25].

Hao y otros [25] siguieron el mismo procedimiento de preparación de muestras seguido por Lu y otro [26], quienes anteriormente habían presentado excelentes resultados al aplicar SMAT sobre Fe, Cu y acero AISI 304, obteniendo nanoestructuración superficial en todos ellos. La técnica de SMAT utiliza esferas de acero de diámetros entre 1 y 10 mm encapsuladas junto a la muestra en un contenedor que vibra a velocidades entre 50 Hz y 20 kHz; la figura 13, obtenida de la cita [26], muestra la instalación básica que requiere la práctica de esta técnica

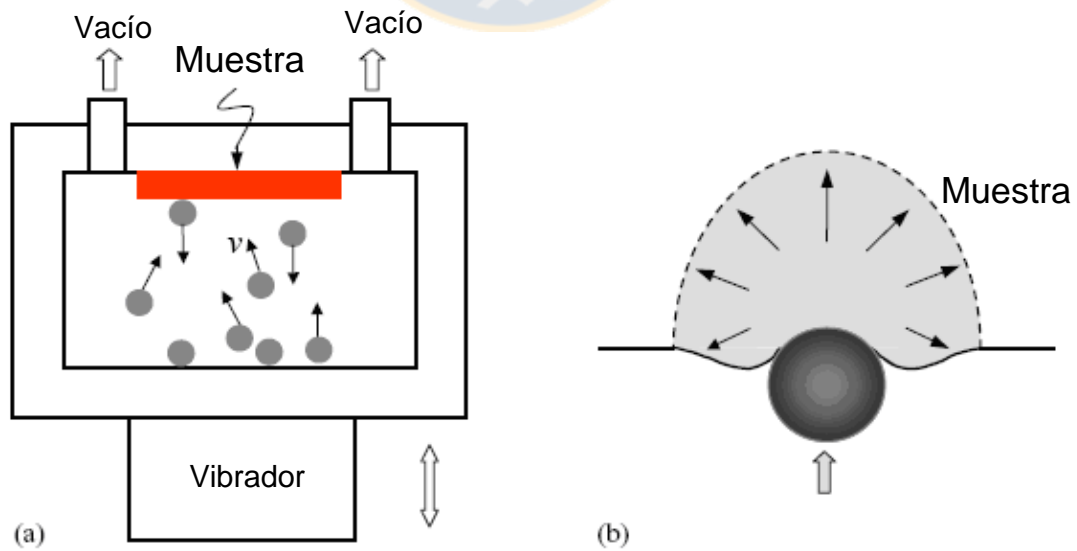


Figura 13: Esquema ilustrativo de SMAT y efecto del impacto de las esferas sobre la muestra.

Wang et. al [5] generaron una superficie nanocristalina sobre acero inoxidable AISI 304 arenando y recociendo el material, obteniendo cristales de tamaño menor a 20 nm. La superficie mejoró sustantivamente su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas. Para la obtención de la superficie nanocristalina, muestras de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor fueron pulidas con papel de grano 600 y arenadas con sílice de tamaño 50-70 Ty bajo una presión de 200 kPa por 10 minutos. Posteriormente fueron recocidas a 350°C por 60 minutos, dejadas enfriar al ambiente y pulidas con alúmina 0.05 μm . Se obtuvieron mejoras ostensibles en la resistencia a la corrosión y estabilidad de la capa pasiva en las muestras recristalizadas, sin embargo, peores características de resistencia a la corrosión en las muestras recién arenadas, es decir, sin tratamiento térmico. La figura 14 muestra las voltametrías aplicadas a muestras original, arenada y arenada con tratamiento térmico de recristalización; en ella se pueden ver claramente las diferencias en velocidades de corrosión y potencial de corrosión que presentan las distintas condiciones superficiales obtenidas.

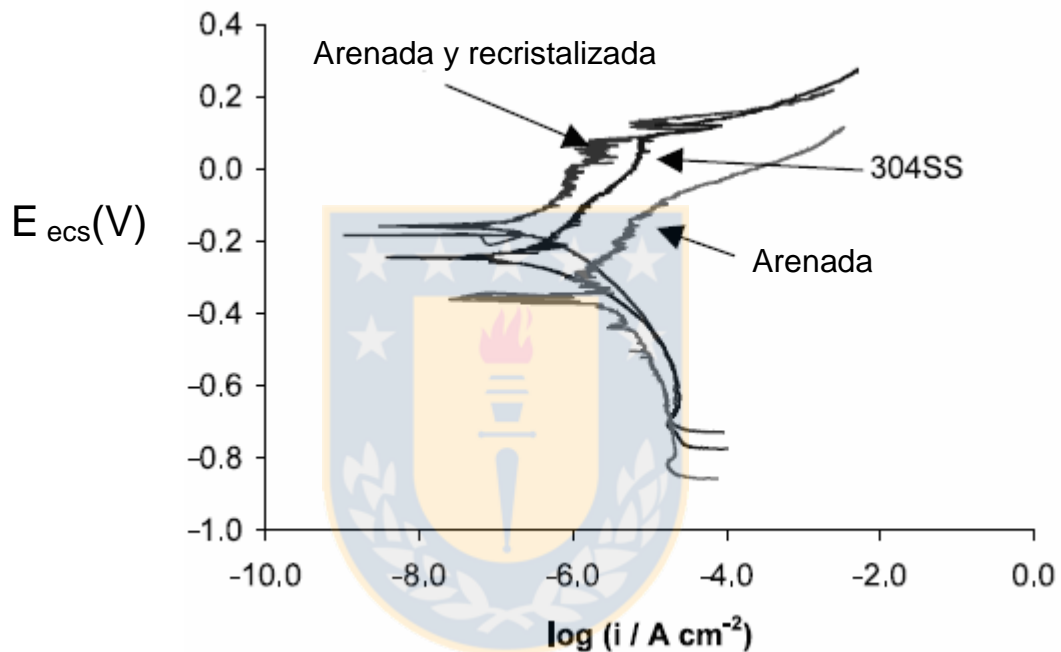


Figura 14: Curvas de polarización en solución de 3.5% NaCl; velocidad de barrido de 20 mV/min [5].

Este estudio refrenda que la posible existencia de deformación conducente a una fase de tipo α -martensita es más susceptible a la corrosión.

Otra técnica de obtención de nanogranos superficiales corresponde a la deformación superficial/recristalización obtenida mediante cepillado con alambres metálicos ("chasconeo"); en efecto, investigadores japoneses [27] obtuvieron granos equiaxiales superficiales de entre 20 y 300 nm sobre aleaciones de acero de bajo carbono, acero inoxidable austenítico, aluminio comercial, Al-Mg, Al - 4% Cu, Cu puro, Cu-Zn y Pb-Sn. Los autores indican que esta técnica corresponde a una forma fácil de nanoestructurar superficialmente cualquier aleación metálica.

Procesos de nanoestructuración superficial por roce/desgaste

Varios autores han reportado la presencia de nanocristales en superficies metálicas luego de ensayos del tipo pin on disk[29-30], en rieles de ferrocarril [14, 28] o por roce simple. En particular, el uso de equipos del tipo tribómetro mostrado en la figura 15 sobre Cu [29] y sobre aceros [30] ha permitido estructuraciones superficiales como las mostradas en las figuras 16 y 17, en las que se observan nanogranos superficiales, seguidos por granos de tamaño medio y zonas de deformación.

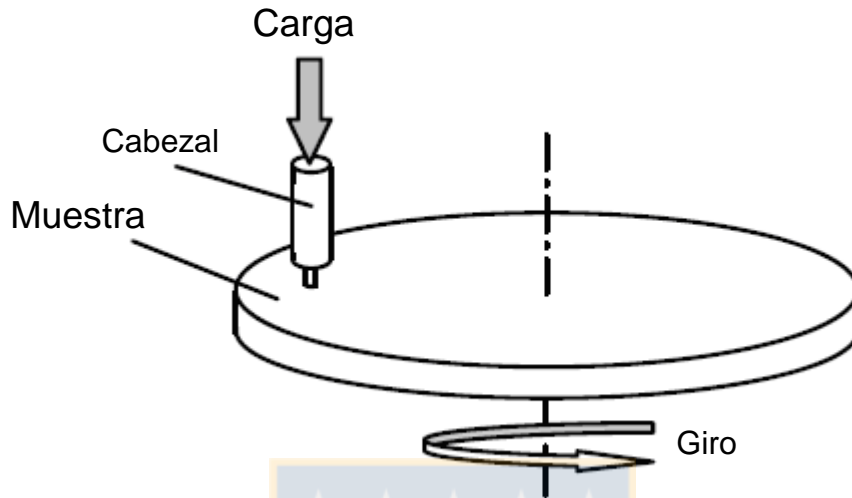


Figura 15: Esquema de tribómetros utilizado en los ensayos [29]

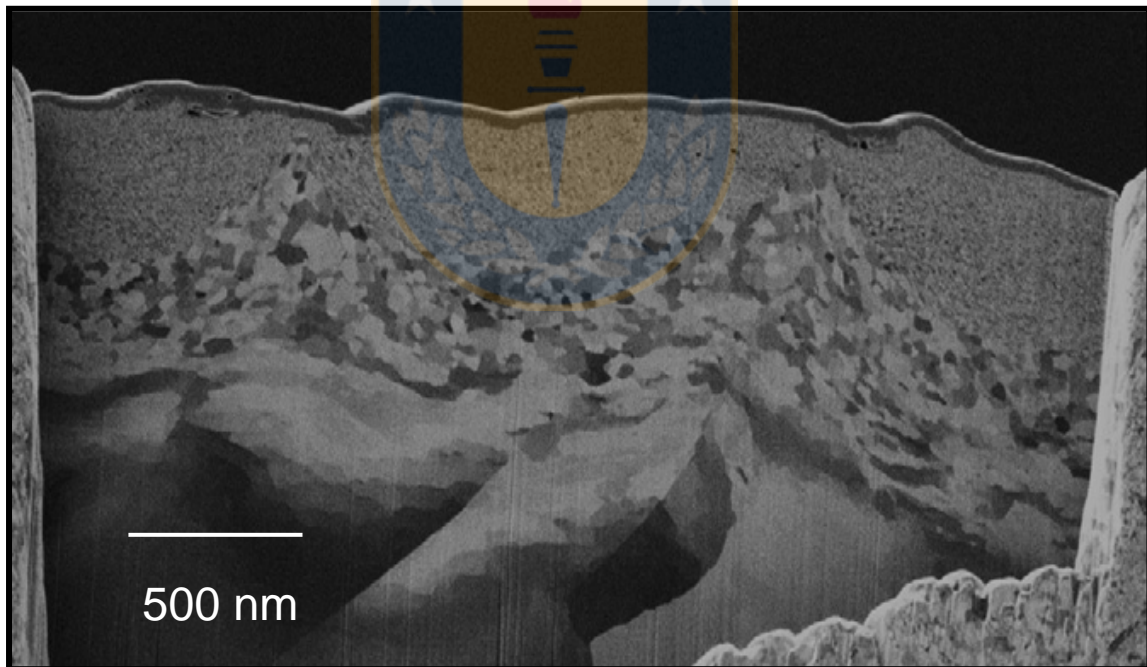


Figura 16: Sección de Cu nano estructurada superficialmente, luego de someterse a una velocidad de desgaste de 0.05 m/s por 10,000 segundos.

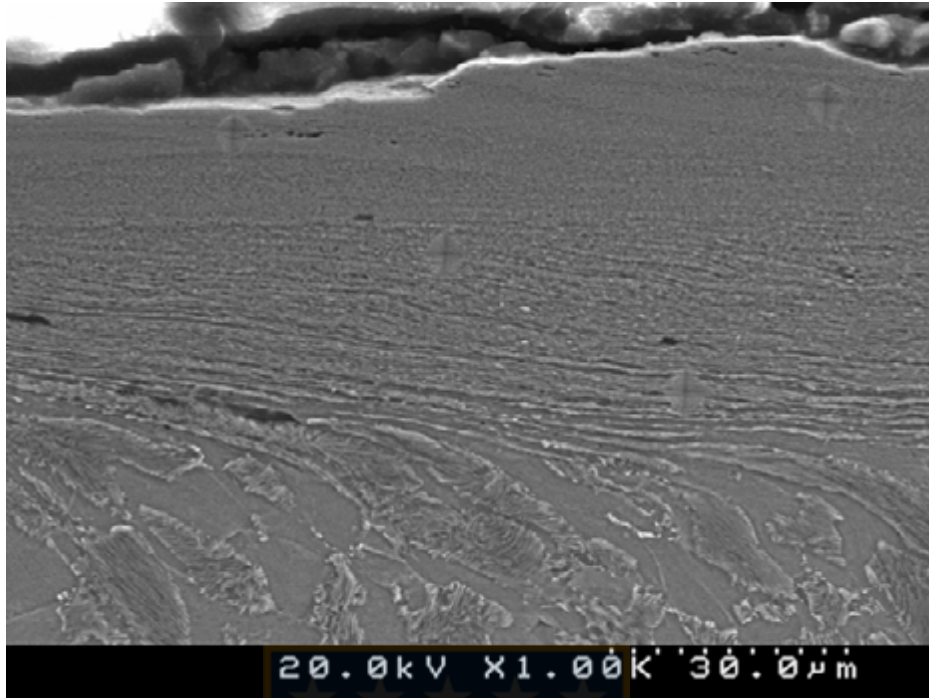


Figura 17: Perfil superficial de acero sometido a ensayo de tipo pin on disk en que se observa un perfil de afinamiento de grano de espesor aproximado de 25 μm [30].

3.2.3.- Transformaciones de Fase por Deformación

En esta metodología, se utiliza la reversibilidad de la transformación de fases austenita-martensita con el objeto de afinar el grano de aleaciones austeníticas. Al respecto X. Sauvage y otros [14] describen el proceso a partir de aplicar SPD, informando, además, de otras posibilidades de afinar el grano. Respecto de estudios que muestren resultados exitosos de aplicar esta metodología, se encontró un primer documento [31] en que un acero inoxidable austenítico, de composición Fe-0.078%C-9.94%Cr-4.92%Ni-7.72%Mn, fue deformado por laminación induciendo la transformación martensítica, para luego ser tratado térmicamente en condiciones de temperatura y tiempo controlados de modo de favorecer la transformación de fase. El proceso fue repetido dos veces, lográndose granos del orden de 100 nm (figura 18). Se realizaron análisis por DRX a las muestras inicial, luego del primer pase de deformación, del primer recristalizado, del segundo pase de deformación y recristalización final (figura 19), observándose claramente los cambios estructurales asociados al avance del proceso. Respecto del tamaño de grano, las figuras obtenidas mediante TEM muestran los cambios de acuerdo al avance del proceso, en particular, mediante patrones de difracción y micrografías asociadas (figura 20).

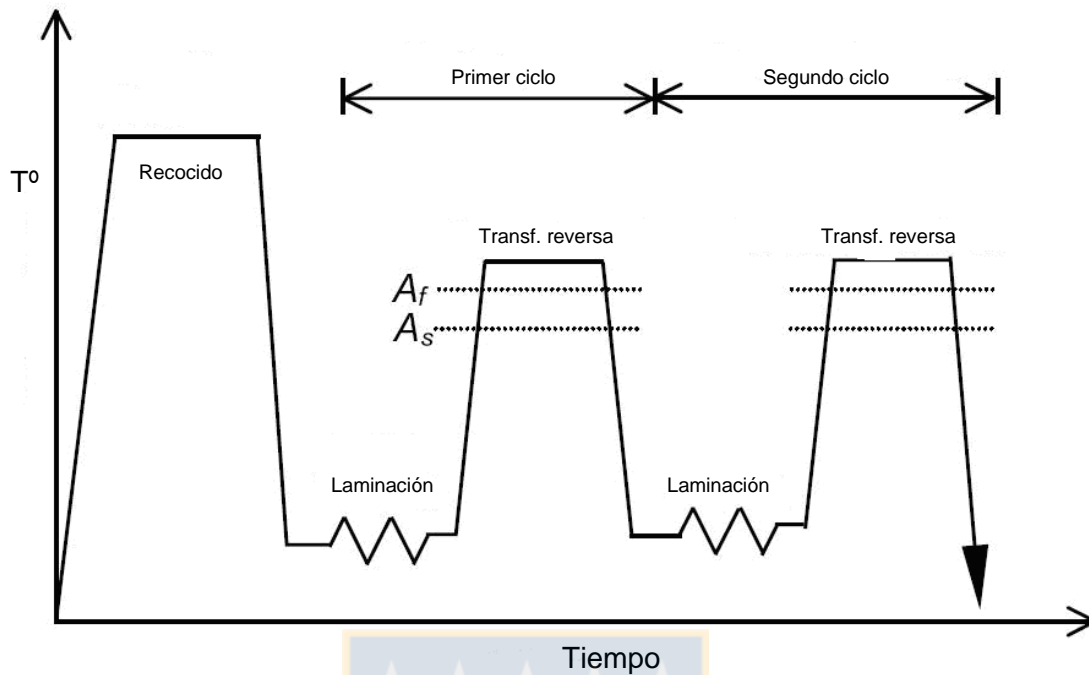


Figura 18: Esquema operacional del procedimiento seguido en [31].

La muestra inicial tenía 10 mm de espesor y fue sometida a reducciones de espesor de 75 y 50 % en el primer y segundo pase, respectivamente; se calcularon las temperaturas de transformación inicial y final (T_i y T_f respectivamente) a través del cambio volumétrico de las probetas al calentarlas a una velocidad de 10 °C/min. y luego, las probetas salientes de laminación en frío se recristalizaron sometiéndolas por 10 min a una temperatura de $T_f + 10$ °C.

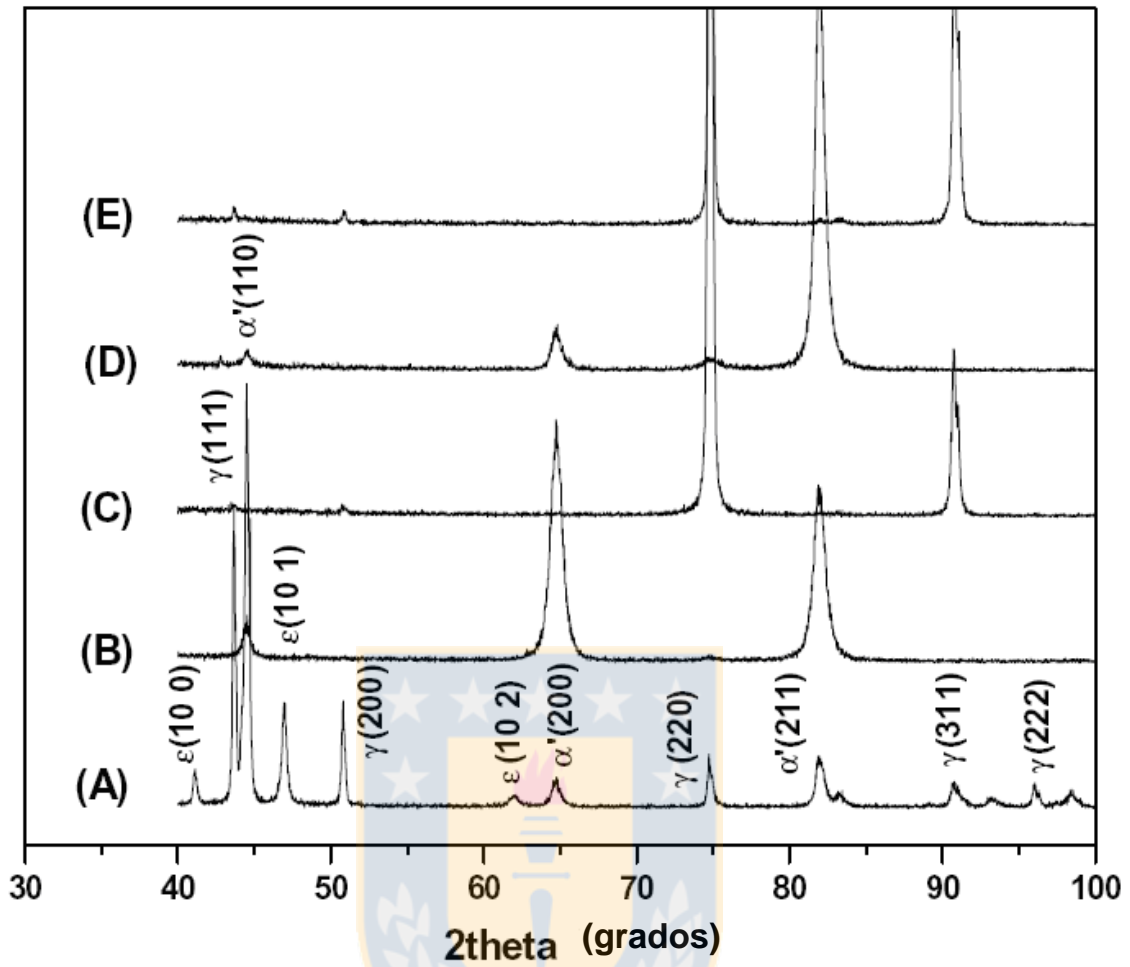


Fig. 19. Patrones de difracción que muestran cambios microestructurales durante el avance del proceso: (A) recocido inicial; (B) luego del primer pase de laminación; (C) luego del primer recocido de reversión; (D) luego del segundo pase de laminación y (E) luego del segundo recocido de reversión [31].

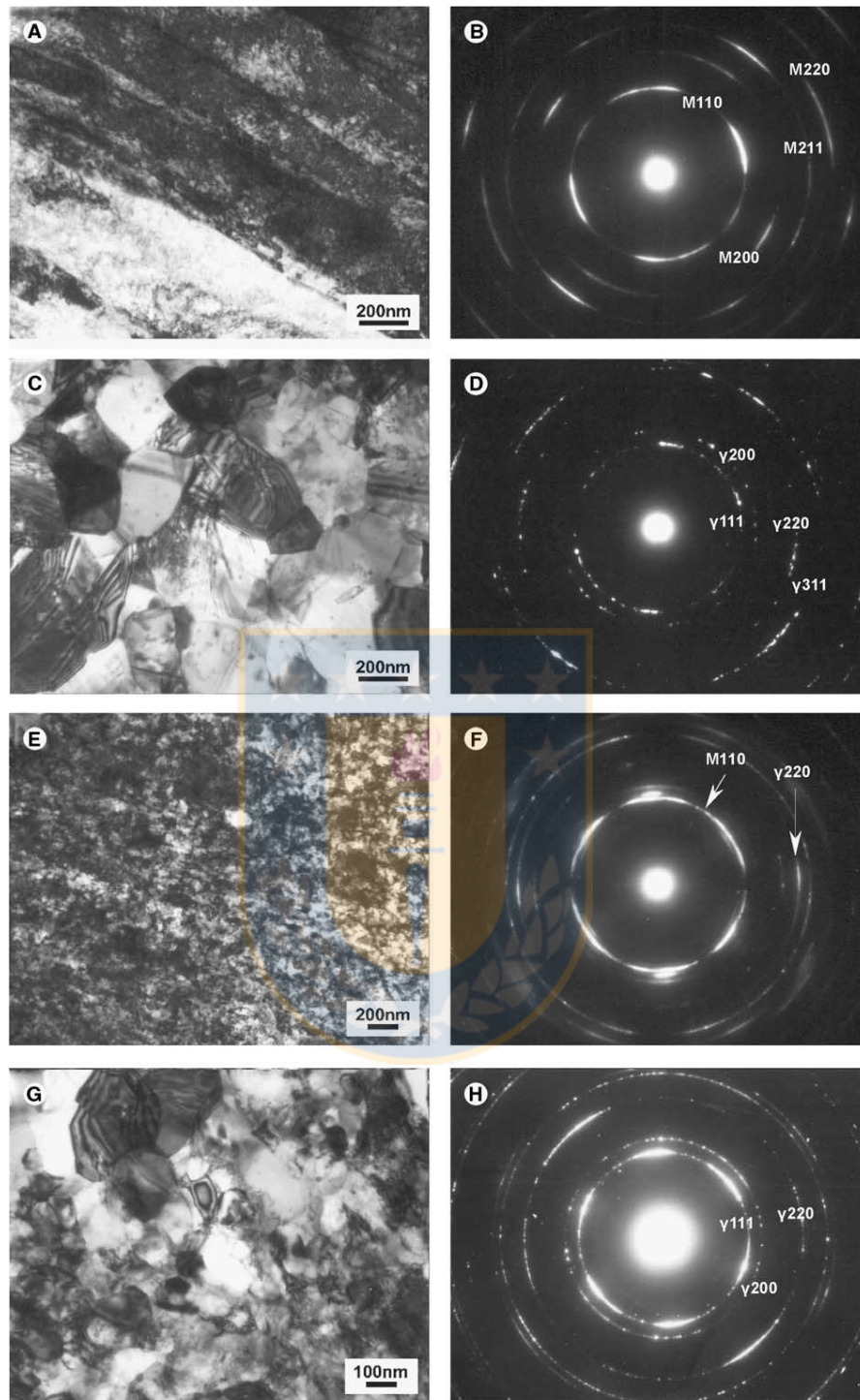


Figura 20: Microestructuras observadas en TEM y patrones de difracción de electrones correspondientes: A) y B) luego del primer pase de laminación; C) y D) luego del primer tratamiento térmico; E) y F) luego del segundo pase de laminación; G) y H) luego del segundo tratamiento térmico

De este estudio llama la atención que se utilice el cambio de fase desde α -martensita a austenita (γ) como una forma de nano estructurar masivamente el material.

En forma mas reciente, A. Rezaee [15] mostró resultados similares a los anteriores al laminar progresivamente una lámina de acero AISI 201L, desde 8 mm de espesor inicial a 0.4 mm finales, mediante la aplicación de pases sucesivos de 0.2 mm de reducción. Los patrones de difracción obtenidos en estas condiciones de deformación y posteriores tratamientos térmicos, se muestran en la figura 21. En ella se observa una evolución desde una estructura mixta austenita/martensita a una estructura predominantemente austenítica al realizar un recocido a 900 °C por 30 segundos.

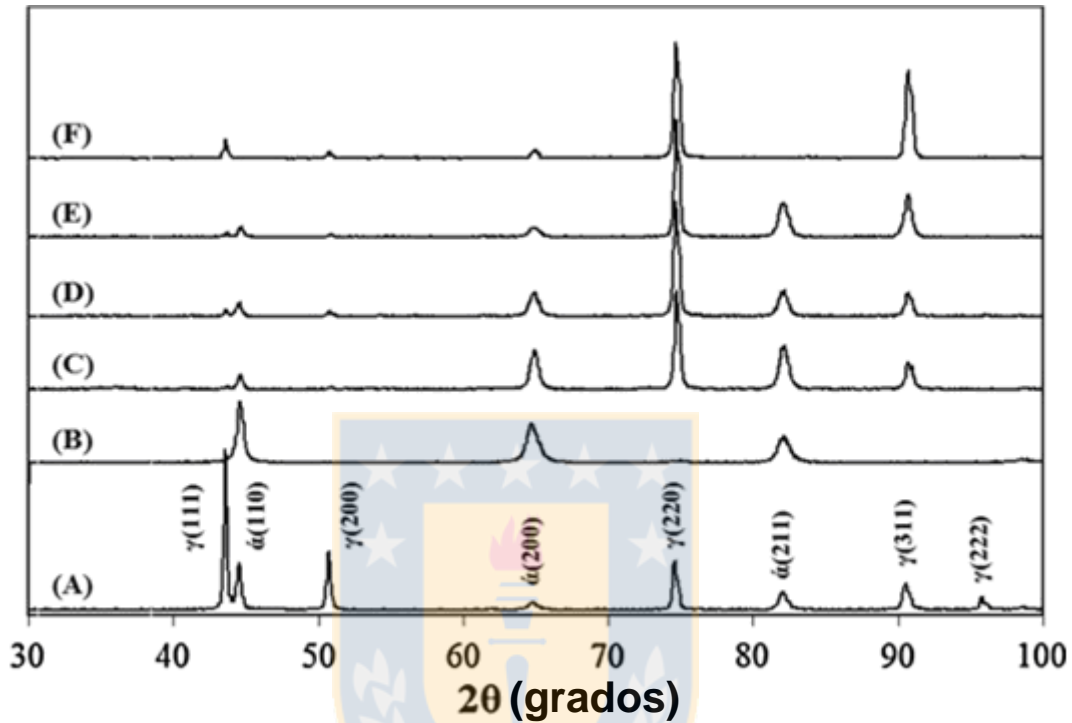


Figura 21: Patrones de DRX para las muestras (A) recocida inicial, (B) deformada en un 95% y luego sometida a recocido de reversión por 30 segundos a una temperatura de (C) 750°C, (D) 800°C, (E) 850 °C y (F) 900°C.

Finalmente, obtuvieron granos de austenita de 65 nm luego de laminar en frío con reducción total de 95%, a una velocidad de 0,5 s⁻¹, seguido de un tratamiento térmico a 850 °C por 30 segundos. Luego de aplicar estas condiciones operacionales, el esfuerzo de fluencia aumentó 4 veces su valor original .

3.2.4. Nanoestructuración por Adición de Aleantes:

Se logra al alear elementos de tamaño atómico dispar, de modo que los átomos del elemento minoritario (de mayor radio atómico) se ubican en los límites de grano, espacios que corresponden a los únicos capaces de sostenerlos por su elevado tamaño; de esa forma, al aumentar la presencia relativa de la especie de radio elevado, se aumenta también la densidad de espacios intergranulares, es decir, se disminuye el tamaño de grano. En particular, para la aleación Cu-Bi, se encontró un trabajo [16] que explica muy bien esta técnica, lograda a partir de Cu que es dopado progresivamente con Bi y tratado térmicamente, lográndose un significativo efecto reductor del tamaño de grano (Figura 22). Es útil destacar que se obtienen granos nanométricos en forma masiva, de tipo equiaxial y estables térmicamente, lo que corresponde a características del todo deseables a la hora de desarrollar nuevos materiales nanoestructurados

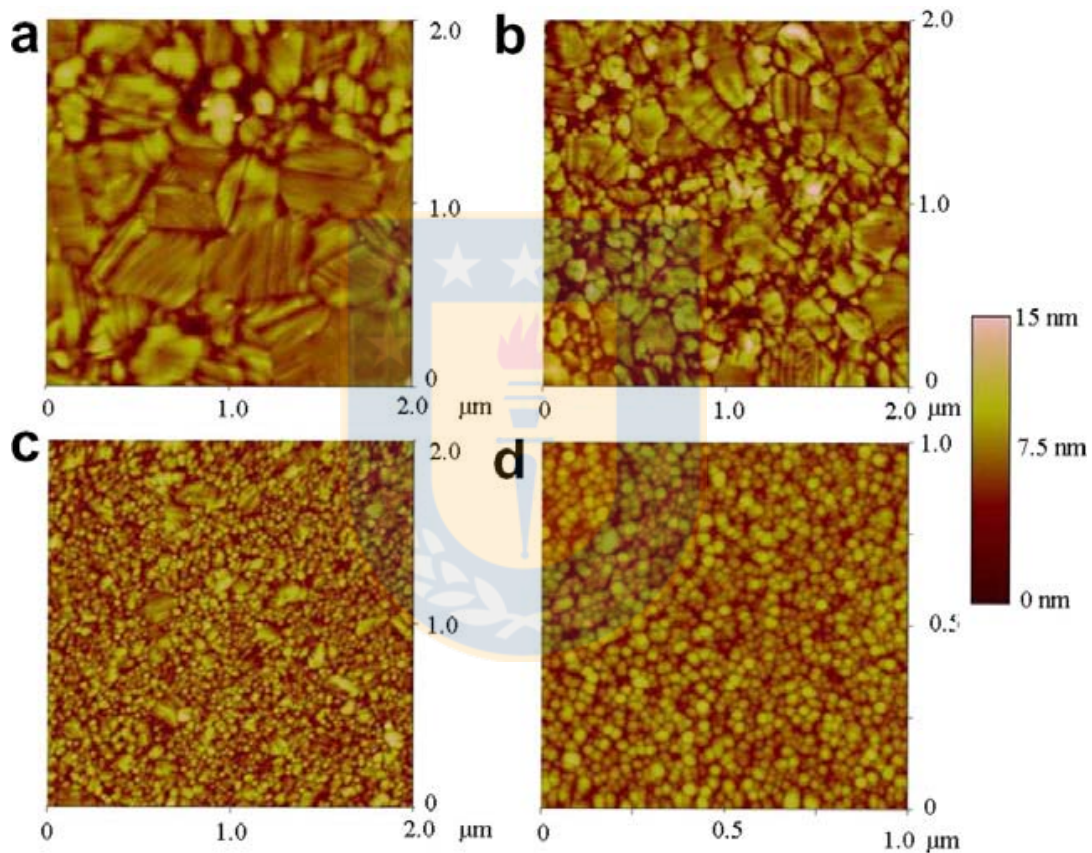


Figura 22: Topografías superficiales obtenidas por AFM: a) Cu puro recristalizado, b) Cu₉₉₉Bi₀₀₁ recristalizado, c) Cu₉₉₇₅Bi₀₀₂₅ recristalizado y d) Cu₉₉₅Bi₀₀₅ recristalizado. Concentraciones mayores de Bi no cambiaron en forma significativa el tamaño de grano.

3.3. MÉTODOS DE AFINAMIENTO DE GRANO POR SOLIDIFICACIÓN:

En estos procesos, el material objetivo se encuentra inicialmente al estado disuelto en solución acuosa (métodos electroquímicos) desde donde es precipitado en condiciones de elevada velocidad o en estado fundido, estado a partir del cual es enfriado violentamente; ambos procedimientos dan lugar a ordenamientos cristalinos de corto alcance.

3.3.1. Métodos electroquímicos

La vía electroquímica de síntesis de materiales metálicos nanoestructurados [32] ha tenido un desarrollo sustantivo, lográndose depósitos de distintos metales y/o de aleaciones mediante el uso de fuentes pulsadas y elevadas densidades de corriente; también existe todo un desarrollo de técnicas asociadas a la sobreposición o intercalación de pulsos de ultrasonido a los pulsos de campo eléctrico, las que consideran la remoción de la capa límite de concentración en las inmediaciones del cátodo, con el fin de eliminar crecimientos dendríticos y/o esponjosos. Todas estas técnicas sintetizan material metálico conductor o cerámicos de tipo óxidos sobre un sustrato que hace las veces de cátodo o ánodo, lo que las hace poco atractivas o incompatibles para este estudio, en que se pretende nanoestructurar superficialmente acero inoxidable AISI 316L.

3.3.2. Enfriamiento rápido:

De acuerdo a un estudio realizado en el CEIT [33] sobre aceros microaleados, se produce un significativo afinamiento del grano a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento de las muestras desde su estado fundido; las gráficas mostraron que el tamaño de grano obtenido se relaciona linealmente con el logaritmo de la velocidad de enfriamiento, y en particular, para el acero estudiado la recta encontrada fue:

$$\text{Tamaño de grano} = -2.3872 \log(\text{Venf}) + 7.8779$$

Con tamaño del grano en μm y Venf en $^{\circ}\text{C/s}$.

Con estos resultados, si se calcula la velocidad de enfriamiento necesaria para formar granos en el rango nanométrico, es decir, de tamaño 0.1 μm , se requiere una velocidad de 1812 $^{\circ}\text{C/s}$, condición que no se pudo lograr en las instalaciones del estudio. Para el objeto de esta tesis, la citada velocidad de enfriamiento otorga un primer orden de magnitud acerca de las condiciones que se deben observar en el proceso elegido, de modo de lograr la nanoestructuración superficial.

3.3.3. Aplicación de pulsos laser:

El uso de pulsos térmicos superficiales inducidos por radiación láser ha sido estudiada profusamente; en particular [34], el uso de radiación con pulsos de 20 ms de duración y altas densidades de energía de 1.02×10^9 y $1.45 \times 10^9 \text{ W/m}^2$, sobre acero inoxidable, tuvo como resultado la formación de nanocristales superficiales de tamaño variable, de 4 a 10 nm intercalados con sectores amorfos para el láser de densidad menor y de 50 a 100 nm para la radiación de mayor densidad. Durante el proceso se verificarían velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s , lo que sumado a la poca profundidad del calentamiento, genera superficies nanoestructuradas de espesor entre 20 y 50 μm . La zona tratada y su patrón de difracción se muestran en la Figura 23.

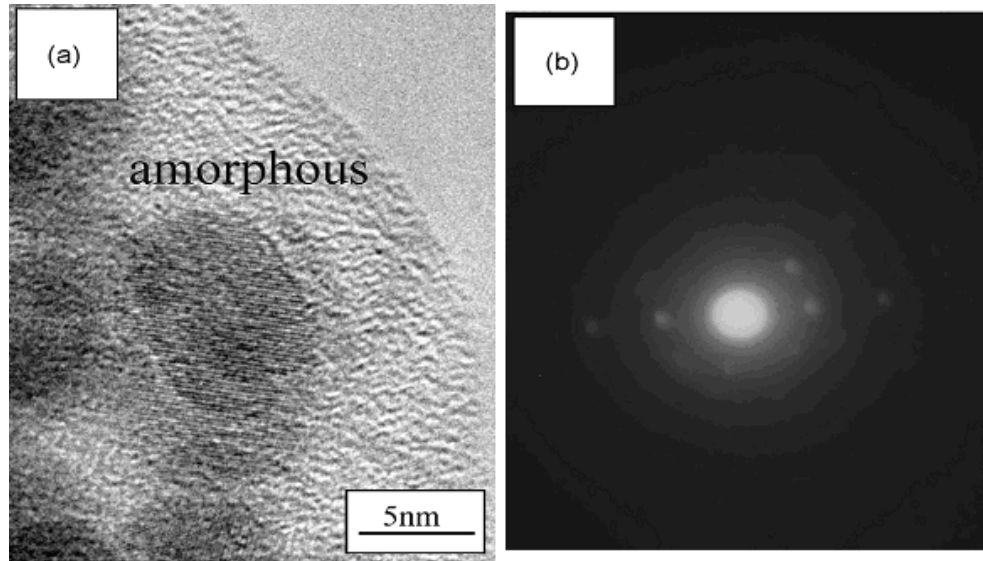


Figura 23: (a) Microfotografía de alta resolución (b) el correspondiente patrón de difracción de electrones, que muestra el carácter amorfo del material.

3.3.4. Plasma electrolítico:

Esta técnica permitiría generar nanoestructuras superficiales por la rápida secuencia de fusión/enfriamiento y superposición de ciclos térmicos que ocurren en la superficie; en particular Gupta [35] y Takai [36] presentan una revisión de estudios y logros alcanzados con esta técnica; en la primera se muestra gráficamente cómo opera esta técnica (figura 24), donde se observa que a partir de una burbuja de hidrógeno presente en la superficie catódica (electrólisis del agua), el campo eléctrico logra el rompimiento del dieléctrico, generando plasma; como el plasma implica una elevada temperatura, se funde el punto de contacto de la burbuja con el electrodo y se produce una fuerte expansión de la burbuja, onda de choque y posterior desprendimiento, quedando el electrolito adyacente en contacto con la zona fundida, la que se enfría bruscamente [35]. Los cationes presentes en el electrolito adyacente son reducidos, simultáneamente con enfriar la superficie en forma violenta, generándose un recubrimiento, por aporte, en condiciones de estructura nanométrica o amorfa.

En estas condiciones, se ha informado de procedimientos exitosos asociados a la formación de recubrimientos de Zinc [36], grafito [38], TiO_2 [39], Ti (C_xN_{1-x}) [40], Mo [41] y de una aleación de Ni-Co-B asociada a varias patentes [42,43] y al proceso DOX^{MR} , registrado en México.

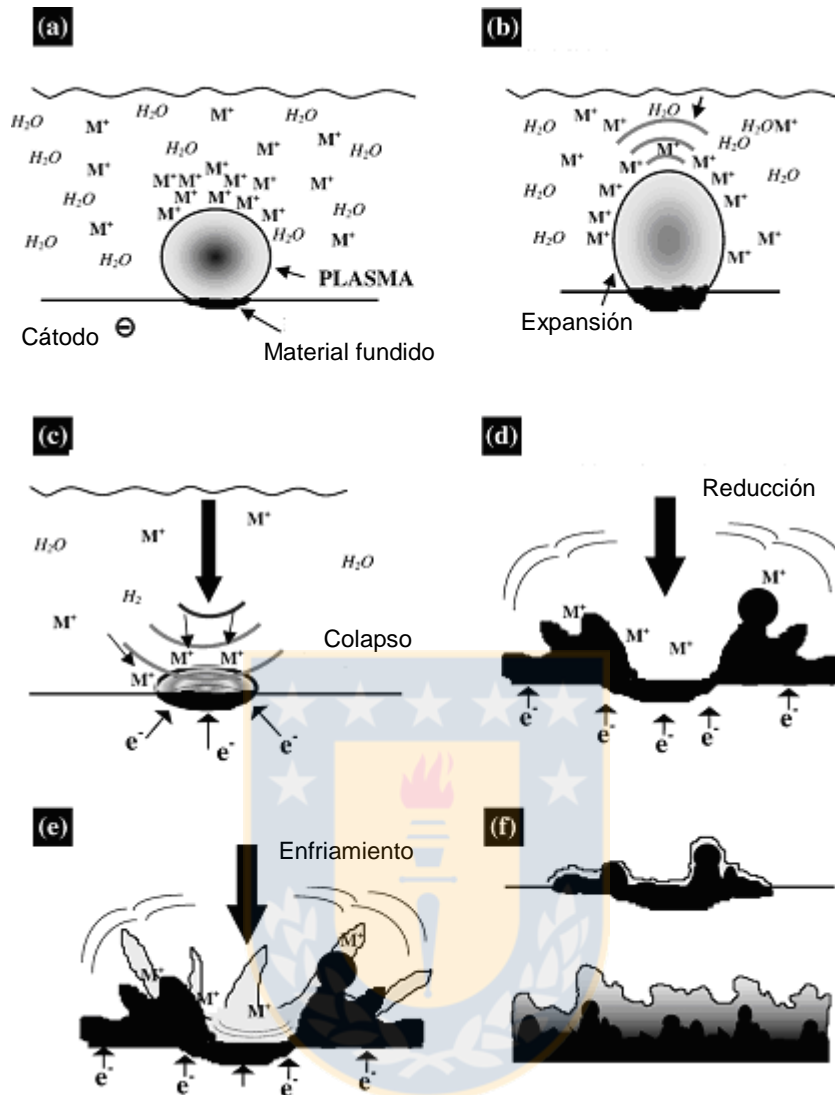


Figura 24: Esquema que explica el funcionamiento de la técnica de plasma electrolítico, en el caso de formación de un recubrimiento por aporte [35].

Por otro lado, si el proceso se ejecuta considerando como electrodo objetivo al ánodo, entonces se está en presencia de una oxidación forzada de la superficie del metal (anodizado), cuyo óxido es secuencialmente fundido y enfriado, generando superficies recubiertas por óxidos de estructura cristalina completamente diferentes a las logradas por anodizado electrolítico simple. En esta condición, se han desarrollado y estudiado profusamente los procesos de anodizado por PE de Al [44, 45, 46, 47, 48], Mg [49], Ti [50] y compuestos de matriz metálica [51]. Mención aparte merece un estudio en que se anodizó una aleación de Ti por PE en una solución con hidroxiapatita (HA), lo que otorga mejoras en la biocompatibilidad del metal tratado [52].

Si bien lo indicado anteriormente ha sido profusamente informado, no ha ocurrido lo mismo al realizar PE en soluciones inertes, sin aporte de material, es decir, considerando sólo los efectos del proceso sobre la superficie objetivo. En esta búsqueda, se encontró sólo un estudio [36] que informa resultados de cambios estructurales al aplicar PE sin aporte sobre electrodos de acero AISI 1010, en particular, la formación de una capa superficial de nanogranos de entre 10 y 20 nm de diámetro, seguida de secciones de tamaño de grano creciente.

Al analizar el proceso con mas detalle, se encuentra que los materiales sometidos a PE son fundidos en forma discreta, con tiempos de descarga del orden de 10^{-6} s [35] durante las cuales se alcanzan temperaturas entre 2 y 6×10^3 K [35, 53]; además, de acuerdo a la figura 24, la burbuja genera cráteres como resultado del material fundido y bruscamente enfriado, los que de acuerdo a la figura 25, poseen diámetros menores a $10 \mu\text{m}$ [57] , lo que también favorece el brusco cambio de temperatura por la nula inercia térmica que permite un volumen fundido de tamaño micrométrico. En otras palabras, la aplicación de PE sobre metales de elevado punto de fusión cumpliría, en forma holgada, con los requerimientos descritos en 3.3.2. y en 2.3

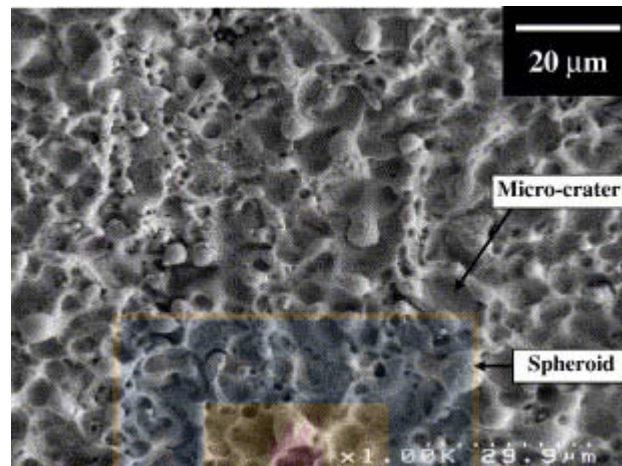


Figura 25: Imagen SEM de superficie de acero A-36 sometido a PE [57].

Los antecedentes descritos permiten considerar esta técnica como aplicable al motivo principal de realización de esta tesis, el cual es lograr nanoestructurar superficialmente metales, con especial atención en el acero AISI 316L.

3.4. SUMARIO DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA:

Si bien se ha logrado el desarrollo de numerosas técnicas de afinamiento de grano, ellas se analizaron en profundidad considerando su simpleza, bajo consumo energético, posibilidad de control dimensional y reproducibilidad, observándose que muchas de ellas no cumplen los objetivos de esta tesis por los motivos expuestos a continuación

- Implican un significativo cambio de forma
- Involucran energías muy elevadas
- No poseen la posibilidad de un adecuado control dimensional
- No son compatibles con la aleación objetivo de este estudio
- Involucran la formación de un recubrimiento por aporte
- Involucran el uso de demasiadas etapas o tiempo respecto de una posible implementación industrial, lo que las hace complejas.

En particular, en la línea de procesos de recristalización al estado sólido, existen técnicas que si bien por sí solas son simples, en el nivel de desarrollo presentado poseen alguno de los motivos de descarte expuestos precedentemente. A pesar de ello, el uso de técnicas de deformación mixtas, que involucran una suma de los efectos obtenidos por arenado/granallado y laminación con posterior tratamiento térmico, fueron consideradas y repensadas debido al extensivo uso industrial de los equipos potencialmente involucrados. En esta línea, se pensó en la posibilidad de lograr un denso, complejo y elevado campo de deformaciones superficiales utilizando laminación, con rodillos que simulen los procesos de deformación superficial por impacto mostrados en 3.2.2. En efecto, la utilización de rodillos de laminación rugosos aparece como una hipótesis de trabajo.

Como contrapartida, dos técnicas que no han reportado su uso en el acero objeto de estudio en esta tesis y que, eventualmente, permitirían una aplicación exitosa directa, serían la aplicación de pulsos láser y de plasma electrolítico, este último en condiciones de mantener el electrodo objetivo sin aporte desde el electrolito ni tampoco, en descomposición superficial o hacia el electrolito. Ambas técnicas poseen desarrollo reciente y son completamente novedosas a escala local; en particular, existen varias patentes registradas para procesos que utilizan plasma electrolítico como pilar de su desarrollo, por lo que se eligió el estudio de esta técnica como base para el desarrollo de la segunda hipótesis de nanoestructuración superficial.

4. TECNICAS PROPUESTAS PARA LA OBTENCIÓN DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS:

El objetivo de esta tesis es la obtención de superficies nanoestructuradas sobre acero inoxidable AISI 316L, lo que se propone realizar mediante dos metodologías: por alta deformación superficial seguida de recristalización (laminación con rodillos rugosos y posterior revenido) y fusión seguida de enfriamiento rápido (plasma electrolítico):

4.1. Laminación con rodillos rugosos:

De acuerdo a lo expuesto en 2.2 y en 3.2, se supone que la aplicación de un fuerte campo de deformación sobre un volumen determinado, genera las condiciones de acumulación de energía a un nivel tal que se pueden formar nuevos cristales al calentarlo a temperaturas tan bajas como 275 °C [11]. Estos nuevos granos serán de tamaño tanto menor mientras mas energía se logre introducir en la red original y mientras mayor sean los centros de nucleación o de alta energía que se hayan generado en el material. Por otro lado, como los procesos de arenado y granallado tienen resultados positivos comprobables, pero adolecen de la deficiencia de no permitir el tratamiento de superficies amplias con un debido control dimensional, se pensó en una nueva metodología, que homologara la condición de deformación resultante de estos procesos y que agregara las componentes de control dimensional y la posibilidad de tratamiento de grandes superficies. En este contexto, se llegó a la formulación de un proceso de laminación con rodillos rugosos estudiado experimentalmente en este trabajo, como técnica para la generación de granos nanométricos.

Para el desarrollo de esta metodología, se propone realizar una experimentación en tres etapas:

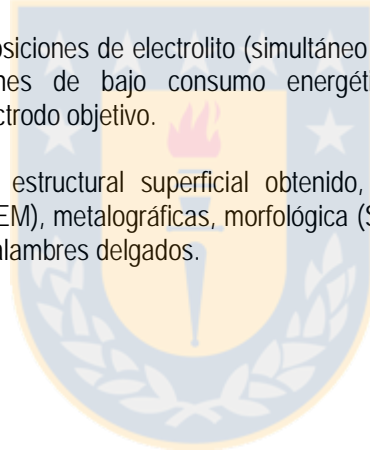
- Realizar ensayos preliminares mediante el uso de rodillos de laminación recubiertos con papel abrasivo; definir condiciones de rugosidad y operacionales básicas para el logro del objetivo de la tesis propuesta. En esta etapa se considera que la presencia de recristalización continua en la superficie con formación de micro o nano granos, verificada metalográficamente, es la condición que define el paso siguiente.
- Equipar un laminador con rodillos rugosos metálicos y completar el ciclo de experimentación, tomando como referencia los resultados obtenidos en la etapa preliminar. Este segundo ciclo de experimentación debiese concluir con la definición de las variables operacionales óptimas para el logro de recristalización superficial continua de nanogranos, en condiciones tales que se haga atractiva la posibilidad de implementar industrialmente el proceso. Los análisis a realizar en esta etapa corresponden a metalografías y microdurezas de las muestras previo al tratamiento térmico, comparadas con una muestra patrón.
- Caracterizar el campo de recristalización obtenido, en términos de discriminar si se logran nuevos granos superficiales de tamaño nanométrico en forma continua. Las técnicas de caracterización a utilizar contemplan el uso de DRX, TEM, y SEM.

4.2. Plasma electrolítico:

De acuerdo a lo expuesto en 2.1 y 3.3, la aplicación de PE sobre una superficie implica la superposición de reiterados y rápidos ciclos de fusión y enfriamiento, siendo este último con velocidades del orden de 10^7 °C/s, condición que permite suponer que el material superficial, fundido y enfriado a esa velocidad, no alcanza a ordenarse adecuadamente, y si lo hace, resulta en un ordenamiento atómico de muy corto alcance, con lo que obtendría una superficie amorfa o nanocristalina. Es importante destacar que este efecto tendría gradualidad hacia el interior de la probeta metálica, en particular, al considerar los pulsos térmicos propios del proceso, evitando de este modo las interfaces y el inherente problema de adhesión involucrado.

Para el logro de esta metodología, se propone:

- Diseñar una fuente de poder que permita romper el dieléctrico de los vapores de agua, hidrógeno y/u oxígeno que se generan en los electrodos.
- Diseñar una celda que permita establecer las condiciones de concentración del campo eléctrico en las burbujas de gas que evolucionan en el ánodo o cátodo.
- Estudiar las condiciones operacionales que permitan establecer el régimen de PE.
- Estudiar distintas composiciones de electrolito (simultáneo con punto anterior) de modo de operar la celda en condiciones de bajo consumo energético, manteniendo las características composicionales del electrodo objetivo.
- Caracterizar el cambio estructural superficial obtenido, mediante técnicas de discriminación cristalográfica (DRX y TEM), metalográficas, morfológica (SEM) y mecánica, esto último mediante ensayos de tracción de alambres delgados.



5. ENSAYOS EXPERIMENTALES:

5.1. Ensayos de laminación:

De acuerdo a la bibliografía [4,5], se obtuvo nanoestructuración superficial sobre acero AISI 316 LVM de acuerdo a una secuencia de arenado/recristalización, considerando un ciclo de arenado de 20 minutos, pero no se hace mención al tratamiento térmico de recristalización posterior. En forma complementaria, al someter probetas de acero 316L a granallado y luego realizarles un tratamiento térmico a 275 °C por 1 hora con enfriamiento en el horno, se obtienen nanogranos en una banda de 20 µm de espesor [24]. Con estos antecedentes, se propuso la realización de ensayos de laminación con rodillos rugosos en los que luego de la deformación, se aplicó el tratamiento térmico de recristalización descrito.

5.1.1. Ensayo referencial:

Se arenó una muestra de acero AISI 316L tratada térmicamente a 900° C por 12 horas, con arena de granulometría -28 + 35# Ty por 20 min. A continuación se midieron microdurezas en la sección de las probetas y se sometió al tratamiento térmico descrito en la cita [24]. Los valores de microdureza obtenidos en la superficie de esta muestra en forma previa al tratamiento térmico, se consideraron referenciales para los posteriores ensayos con rodillos maquinados.

5.1.2. Ensayos preliminares con rodillos recubiertos:

Se utilizó un laminador Joliot de 7.5 Kw, equipado con dos rodillos de 200 mm de largo por 127 mm de diámetro, que giran con una rapidez angular de 25.2 RPM; con ellos se realizaron ensayos exploratorios sobre probetas de acero inoxidable de 5 mm de espesor (e) previamente normalizadas a 900°C por 12 horas. Para ello se utilizó papel abrasivo de distintas granulometrías adherido sobre los rodillos del laminador. Se varió la granulometría del papel abrasivo, la reducción de los pases y el número de ellos, de acuerdo a lo indicado en la Tabla N°3.

Se tomaron metalografías a las muestras en forma previa y post tratamiento térmico de recristalización, ellas como elemento de evaluación del resultado del ensayo y definición de condiciones óptimas de trabajo.

En las tablas 3, 4 y 5:

- rec: tratamiento térmico inicial.
- c/oxido: con óxido.
- n° : rodillos recubiertos con papel abrasivo.
- ein: espesor inicial de la probeta (mm).
- efin: espesor final de la probeta (mm).
- Recrist. : recristalización.
- TT : tratamiento térmico de recristalización.
- Int-ext : ubicación de nuevos granos interior y exterior.

Tabla N°3: Condiciones de ensayos preliminares

Ensayos preliminares con rodillos recubiertos										
Ensayo	Muestra		Rodillos		Condiciones ensayo			Resultado	Ubicación	Observaciones
	rec	c/oxido	n°	# lija	Ein	pases	efin			
Prr18p	si	Si	1	40	4,94	18	4,69	Recrist puntual	superficie	
Prr13p	si	Si	1	36	4,93	13	4,87	No recrist		
Prr37p	si	Si	1	50	4,92	37	4,81	Recrist puntual	superficie	
Prr26p	si	Si	1	80	4,92	26	4,73	buena recrist	superficie	
Prr12p	si	Si	0	40	4,94	12	4,46	No recrist		
Prr17p	si	Si	1	100	4,91	17	4,33	Recrist puntual	superficie	
Prr20p	si	Si	1	100	4,92	20	4,57	No recrist		Se evalúa efecto impostación/espesor
Prr7p	si	No	2	80	4,81	7	4,64	No recrist		Se rompe el papel abrasivo; repetir con rodillos mecanizados
Prr8p	si	No	2	80	4,77	8	4,33	No recrist		Se evalúa efecto impostación/espesor; se rompe papel abrasivo
Prr22p	si	No	2	80	4,77	22	3,92	Recrist puntual	superficie	
Prr107p	si	Si	1	80	4,93	107	4,03	buena recrist	superficie	
Prr54p	si	Si	1	80	4,95	54	3,68	buena recrist	superficie	
Prr3p	si	No	2	80	4,78	3	3,48	Recrist puntual	interna	Se rompe el papel abrasivo; muy poca recrist, repetir con rodillos mecanizados

5.1.3. Ensayos con rodillos lisos

Se realizaron algunos ensayos exploratorios con rodillos lisos, de modo de evaluar el efecto de la laminación como proceso individual, sin impostación de indentadores. Estos ensayos se realizaron variando el número de pases entre 1 y 60, mientras la reducción varió entre 0.01 y 0.5 mm por pase. La Tabla N°4 adjunta muestra los ensayos realizados y algunos resultados relevantes, los que son analizados con mayor profundidad en el punto 6.1.4.

Tabla N°4: Ensayos preliminares con rodillos lisos

n°	Muestra		Condiciones ensayo			Resultado	Ubicación	Observaciones
	rec	c/oxido	ein	pases	efin			
L50pA	no	No	4,93	50	4,42	Recrist puntual	interna	Probetas muestran formación de nueva fase en límites de grano, diagonalizado. Luego del TT, formación de subgranos en límites de grano, al interior de las muestras
L50pB	no	No	4,93	50	4,37	Recrist puntual	interna	Probetas muestran formación de nueva fase en límites de grano, diagonalizado. Luego del TT, formación de subgranos en límites de grano, al interior de las muestras
L53p	si	Si	4,93	53	3,77	Recrist puntual	interna	Formación de nueva fase en límites de grano
L60p	si	No	4,8	60	2,63	Recrist puntual	interna	Formación de nueva fase en límites de grano
L30p	si	Si	4,96	30	2,62	Recrist puntual	interna	Formación de nueva fase en límites de grano
L20p	si	No	4,82	20	2,98	No recrist		Se observa calentamiento de la muestra
L01p	no	No	4,93	1	4,43	Recrist puntual	interna	Probetas muestran formación de nueva fase en límites de grano, diagonalizado. Luego del TT, formación de subgranos en límites de grano, al interior de las muestras

5.1.4. Ensayos con rodillos rugosos:

Para la realización de estos ensayos se realizó un trabajo de preparación previa de los rodillos, consistente en recocido, rectificación y moleteado, lo que dio como resultado una superficie con pirámides de forma basal rómbica, de largo 2.08 mm, ancho 1.04 mm y alto de 1.50 mm; por limitaciones de equipamiento, no se pudo realizar un trabajo mecánico con resultado de rugosidad menor.

Para la realización de estos ensayos se consideró una reducción total constante pero con cuatro distintos niveles de reducción absoluta por pase, considerando que el número máximo de pases no podía exceder los 25. Los ensayos realizados son descritos en la Tabla N°5.

Tabla N°5: Ensayos realizados con rodillos maquinados

Ensayos con rodillos rugosos								
n°	Muestra		Condiciones ensayo			Resultado	Ubicación	Observaciones
	rec	c/ox	ein	pases	Efin			
R06p	si	si	4,96	6	3,66	Recrist puntual	int - ext	Recristalización ocasional asociada a puntos de máxima deformación en huellas de indentadores y a planos de máxima deformación interna
R10p	si	si	4,96	10	3,79	Recrist puntual	int - ext	
R19p	si	si	4,95	19	3,59	Recrist puntual	int - ext	
R24p	si	si	4,96	24	3,62	Recrist puntual	int - ext	

A las muestras resultantes se les midió microdureza (perfil), para posteriormente ser tratadas térmicamente y analizadas a partir de metalografías, de modo de verificar la existencia de recristalización.



5.2. Ensayos plasma electrolítico:

5.2.1. Ensayos preliminares:

En esta sección se entrega la información asociada a la puesta en marcha del equipo de PE, resultados parciales vinculantes, así como las condiciones estudiadas que permitieron iniciar la experimentación utilizando esta técnica.

De acuerdo a lo señalado en la bibliografía, el establecimiento del régimen de PE requiere de condiciones favorables en términos de:

- Superficies de los electrodos, ánodo y cátodo
- Conductividad del electrolito
- Distancia entre los electrodos
- Voltaje aplicado, alterno o continuo

En rigor, todas las variables están relacionadas entre sí, situación que también fue verificada experimentalmente.

Dado que no se cuenta con antecedentes acerca de la densidad de corriente de operación ni potencia necesarias para hacer funcionar esta técnica, se considera como electrodos preliminares un par de electrodos de cobre, de sección pequeña, $1,5 \text{ mm}^2$, separados a una distancia de 1 cm. Además de ellos, como fuente se consideró un variac de potencia 2,4 kW, monofásico, con voltaje de salida de 0 a 220 Vac, 50 Hz y una solución con distintas concentraciones de NaCl (y también ZnO), de acuerdo a la respuesta de la celda. Con estos elementos el primer set de experiencias consistió en:

- Preparar soluciones de 1, 10 y 100 g/l de NaCl, además de 3 soluciones diluidas de ZnO
- Aplicar voltajes de 50, 100 y 220 VAC entre los electrodos
- Verificar el resultado sobre ellos

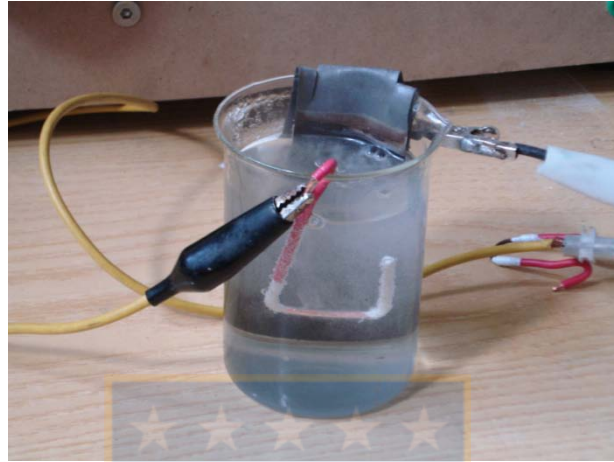
Producto de las experiencias, se observó una fuerte disolución de los electrodos, cambio de pH y significativo calentamiento de la solución; no se verificó la existencia de PE. En base a ello, se consideró la posibilidad de preparar soluciones inertes para los electrodos y con capacidad para contener el cambio de pH; en esta línea, se prepararon soluciones de NaHCO_3 , en las mismas condiciones previas, resultando estabilidad composicional y de pH en el electrolito, pero sin éxito en el establecimiento del PE.

De acuerdo a los resultados, se modificó totalmente la fuente, integrando un circuito de rectificación de onda, el que posteriormente fue aumentado a tres filtros, de acuerdo al esquema eléctrico mostrado en el anexo 7. En paralelo se montó una segunda celda de experimentación equipada con electrodos de Pb-Ca y Cu, de tamaño dispar, con relación de superficies 1:20 y distanciados en 4 cm (Fotografía 1). Se reiniciaron las experiencias, sin resultados positivos; frente a ello, se optó por seguir aumentando la dosis de NaHCO_3 , manteniendo en funcionamiento la fuente conectada a un amperímetro, lográndose establecer el régimen de PE en condiciones de conductividad superior a 3.8 mS/cm . Se realizaron otros ensayos en que se verificó que el acercamiento de los electrodos permitía generar plasma a voltajes menores y que dado un acercamiento crítico, se producían microexplosiones por combustión de los gases generados en ambos electrodos. Se registraron valores de voltaje aplicado (V) y corriente (i), observándose que al aumentar paulatinamente el voltaje, se presentan 4 etapas:

- Una primera etapa en que la reacción principal es la electrolisis de agua, caracterizada por una dependencia lineal creciente entre V e i
- Una segunda etapa, caracterizada por la pérdida de linealidad entre V e i, un brusco descenso de i y la emisión de ruido de baja frecuencia

- Una tercera etapa, en la que establece el régimen de PE, observándose descargas luminosas puntuales en el electrodo objetivo y cambio en el ruido emitido por la celda
- Una cuarta etapa en que se generaliza la presencia masiva de descargas en la superficie del electrodo, generándose arco eléctrico y destrucción del electrodo objetivo. Cambian significativamente la intensidad/frecuencia de radiación luminosa y ruido de la celda

Estas etapas son explicadas y descritas con detalle en el capítulo de resultados.



Fotografía 1: Celda de experimentación preliminar con electrodos dispares

En conocimiento de las condiciones que permiten establecer el régimen de PE, en particular la relación entre potencia requerida y corriente máxima, se diseñó una celda experimental coaxial, sobre la que se realizó un segundo set de ensayos, orientado al estudio de las variables principales en el establecimiento del régimen de PE.

5.2.2. Ensayos de reconocimiento de la técnica de PE

Para la realización de estas experiencias se utilizó una celda coaxial de 600 cc de volumen efectivo, con cátodo perimetral de Pb-Ca y ánodo central (electrodo de trabajo) de acero inoxidable 316-L, ambos a una distancia fija de 3 cm.

La solución empleada se fabricó a partir de agua desionizada y NaHCO_3 , en 6 distintas proporciones de modo de variar la conductividad de la solución.

Experiencias preliminares: realizadas con el objeto de evaluar el comportamiento de la impedancia y la temperatura en la celda de experimentación definitiva; las primeras se realizaron mediante barridos de potencial sobre soluciones inertes conductoras, hasta el establecimiento de plasma y las segundas fueron realizadas imponiendo un potencial de celda constante a 40 VDC por un tiempo de 10 minutos.

Efecto de la conductividad del Electrolito: se realizaron experiencias aumentando paulatinamente el potencial aplicado hasta llegar al establecimiento de plasma y/o límite de potencia del equipo. El electrolito se encontraba a 95°C y su concentración de NaHCO_3 fue variada lográndose conductividades de 0.26, 2.15, 4.0, 4.35, 4.5 y 4.7 mS/cm. Se registraron valores de Potencial aplicado (Volts) y corriente (Amperes).

Efecto de la relación Área Anódica v/s Área catódica: se realizaron experiencias utilizando la misma metodología anterior, esta vez variando la superficie del contra-electrodo (cátodo), de modo de obtener las

relaciones Área anódica: Área catódica en valores 1:3, 1:6, 1:12 y 1:25. La solución utilizada tenía una conductividad de 4,1 mS/cm y se encontraba a 95°C.

5.2.3. Preparación de muestras para evaluación por DRX y TEM:

Para la preparación de estas muestras se fabricó una celda con porta-muestras apto para placas metálicas planas, con capacidad de tratamiento de superficies de 3 cm². Las probetas fueron tratadas por PE catódico durante 15 segundos, en una solución de NaHCO₃ de 4.5 mS/m.

5.2.4. Evaluación mecánica de la aplicación de PE a alambres delgados:

Se utilizó alambre comercial de acero inoxidable AISI302 de diámetro 0.5 mm, el que fue sometido a PE por 10 segundos en una solución de bicarbonato de sodio; cabe destacar que en el mercado local no se encontró alambre delgado de acero inoxidable AISI316, lo que motivó realizar estas experiencias en acero AISI302. Las superficies fueron fotografiadas mediante el uso de SEM (JEOL modelo MEB JSM 6380 LV). Posteriormente, se efectuaron ensayos de tracción (Instron 4467, sensibilidad 1 gramo) con velocidades de cabezal de 1 y 0.1 mm/min para muestras sin y con tratamiento por plasma, registrándose como parámetro de control las respectivas cargas máximas. Para cada condición se realizaron tres ensayos de tracción. Luego, se analizaron mediante SEM las copas de ruptura en muestras con y sin tratamiento y se midió la variación de la microdureza superficial en un equipo Struers Duramin.

5.2.5. Estudio de variables de control operacional:

Dado que esta opción mostró resultados auspiciosos, se realizaron estudios complementarios orientados a la definición de variables asociadas al proceso, que permitieran un eventual control operacional. Al analizar la naturaleza del proceso, las posibilidades potenciales asociadas al logro de un eventual control operacional son:

- La emisión de luz en frecuencia IR: moción respaldada por la fenomenología presente en el electrodo de trabajo, que indica que el cambio desde electrólisis simple a electrólisis con generación de vapor se produce una vez que aumenta la temperatura del electrodo de trabajo a valores sobre la temperatura de ebullición; de la misma forma, cuando se genera plasma, las temperaturas registradas en la superficie del electrodo de trabajo aumentan a valores sobre los 2000 °C.
- La emisión de luz en espectro visible: moción respaldada por la existencia de luz propia del fenómeno de establecimiento de PE; esta variable tendría la limitación de no ser sensible a las dos primeras etapas por las que pasa la celda, pues en ellas no se genera luz visible.
- La emisión de sonido ambiental: el que se verificó, experimentalmente, cambia durante la ejecución de la experiencia al pasar la celda por los tres primeras etapas (5.2.1).
- La emisión de ondas de choque internas en el electrodo de trabajo: respaldada por la misma argumentación anterior.
- Las fluctuaciones de impedancia que resultan en la celda al ir aumentando el potencial.

Para este estudio, se realizó un análisis de las señales de ruido emitido por la celda (3º y 4º opción), para lo cual se hizo un montaje experimental que contempla una fuente de poder desarrollada en los laboratorios de la Universidad (10A y 550 VDC), una celda de electrólisis de 600 cc de capacidad, con el electrodo objetivo suspendido, al cual se adosó un piezoeléctrico desarrollado en la Universidad, cuya

señal fue capturada mediante un multítester Fluke, modelo 8846 A. Exteriormente se instaló un micrófono que captura la señal de ruido ambiental proveniente de la celda; de esta forma se capturó la señal de ruido emitida por el electrodo objetivo como onda de choque interna, así como también la señal exterior. En la celda, el electrodo auxiliar se compone de Pb-Ca y el electrodo objetivo corresponde a una lámina de acero inoxidable AISI 302, de 0.25 mm de espesor. La solución utilizada corresponde a un buffer de bicarbonato de sodio de 4.0 mS/cm de conductividad.

Se procedió a hacer ensayos en que la celda era operada aumentando gradualmente el potencial aplicado, registrándose el sonido mediante el micrófono externo, con una velocidad de 30.000 muestras por segundo; las señales del piezo eléctrico fueron muestreadas en intervalos de 40 segundos, a una velocidad de 24 señales por segundo; con el piezoeléctrico se tomó registro tanto de la señal emitida en las 3 etapas establecidas en forma estable, así como del efecto de los cambios de etapa en la celda.



6. RESULTADOS

6.1. Ensayos deformación/recristalización

6.1.1. Normalización:

Se realizó a una temperatura de 900 °C por 12 horas, con enfriamiento en el horno. Se observó la formación de una capa de óxido frágil, de elevada dureza y una gran diferencia en los tamaños de los grano entre la superficie y centro de la probeta, indicando que existió crecimiento de grano.

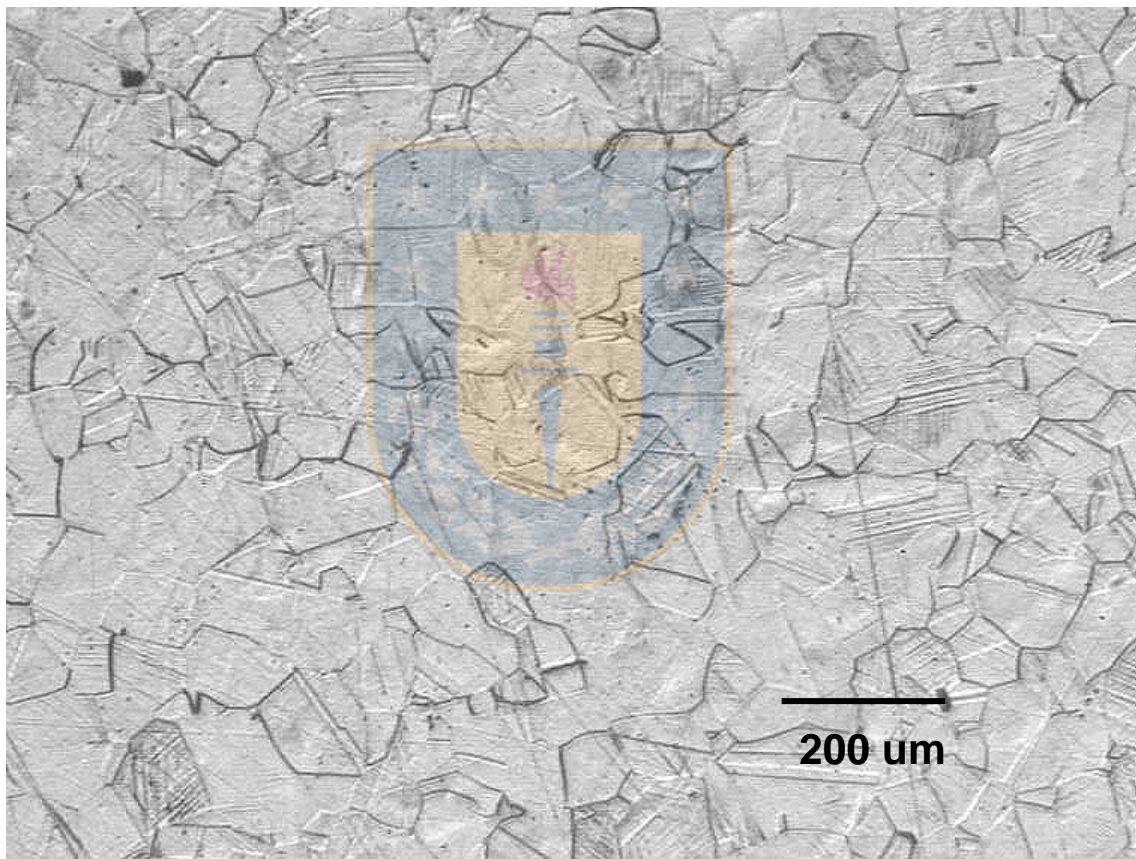


Figura 26: Metalografía de muestra comercial, 200x

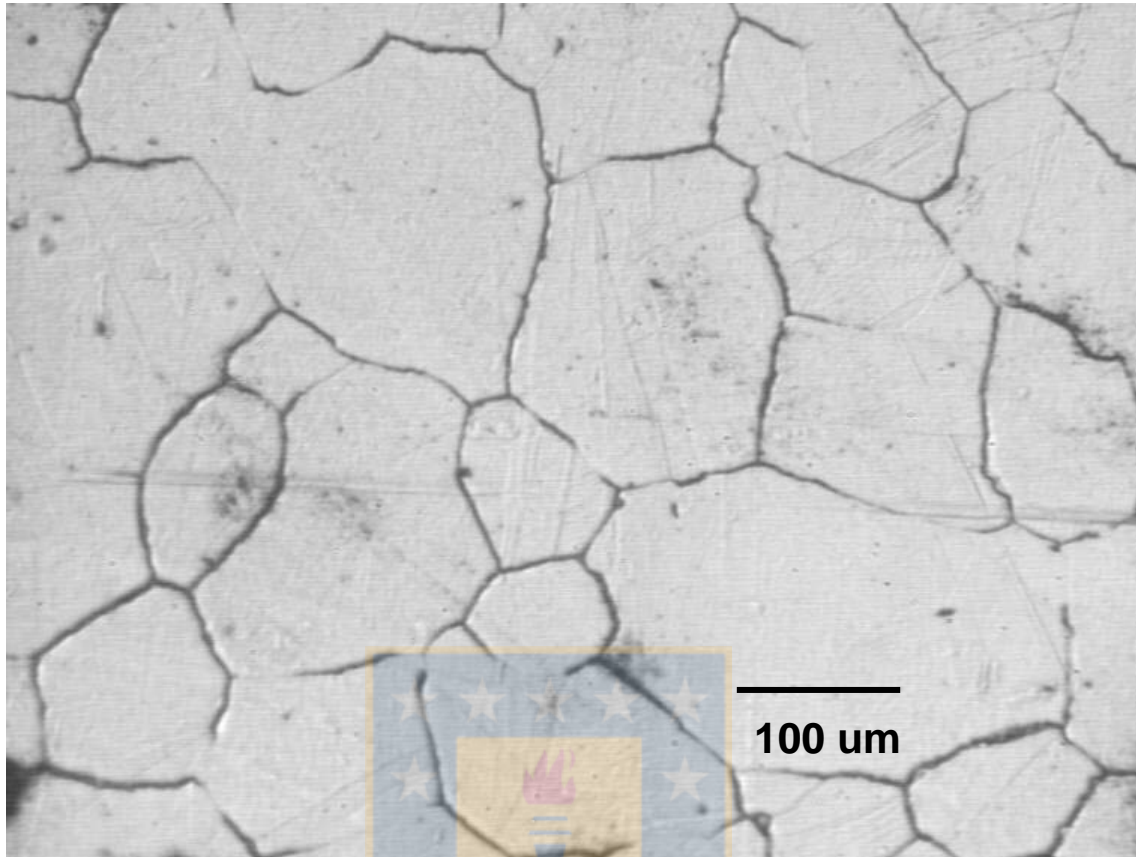


Figura 27: Metalografía de muestra comercial normalizada, 400x

6.1.2. Ensayo de referencia (arenado/recristalización)

El resultado de este ensayo muestra una elevada deformación superficial en la muestra, con bandas de deformación multidireccionales y sobreposición de ellas (Figura 28)

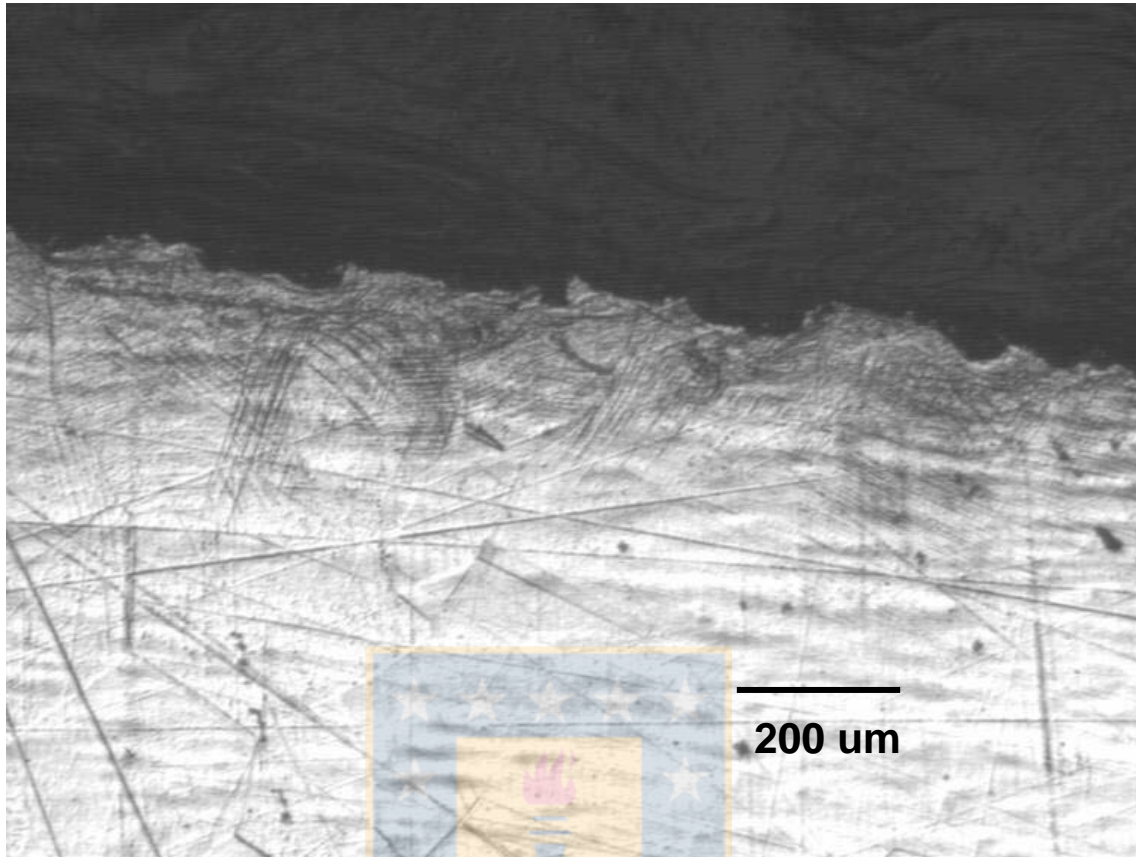


Figura 28: Metalografía de sección superficial en muestra arenada, 200x.

Como resultado del tratamiento térmico de recristalización, efectuado a 275 °C por una hora, se observa la formación de una densa y continua banda de subgranos de tamaño micrométrico, observable bajo microscopía óptica con aumento de 1000x, según se puede observar en la figura 29

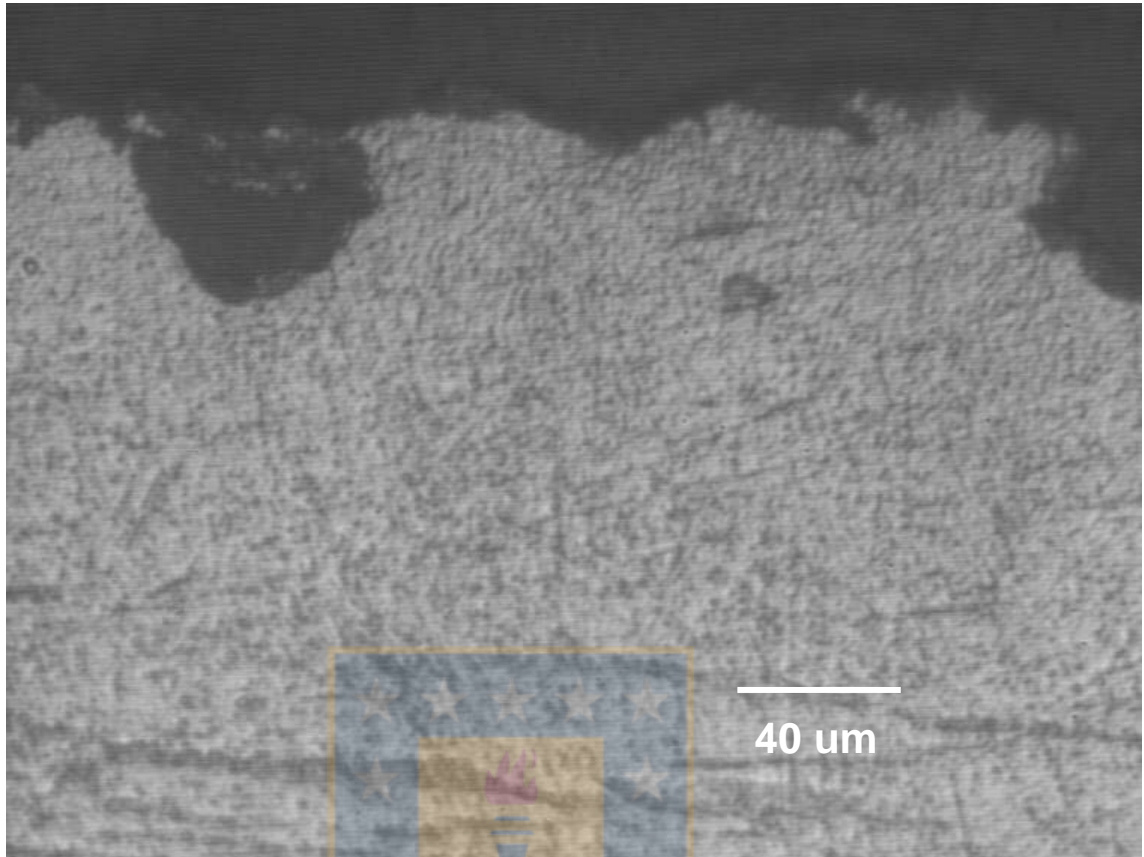


Figura 29: Metalografía de muestra arenada y recristalizada, 1000x

La evaluación de la microdureza superficial se entrega en la figura 39, presentada en la sección 6.1.6

6.1.3. Ensayos preliminares con rodillos recubiertos:

En estos ensayos no se observó la presencia de recristalización superficial para ensayos realizados con menos de 13 pases de laminación. Los fenómenos de recristalización superficial, en forma parcial, se verifican en ensayos en los que se ejecutaron 17 o mas pases de laminación, existiendo un perfil relativamente continuo de recristalización, sólo desde la realización de 26 pases. En particular, dada las complicaciones operacionales que lo descrito involucra, se trató de lograr recristalizar con pocos pases de laminación aumentando la reducción de los pases, lográndose el objetivo, pero al interior de las muestras. La figura 30 muestra gráficamente lo descrito.

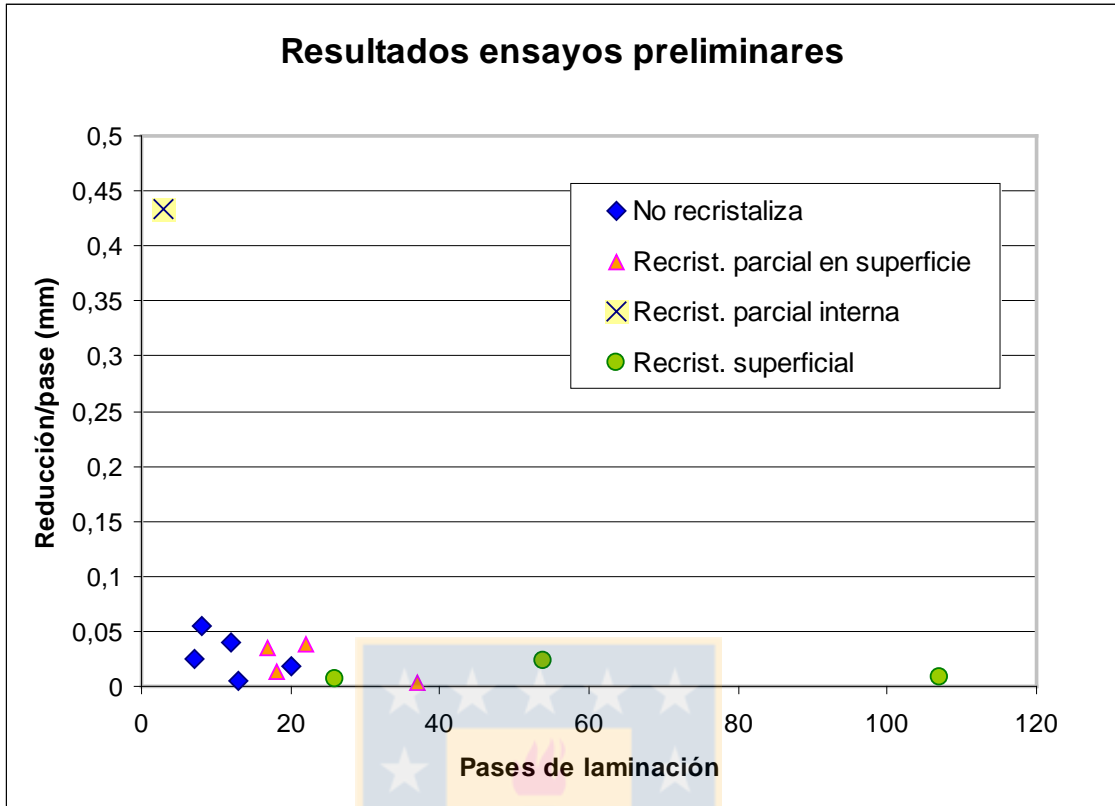


Figura 30: Resultados de recristalización en ensayos preliminares.



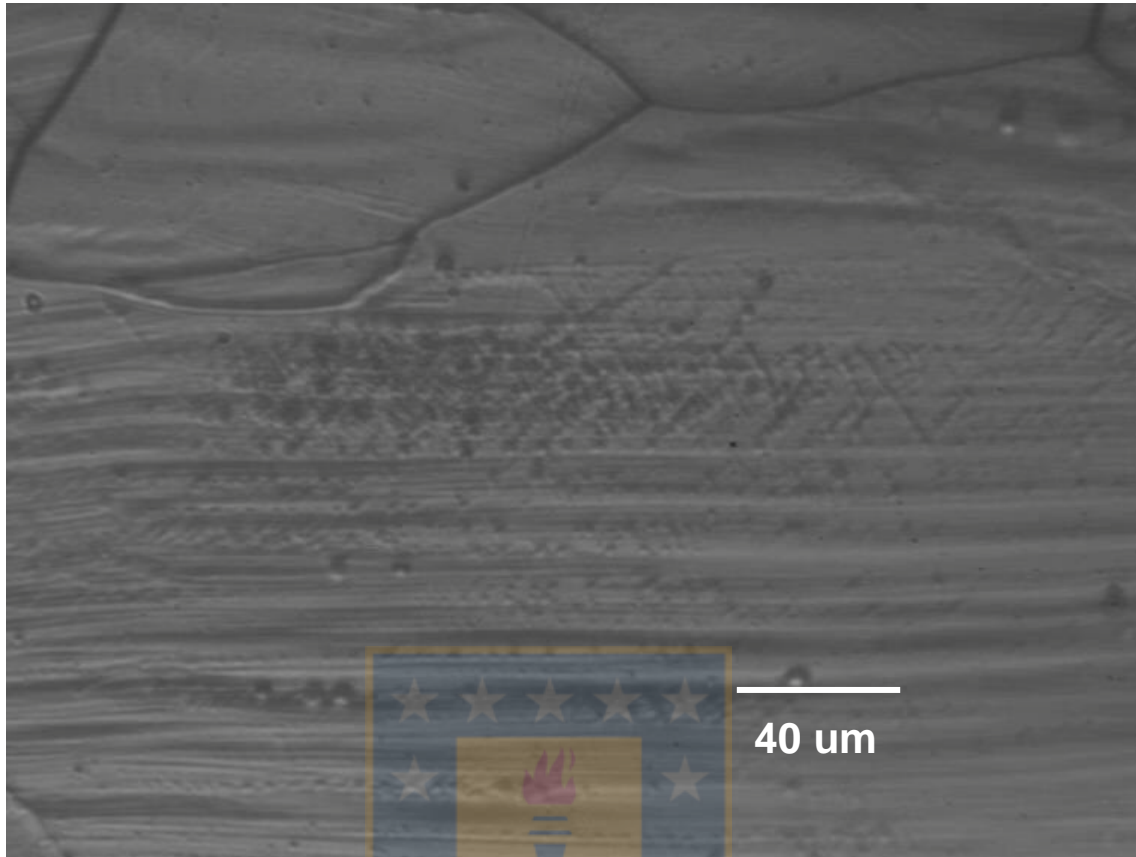


Figura 31: Grano interior recrystalizado en ensayo Prr3p, luego de tres pases de laminación y elevada deformación por pase, 1000x.

Dado que el objetivo de esta tesis es lograr un fenómeno de recristalización continua en la superficie metálica orientada a la obtención de un proceso de aplicación industrial, se repensó esta metodología por el elevado costo que significa la realización de un elevado número de pases de micro deformación. En efecto, dado que durante la realización de ensayos con elevada deformación/pase no se verificó una efectiva transmisión localizada del esfuerzo desde los rodillos a la muestra (rompimiento del papel abrasivo), se planificaron experiencias con rodillos maquinados, en que el número máximo de pases fuese 25 y se utilizaran tasas de reducciones absolutas gradualmente decrecientes.

6.1.4. Ensayos con rodillos lisos:

Como resultado se obtuvo la deformación e incluso alineación de límites de granos originalmente presentes en la muestra, además de la formación de precipitados de tipo martensítico en los límites de grano, indicador inequívoco de la concentración de la energía de deformación en ellos. Las metalografías mostradas en las figuras 32 y 33 son elocuentes

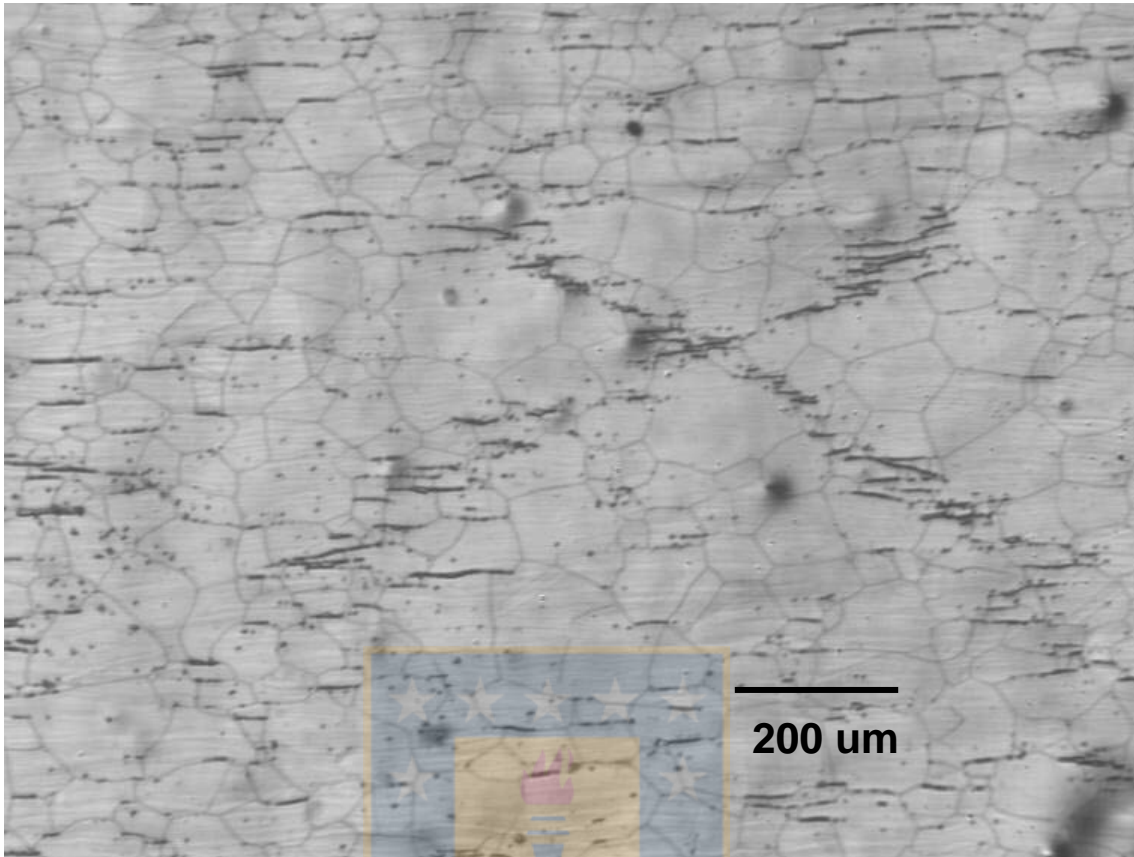


Figura 32: Metalografía que muestra formación de una nueva fase martensítica en bandas de deformación, a 45° de la dirección de avance (ensayo L50pA, 200x)

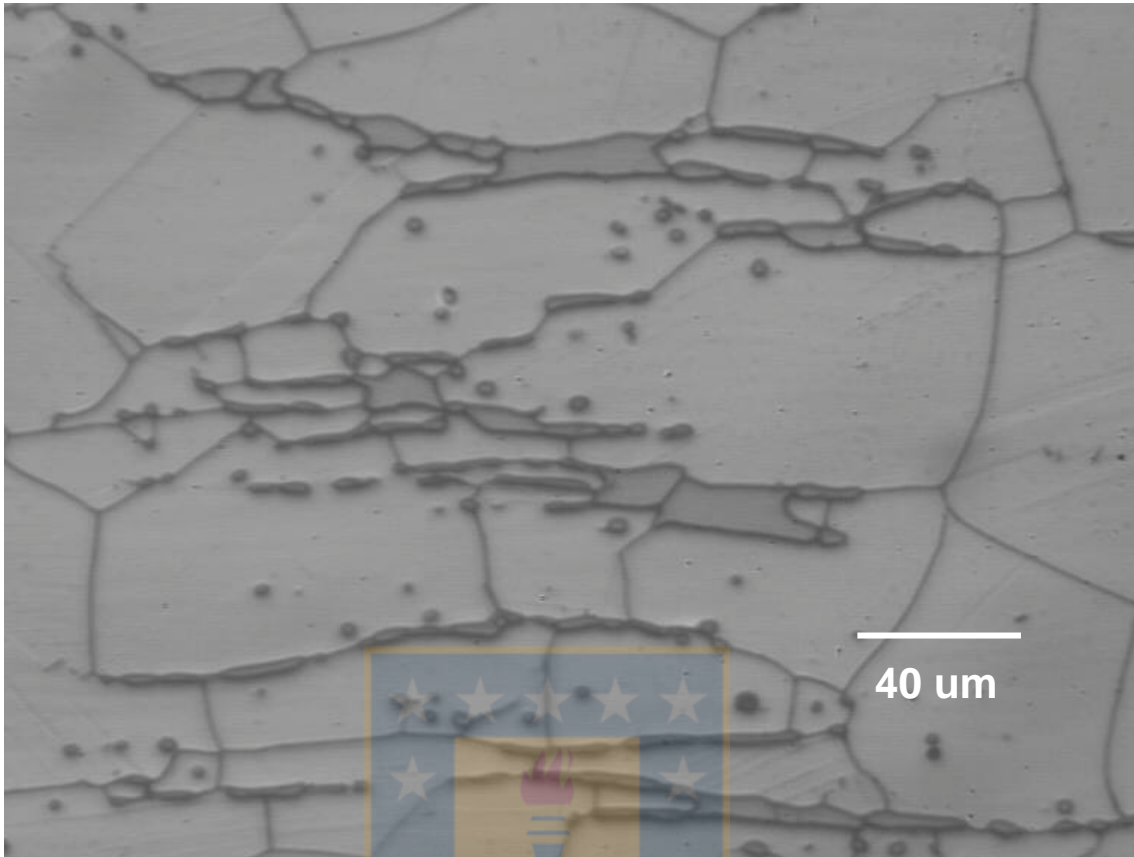


Figura 33: Metalografía anterior, aumentada 1000x, en la que se observan precipitados de una nueva fase en los límites de grano.

Al someter estas muestras al tratamiento térmico de recristalización, se observa la formación de nuevos granos de tamaño micrométrico en los sectores en que se verifica la transformación martensítica (reversión de la transformación) y hacia el interior de las probetas, fenómeno último que se puede observar en las metalografías mostradas en las figuras 34 y 35; respecto de lo mismo, la gráfica mostrada en la figura 36 muestra los resultados descritos.

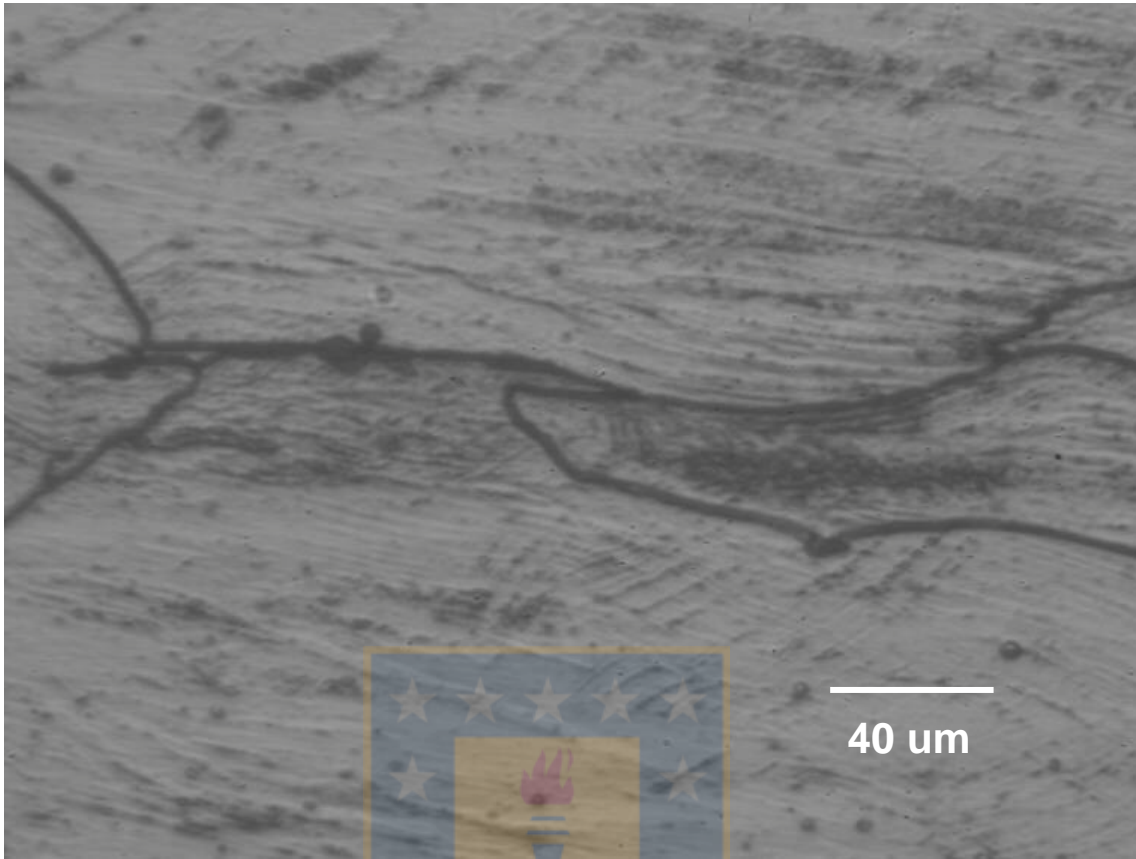


Figura 34: Subgranos en ensayo L60p, a una profundidad de 600 μm (1000x)

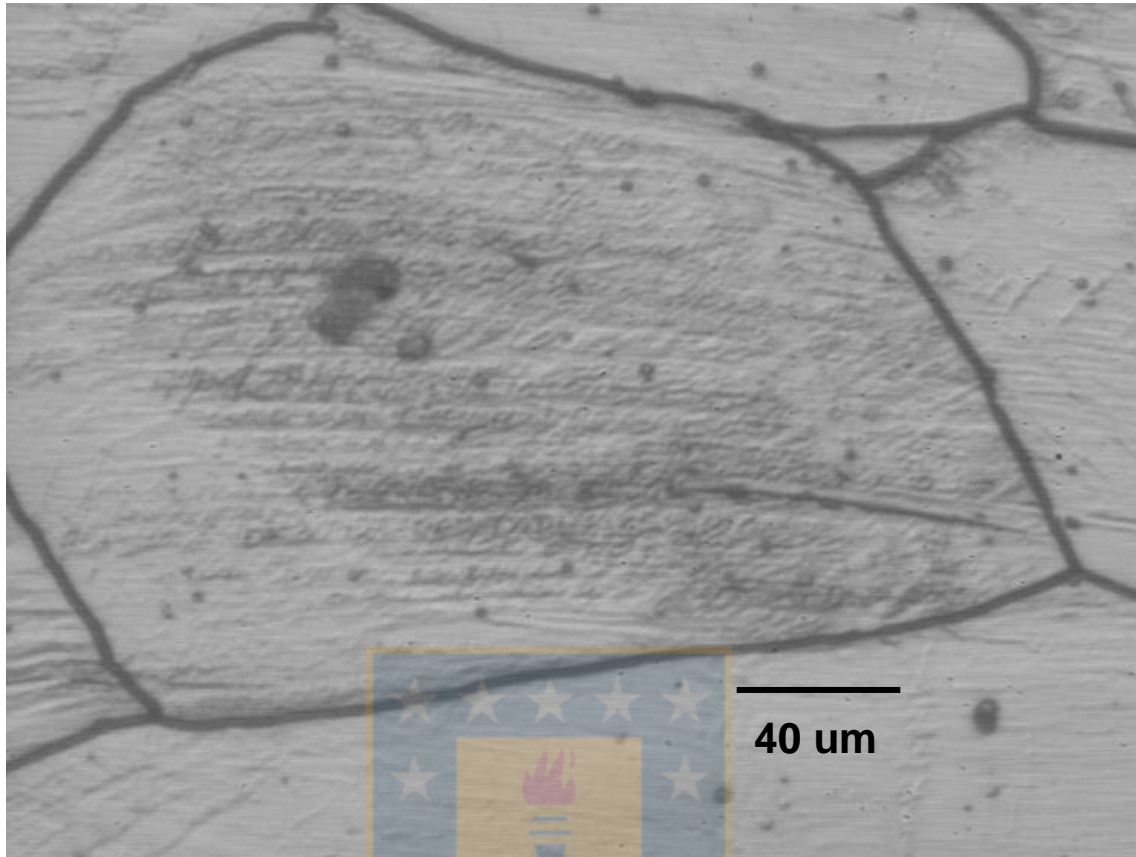


Figura 35: Subgranos en ensayo L30p, a una profundidad de 1 mm (1000x)

Las metalografías evidencian que la mayor concentración de deformaciones (energía) fue más cercana a la superficie en el ensayo L60p, en forma coincidente con la imposición de deformaciones menores y mayor número de pases que los realizados en el ensayo L30p. Lo mismo ocurre al observar la presencia de picado en las muestras, el que se observó principalmente en la zona central para la muestra final del ensayo L30p y disperso, en toda la muestra final del ensayo L60p. En ningún ensayo se observó recristalización superficial.

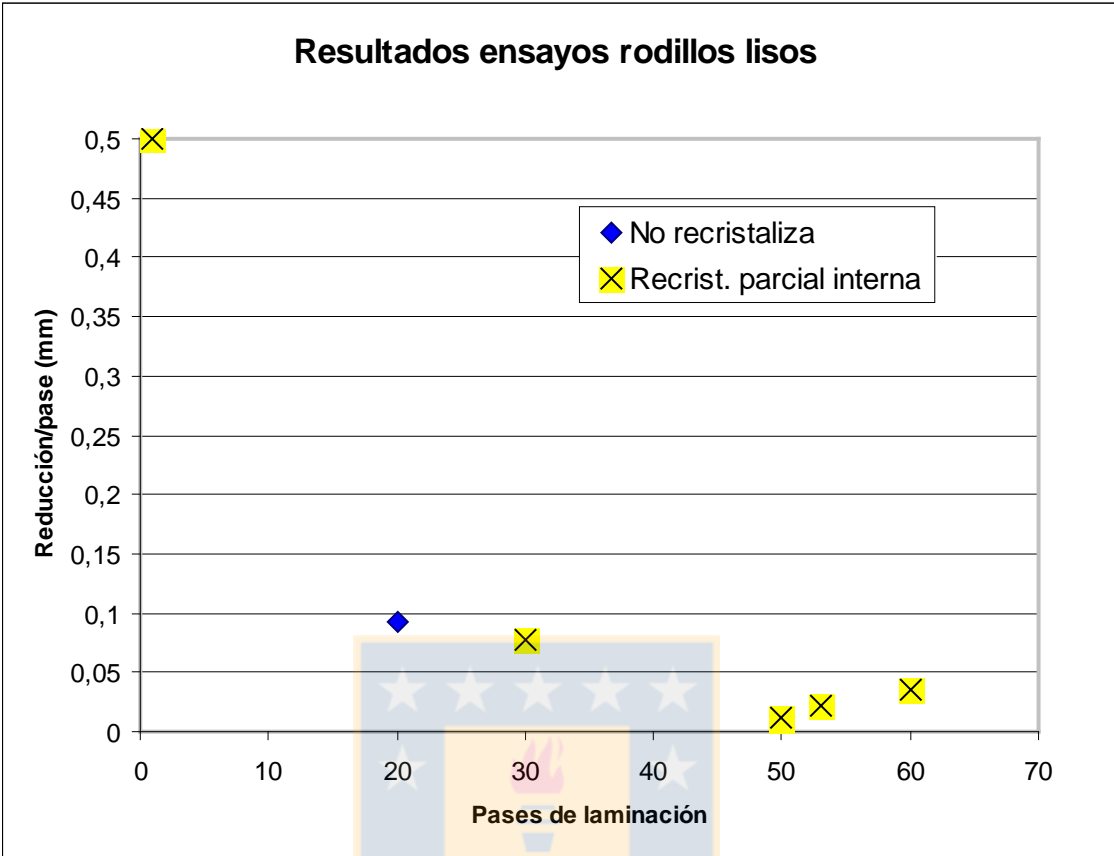


Figura 36: Recristalización en probetas laminadas con rodillos lisos

6.1.5. Ensayos con rodillos rugosos:

En todos estos ensayos se obtuvo la presencia de recristalización parcial, interna y superficial, de acuerdo a lo indicado en la tabla 5 mostrada en 5.1.4. Las metalografías mostradas en la figura 37 dan cuenta de lo indicado; en ellas se puede observar que en la superficie, existen sectores sin formación de nuevos granos y que los granos más pequeños (nuevos) son perfectamente distinguibles con aumento de 200X, lo que por su tamaño, no corresponde al objetivo de esta tesis.

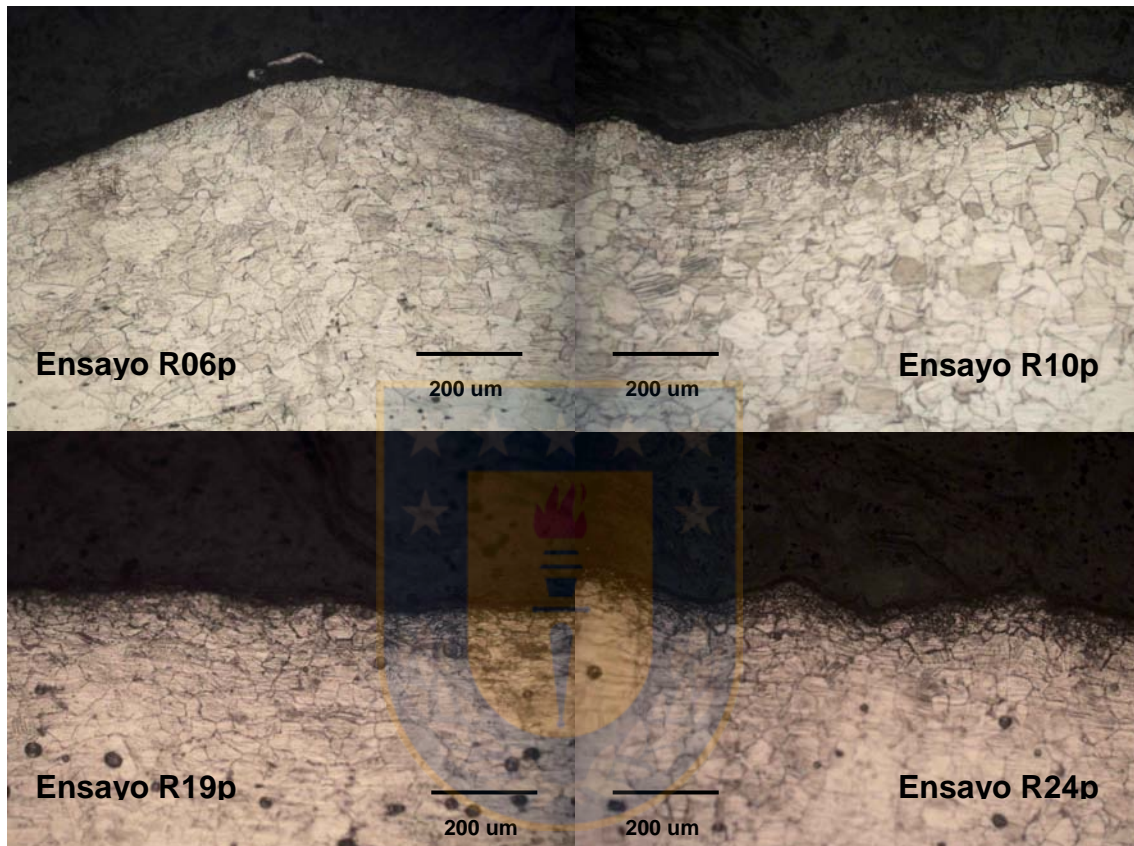


Figura 37: Metalografías de los ensayos R06p al R24p, con aumento de 200X

En detalle, la figura 38 muestra que, desde la superficie, se observa recristalización parcial perimetral (Zona 1) la que concluye hacia el interior, donde se observa una zona de bajas deformaciones (zona 2), seguida de un sector que muestra la formación de la nueva fase mostrada en 6.1.4 (zona 3).

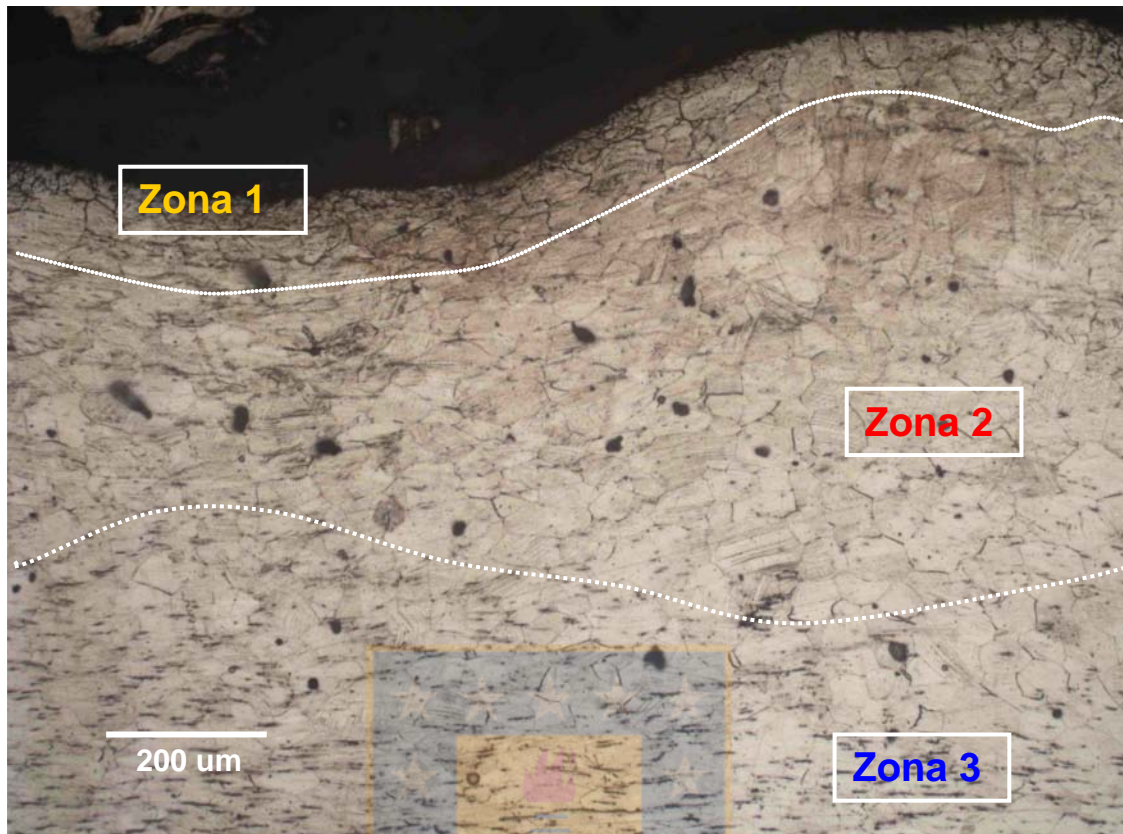


Figura 38: Metalografía de ensayo R06p, con aumento de 200X

Esta última observación indica claramente que la acumulación de energía en el material se verifica en forma discontinua, preferentemente concentrada en la superficie y el interior, existiendo un banda intermedia que no sufre deformación en la cuantía esperada; este fenómeno fue asociado a la presencia de material que se adhiere a los rodillos, en sectores inmediatamente adyacentes a los indentadores. Este fenómeno fue observado en todos los ensayos realizados con rodillos rugosos.

6.1.6. Otros resultados

i) Perfil de microdurezas:

Se tomaron microdurezas de las secciones de las muestras deformadas, previo al tratamiento térmico de recristalización. Estas mediciones orientan acerca de la energía acumulada en la red en los distintos ensayos evaluados, los que corresponden al ensayo referencial (5.1.1), al ensayo R06p y al ensayo R24p, ambos con similar reducción absoluta total, lograda luego de 6 y 24 pases, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 39 adjunta.

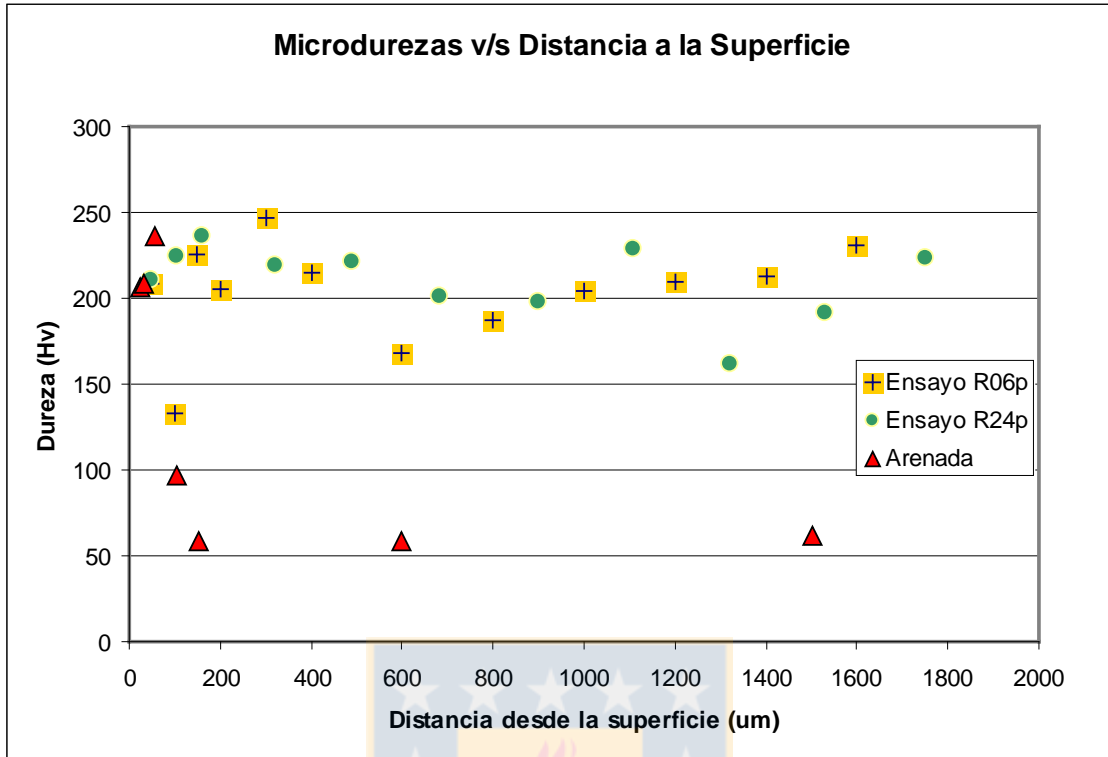


Figura 39: Microdurezas en muestras referencial arenada y laminadas

En ella se puede observar que tanto la muestra referencial arenada como las muestras sometidas a deformación con rodillos maquinados presentan niveles de dureza superficial comparables a menos de 50 μm de la superficie, entre 200 y 250 HV; a mayor profundidad, se observa que la muestra referencial baja bruscamente su dureza a niveles cercanos a 60 HV, fenómeno que no se manifiesta en los ensayos R06p y R24p, verificándose en ellos una dureza relativamente alta, con fluctuaciones, siempre mayor a 160 HV en todo el perfil estudiado. La única excepción corresponde a un punto ubicado a 100 μm de profundidad en la muestra proveniente del ensayo R06p, en la que la dureza medida fue de 133 HV. Dicho punto se explicaría por la presencia de material que no recibe alta deformación al permanecer adherido a los rodillos, generando como resultado la segregación de la energía retenida, de acuerdo a lo mostrado en 6.1.5.- El ensayo R24p posee mas estabilidad en su dureza superficial debido a la mayor cantidad de pases aplicados sobre ella, lo que tiene el efecto de uniformar la condición superficial, de acuerdo a lo explicado en el punto siguiente.

ii) Evolución de la deformación desde perspectiva morfológica superficial

La secuencia de microfotografías adjuntas (figura 40) muestra cómo evoluciona la indentación superficial con los pases de laminación; fueron obtenidas con rodillos recubiertos con papel abrasivo #100, aumento de 100x y luego de un electropulido leve y mordentado.

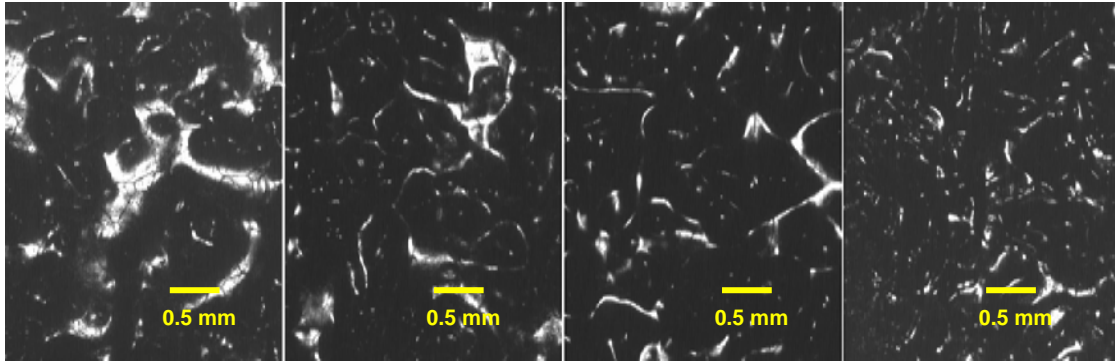


Figura 40: Microfotografías de la topografía superficial en probetas obtenidas con 8, 12, 16 y 20 pases de laminación, en condiciones de impostación.

De la evolución morfológica observada, es claro que para las condiciones estudiadas, luego de 20 pases de laminación, no se había logrado estabilizar la morfología superficial, toda vez que se observa un continuo aumento en la densidad de concavidades y disminución de "mesetas" en la superficie de la muestra. Esta observación sumada a lo encontrado en 6.1.3 y mostrado en la Fig. 30, da cuenta de la imposibilidad de lograr una recristalización superficial continua con menos de 20 pases de laminación. Al extrapolar estos resultados a la condición de experimentación con rodillos rugosos, se hizo evidente la necesidad de definir condiciones de experimentación que consideraran la ejecución de más de 20 pases de laminación.



6.2. Ensayos con PE

6.2.1. Ensayos Preliminares:

Se verificó que al aumentar el potencial, la celda pasa por 4 etapas principales: una primera etapa en que se verifica principalmente la reacción de electrólisis de agua, seguida de una segunda etapa en que el electrolito comienza a ebullición en contacto con el electrodo objetivo; una tercera etapa en que se forma plasma electrolítico a la forma de descargas puntuales y una cuarta etapa en que se generalizan las descargas, observándose arco eléctrico masivo. Las fotografías 2 a 5 muestran la secuencia descrita sobre la segunda celda de experimentación.



Fotografía 2: Celda en régimen de electrólisis de agua, etapa 1



Fotografía 3: Celda en régimen propio de etapa 2, que considera electrólisis de agua y formación de vapor por efecto Joule en el electrodo objetivo (cobre)



Fotografía 4: Celda en etapa 3, bajo régimen de plasma electrolítico; se observa el electrodo objetivo recubierto de gas y las descargas puntuales de plasma



Fotografía 5: Celda en etapa 4, bajo régimen de arco eléctrico; se observa una descarga eléctrica masiva que termina por fundir y destruir el electrodo objetivo

Estos ensayos permitieron definir la superficie de trabajo y posterior dimensionamiento de la celda. También se verificó la existencia de microexplosiones al ubicar los electrodos a distancias menores de 2 cm, lo que derivó en definir una nueva celda con distancia entre electrodos constante, de 3 cm. Respecto de la temperatura, se encontró que ella aumentaba desde temperatura ambiente a 95 °C en 10 minutos, para luego mantenerse en condiciones cercanas a ebullición; además se observó que el establecimiento del régimen de PE se facilitaba con la temperatura, por lo que se asumió esa temperatura (95°C) como la de realización de ensayos posteriores.

6.2.2. Ensayos de reconocimiento de la técnica de PE:

Conductividad del electrolito: La Figura 41 muestra los resultados obtenidos para las distintas condiciones de conductividad ensayadas; se observa un significativo cambio en la respuesta de la celda obteniéndose picos de corriente cada vez mas altos y a menor voltaje mientras mayor es la conductividad, lo que se relaciona con una creciente concentración de energía en el electrodo de trabajo; análogamente, los voltajes de establecimiento de plasma disminuyeron de acuerdo a lo mostrado en la Figura 42, lo que confirma la relevancia de este parámetro para el establecimiento del PE. Cabe destacar que la impedancia generada en la celda por el paso de corriente a través del electrolito (transporte iónico), está determinada por la medición de conductividad y la distancia entre los electrodos [10], parámetro último, constante en nuestras experiencias.

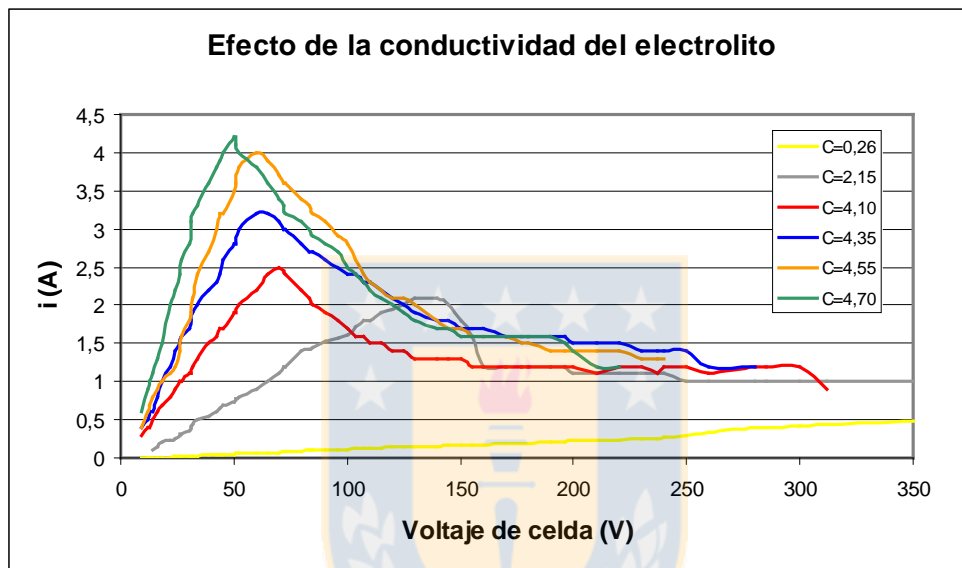


Figura 41: Efecto de la conductividad del electrolito en la evolución de la celda

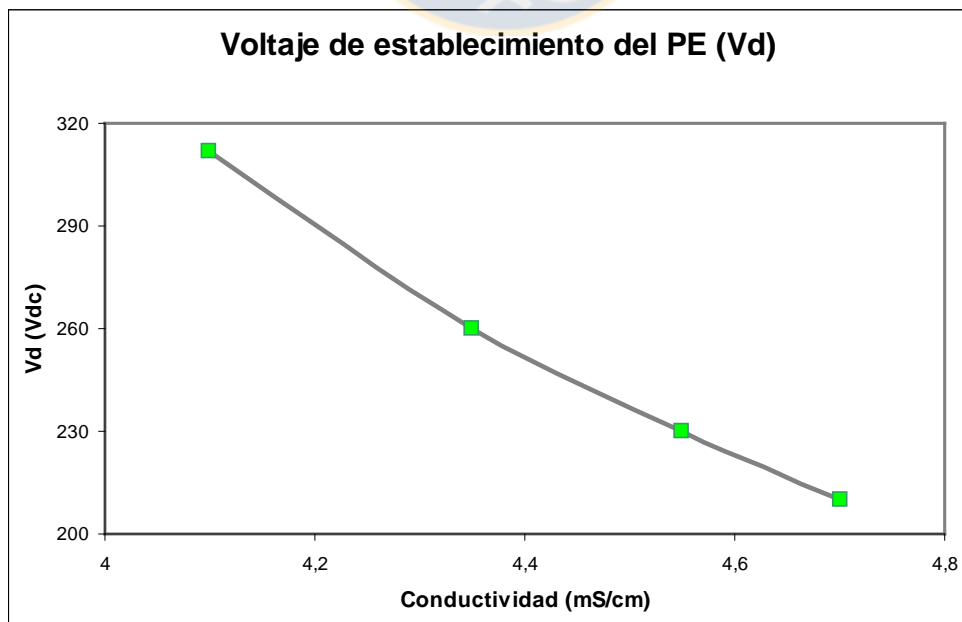


Figura 42: Variación del potencial de establecimiento de PE con la conductividad del electrolito

Razón Area anódica / Area catódica (R=Aa/Ac): La Figura 43 muestra los efectos de este parámetro sobre las curvas de polarización, observándose que:

- A mayor diferencia de superficies, los picos ocurren a mayor corriente y menor voltaje, indicador inequívoco de una mayor concentración de la pérdida de carga en el electrodo objetivo y mayor relajación en la fenomenología de transporte y evolución de hidrógeno en el seno de la solución y cátodo respectivamente; es decir, es una variable que ayuda en el objetivo buscado.
- Una inflexión en el comportamiento de la impedancia de la celda a partir del máximo de las curvas; en efecto, en la zona de impedancia constante (Etapa 1) se observa que las curvas de menor diferencia de superficie se ubican bajo las curvas de mayor diferencia, lo que se invierte para potenciales de celda superiores a los picos de corriente (entre 60 y 120 VDC). Dado que a partir de la inflexión, la impedancia de la celda comienza a gobernarse por la fenomenología del electrodo objetivo, este comportamiento supone que la condición de calentamiento de este electrodo es intensa y se logra de forma más rápida y estable en los ensayos con amplia diferencia de superficies; para condiciones de baja diferencia superficial, el electrodo objetivo demoraría más en llegar a una condición térmica comparable con su par en condición de elevada diferencia de superficies, fenómeno que explicaría la posterior convergencia de todas las curvas, a partir de los 130 VDC.
- Igualación de las curvas a partir de los 130 VDC, fenómeno explicado en punto anterior y que da lugar a potenciales de obtención del régimen de plasma equivalentes, en las condiciones de razón de superficie estudiadas.

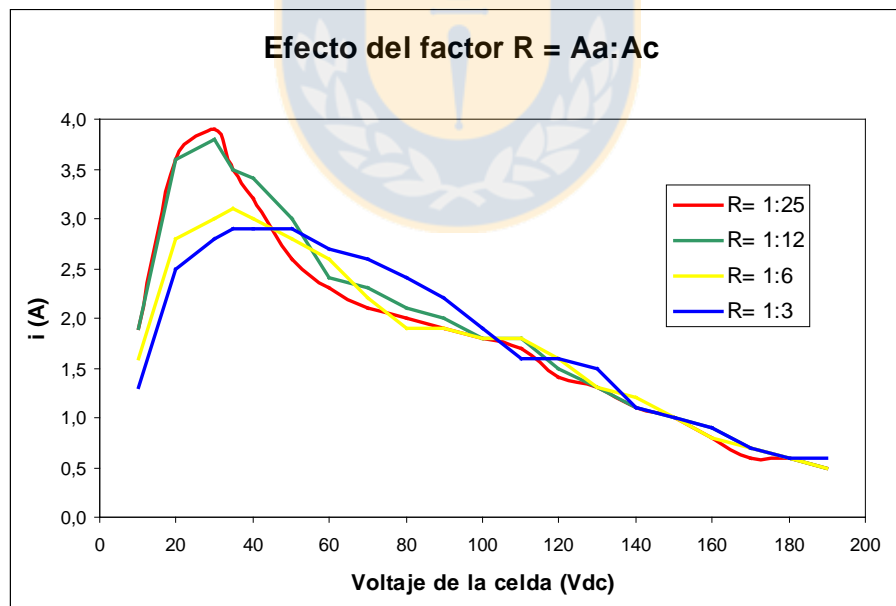


Figura 43: Efecto de la superficie relativa ánodo/cátodo en las curvas de polarización

Al analizar la potencia máxima entregada por el equipo en estos ensayos, encontramos que existe un menor requerimiento en los ensayos con amplia diferencia de superficies, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 6.

Tabla 6: Potencia máxima utilizada en ensayos con distintas superficies relativas entre electrodos

Razón de superficies (Aa/Ac)	Potencia Máxima (W)
1:3	220
1:6	210
1:12	204
1:25	192

6.2.3. Metalografías:

Se prepararon secciones metalográficas de las muestras originales y tratadas por PE, lo que resultó particularmente complejo, debido a la elevada resistencia al ataque presentada por la capa externa de las probetas sometidas a PE. La Figura 44 muestra la sección de la probeta en su estado inicial y luego de ser sometida a PE, con magnificación de 500X. En la muestra sometida a PE se puede observar la aparición de rugosidad superficial y una zona perimetral de afinamiento de grano, progresivo, hacia la superficie de la muestra, que posee una profundidad aproximada de 50 μm . En el borde de las muestras, los límites de grano tienden a desaparecer, observándose una capa de espesor variable, en la que no se observan granos.

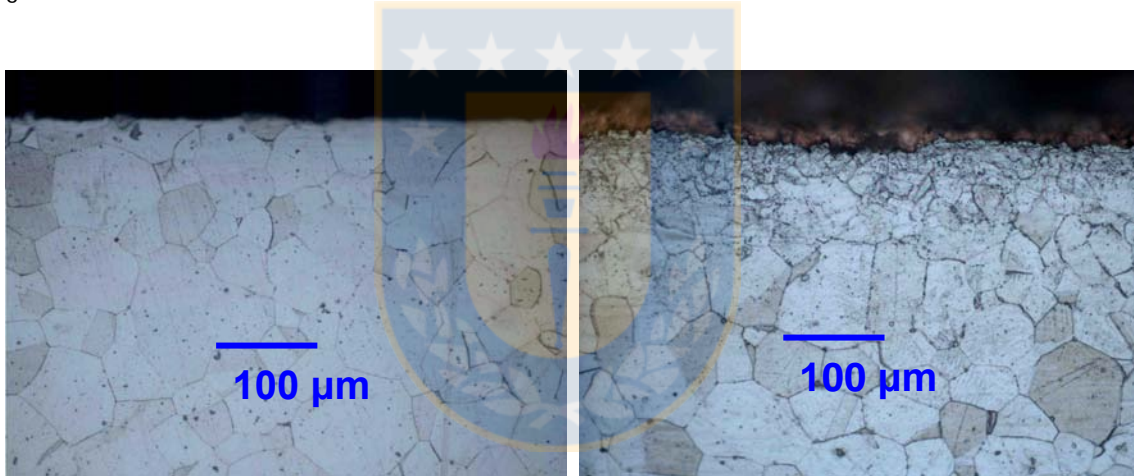


Figura 44: Metalografía de la sección superficial de la muestra sin tratamiento (izquierda) y tratada con PE (derecha). Ambas con aumento de 500X.

Al hacer un acercamiento de la capa externa a un aumento de 1000X (figura 45), se observa que efectivamente los límites de grano originalmente presentes en la muestra tienden a desaparecer en el borde de la muestra, en acuerdo con reportes anteriores [5,25], respecto de la mayor resistencia a la corrosión que presentan los metales nanoestructurados, condición que inhibiría el ataque químico propio de la etapa de revelado de la estructura en un análisis metalográfico.

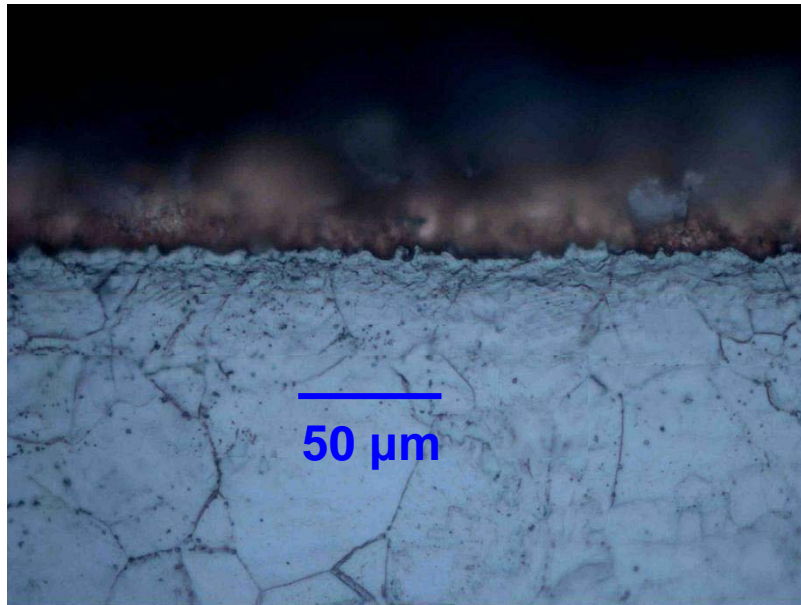


Figura 45: Sección de muestra sometida a PE con magnificación de 1000X

6.2.4. Análisis por DRX rasante:

Estos análisis fueron realizados en el laboratorio de DRX de la Universidad de Trento, Italia. Las condiciones de obtención fueron las siguientes:

- Radiación incidente rasante, K del Cu
- Pasos de 0.05° , 30 segundos de duración
- 30000 lecturas por paso
- Amplitud de barrido entre 25° y 153°

Los patrones obtenidos para las muestras normalizadas con y sin aplicación de PE se muestran en la figura 46. En un análisis preliminar, se observa ensanchamiento de los picos de difracción en todo el rango angular medido, particularmente en los picos de ángulo elevado, situación que refrenda el afinamiento de grano existente en la muestra sometida a PE. El análisis en profundidad de ellos se realizó con ayuda del software PM2K, obteniéndose como resultado la existencia de dos fases superficiales: una cúbica de caras centradas (FCC) compuesta por granos de 24 nm y una fase cúbica de cuerpo centrado (BCC), compuesta por granos de 14 nm,

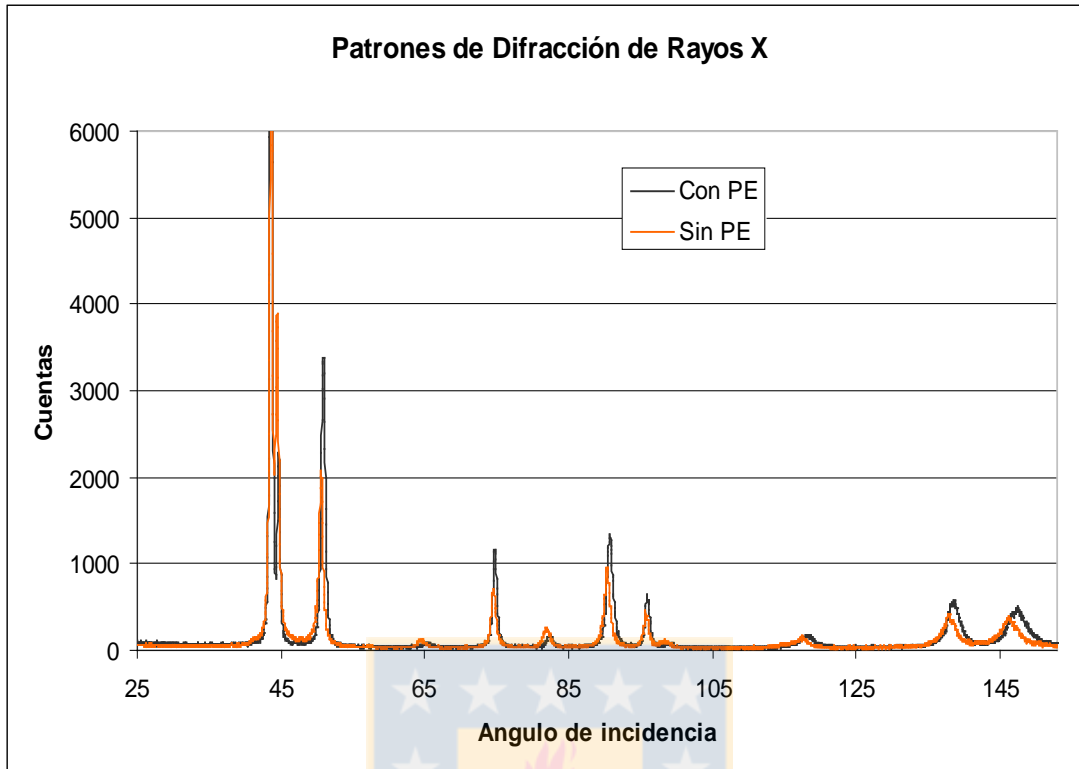


Figura 46: Perfiles de DRX rasante obtenidos para muestras sin y con plasma

Por otro lado, el corrimiento de los picos existentes en ángulos entre 70° y 90° indica la aparición de tensiones residuales, fenómeno refrendado en observaciones realizadas por TEM, en el material ubicado hacia el interior de la muestra, luego de la banda externa nanoestructurada.

La existencia de dos fases superficiales (ferrita y austenita) puede explicarse por la formación de la capa de óxido superficial verificada durante el normalizado de las muestras, condición que explicaría el agotamiento de aleantes superficiales, dando lugar a un reordenamiento parcial a una estructura BCC. Este fenómeno de agotamiento en aleantes fue posteriormente verificado por evaluaciones de composición superficial realizadas mediante la técnica de EDS en el SEM de la Universidad de Concepción en una muestra tratada por PE.

6.2.5. Análisis por STEM:

En los laboratorios del Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Saarland, mediante el uso de Focussed Ion Beam (FIB) se extrajo una muestra de la sección superficial de una probeta preparada de acuerdo al procedimiento expuesto en 5.2.3. Dicha muestra fue observada por STEM, encontrándose la presencia de granos de tamaño micro y nanométrico, de acuerdo a lo mostrado en la figura 47

En ella se pueden observar granos alargados en el borde de la muestra, de 100 nm de sección por 250 a 400 nm de largo, seguidos de un lecho de mas de 500 nm de espesor compuesto por nanogranos de tamaño menor a 150 nm

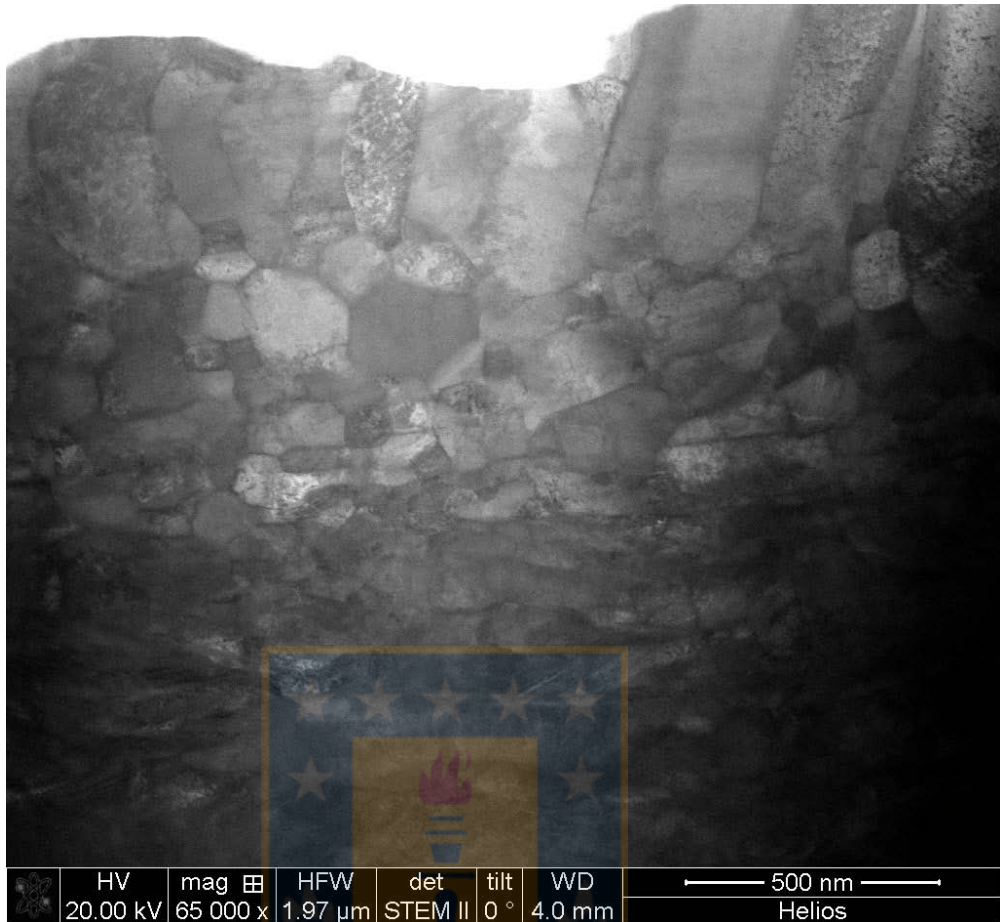


Figura 47: Fotografía STEM de granos en la zona perimetral de la muestra sometida a PE

La presencia de granos alargados en el exterior de la muestra, se explica por la dirección del flujo térmico de enfriamiento, que es desde la muestra hacia el exterior, la zona de contacto con el electrolito.

6.2.6. Morfología y ensayos mecánicos

i) Morfología superficial:

La figura 48 muestra la morfología superficial lograda en una probeta sometida a plasma electrolítico por 10 segundos. En ella se pueden observar que el tratamiento resulta en la formación de cráteres y nódulos de tamaño entre 2 y 5 μm, provenientes de las zonas fundidas y enfriadas bruscamente. Se observa también la inexistencia de zonas sin tratamiento, es decir, la uniformidad del resultado.

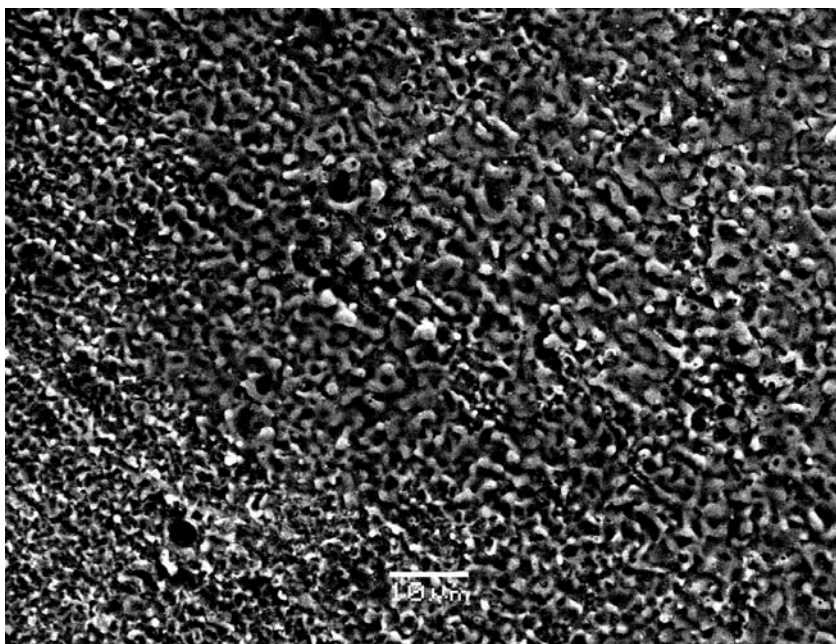


Figura 48: Morfología superficial en muestra sometida a PE por 10 segundos

ii) Ensayos de tracción hasta ruptura

Los valores de carga máxima que soportaron las probetas sometidas a PE mostraron un aumento de 8.8 y 9.8 % respecto de la muestra original, para velocidades del ensayo de 1 y 0.1 mm/min respectivamente, de acuerdo a la tabla 7 adjunta:

Tabla 7: Resultados de ensayos de tracción

Ensayo	Condición	Velocidad	Carga máxima (kg)	Resistencia tracción
1	Comercial	1 mm/min	39,15	199,39
2			40,67	207,13
3			38,50	196,08
Resistencia a la tracción promedio (kg/mm ²)				200,87
4	PE 10 segundos	1 mm/min	41,75	212,63
5			43,73	222,72
6			43,25	220,27
Resistencia a la tracción promedio (kg/mm ²)				218,54
7	Comercial	0,1 mm/min	38,70	197,10
8			38,25	194,81
9			38,40	195,57
Resistencia a la tracción promedio(kg/mm ²)				195,82
10	PE 10 segundos	0,1 mm/min	43,01	219,05
11			42,12	214,52
12			41,70	212,38

Sin embargo, si se compara la resistencia a la tracción de la capa con plasma con su equivalente sin tratamiento, los resultados de la primera son notablemente superiores, tal como se muestra en el análisis presentado a continuación.

En efecto, si se considera que existen sólo dos zonas en las probetas tratadas, la superficial y el bulk, siendo este último un material que mantiene sus características originales, entonces la expresión para la fuerza máxima queda como sigue:

$$F_r = \sigma_{\text{bulk}} * A_{\text{bulk}} + \sigma_{\text{sup}} * A_{\text{sup}}$$

Con:

F_r : la fuerza máxima registrada en el ensayo de tracción (kg)

σ_{bulk} : Resistencia a la tracción registrado en las probetas sin tratamiento (kg/mm²)

σ_{sup} : Resistencia a la tracción de la zona superficial afectada por el tratamiento por plasma (kg/mm²)

A_{bulk} : El área de la sección que no presenta formación de plasma (mm²)

A_{sup} : El área de la sección superficial afectada por el tratamiento por plasma (mm²)

Los resultados obtenidos, considerando espesores de capa tratada entre 12.5 y 20 μm , se muestran en la Tabla 8; en ella se puede apreciar que la zona tratada aumenta su resistencia a la tracción en al menos un 57% respecto del material original. Cabe destacar que no se consideró en los cálculos la zona adyacente a la capa plasmada afectada térmicamente por el tratamiento de PE, es decir, la comprendida entre los 20 y 50 μm , lo que permite suponer que los valores presentados son por defecto.

Tabla 8: Valores del esfuerzo de ruptura en capa externa, calculados para distintos espesores de la misma.

Espesor (μm)	σ_{bulk} (kg/mm ²)	σ_{pe} (kg/mm ²)	Incremento de σ %
12,5	200,9	382,1	90,2
15,0	200,9	352,7	75,6
17,5	200,9	331,7	65,1
20,0	200,9	315,9	57,3
12,5	195,8	395,7	102,1
15,0	195,8	363,3	85,5
17,5	195,8	340,1	73,7
20,0	195,8	322,7	64,8

Posteriormente se identificó la zona afectada por el tratamiento de PE a través del análisis morfológico de las copas de ruptura

iii) Cambios morfológicos y copas de fractura

Luego del ensayo de tracción, la superficie de las muestras sin tratamiento tiene la característica mostrada en la Figura 49; la fotografía fue tomada en la zona inmediata a la fractura; en ella se observan estrías asociadas a deformaciones sobre planos compactos.

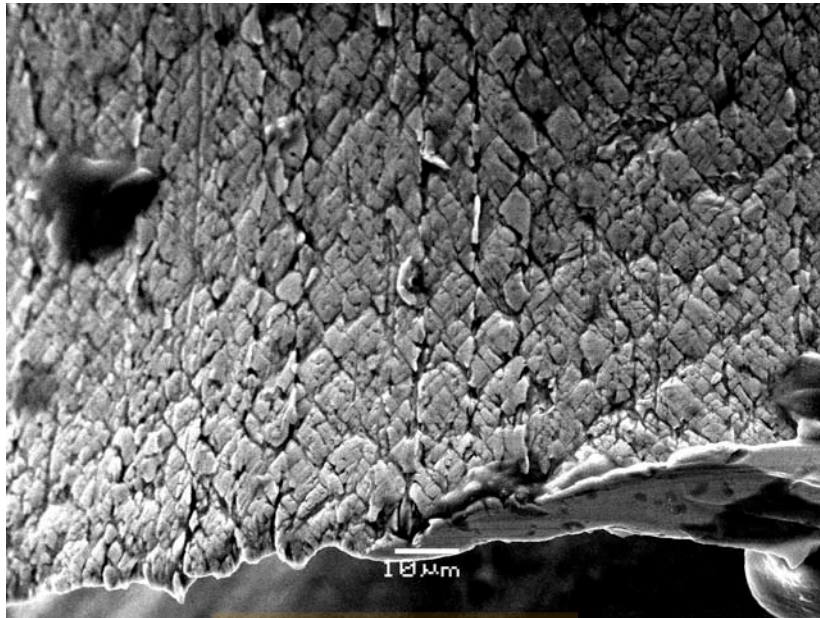


Figura 49: Superficie de las muestras no tratadas con PE en las inmediaciones de la ruptura.

En el caso de las muestras tratadas con PE, la superficie presenta los nódulos y cráteres mostrados en la Figura 48, alineados en el sentido de la tracción, pero sin fracturas ni separaciones, que corresponden a los defectos típicos de iniciación de la ruptura. Se debe notar que la magnificación de la Figura 50 es superior al doble de la Figura 49.

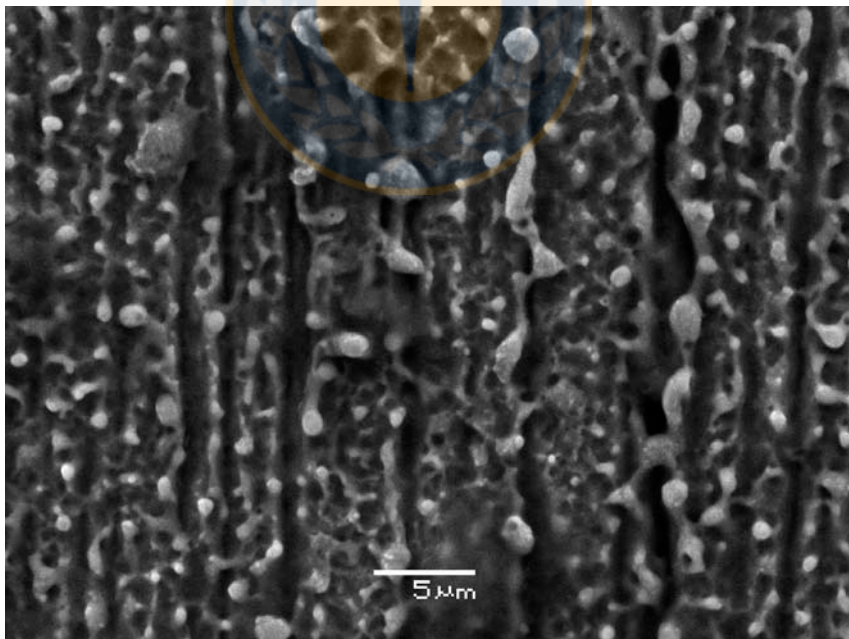


Figura 50: Superficie de las muestras tratadas con PE en las inmediaciones de la ruptura.

Respecto de las copas de ruptura, la Figura 51 muestra la morfología obtenida para las probetas sin tratamiento por PE; en ella se observa una ruptura dúctil, asociada a la formación de un profundo plano de desprendimiento a 40-45° respecto de la dirección de la tracción. Por otro lado, las Figuras 52 y 53

muestran las copas de ruptura formadas en las muestras sometidas a PE, en las que se observa un desprendimiento diagonal sólo en un anillo perimetral de ancho aproximado entre 12 y 20 μm , formando un plano de ruptura perpendicular respecto de la dirección de tracción, en general asociado a una fractura más bien de tipo frágil. A ese respecto, la reducción de área a la fractura de la probeta original es claramente mayor que la correspondiente a la probeta con plasma, lo que corrobora los tipos de planos de fractura observados. En particular, la Figura 53 permite cuantificar el ancho de la sección en la que existen granos muy finos, formados por el PE, de comportamiento perfectamente diferenciado respecto del bulk

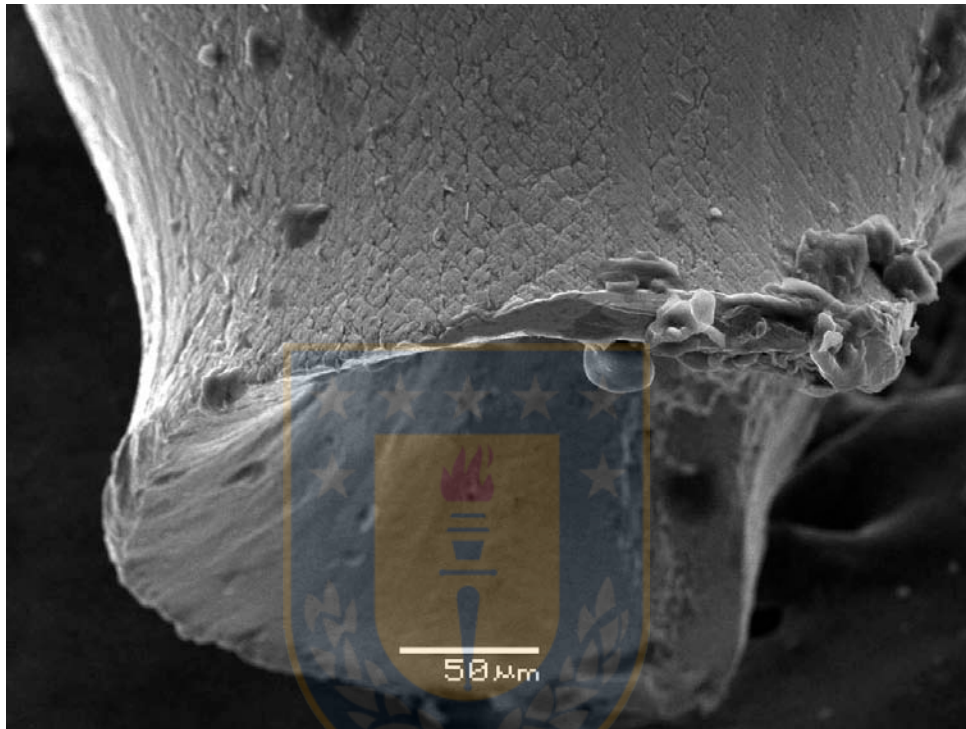


Figura 51: Copa de ruptura en probeta comercial, sin tratamiento superficial

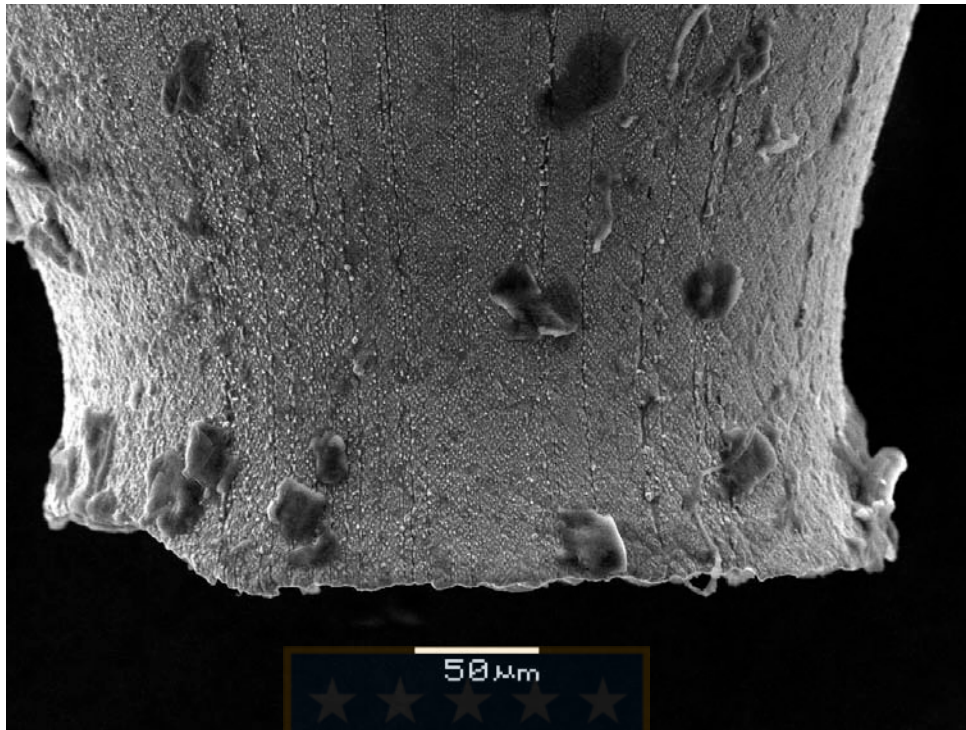


Figura 52: Copa de ruptura en probeta con tratamiento superficial por PE

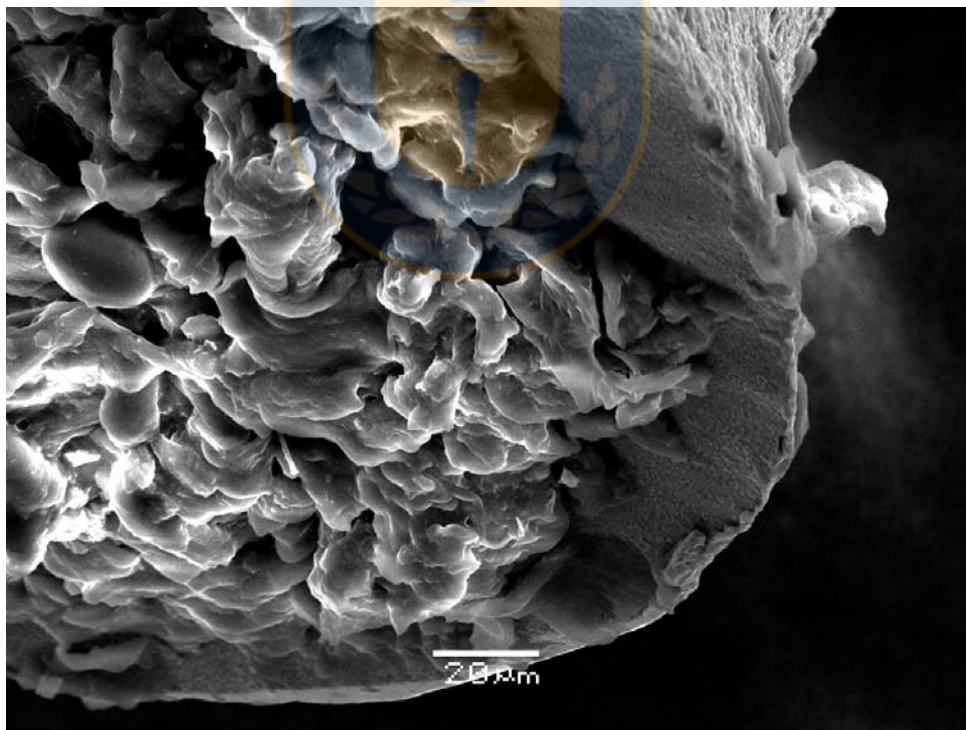


Figura 53: Detalle de sección en zona de ruptura de muestra tratada con PE

La figura 53 también permite observar que no existen fallas de adherencia entre el volumen central y la zona perimetral, lo que fue confirmado al observar el anillo perimetral mediante SEM a magnificaciones mayores.

iv) Microdurezas

Se hicieron mediciones de microdureza en la sección de probetas comerciales y tratadas con PE. Para ello se utilizó un equipo Struers Duramin, con aplicación de 980 mN por 5 segundos. El resultado muestra que en las muestras tratadas con PE se produjo un ablandamiento del material para distancias en el rango de 20 a 50 μm de la superficie, concordante con lo obtenido a partir de las metalografías que correspondería a la zona normalizada por efecto de los pulsos térmicos (Figura 54). No se pudieron hacer mediciones a distancias menores, debido al tamaño de las indentaciones del microdurómetro; tampoco se pudieron realizar mediciones directamente en superficie, debido a la rugosidad que resulta de la aplicación de PE.

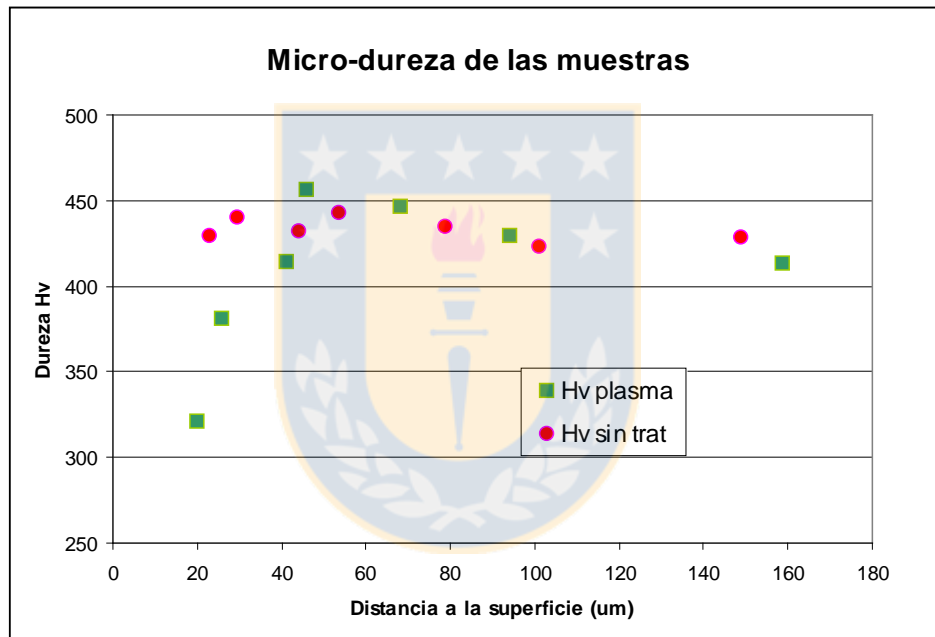


Figura 54: Microdureza de la sección de probetas comerciales y tratadas con PE.

v) Conclusiones:

La aplicación de PE durante 10 segundos permite formar una capa superficial de espesor del orden de 15 μm , que otorga mejores características de resistencia mecánica a las probetas. La capa formada presenta excelentes propiedades de adherencia y estabilidad estructural, toda vez que no se observan fracturas ni desprendimientos en las zonas inmediatas a las copas de fractura. La capa superficial posee una resistencia a la tracción superior en al menos un 57 % respecto de la condición original, lo que permite visualizar interesantes aplicaciones del PE como mecanismo de incremento de propiedades mecánicas superficiales.

6.2.7 Variables de control operacional

i) Análisis del sonido ambiental emitido por la celda:

De acuerdo a lo descrito en 5.2.5, en estos ensayos se ajustó el voltaje progresivamente, desde cero hasta llegar a formar PE y luego, se disminuyó progresivamente, hasta llegar a cero. Se observó que a partir de la inflexión de la curva de polarización, la celda emite sonido de bajas frecuencias, el que cambia al establecerse el plasma. Las gráficas de intensidad sonora y frecuencia capturadas del ensayo se muestran en la figura N°55.

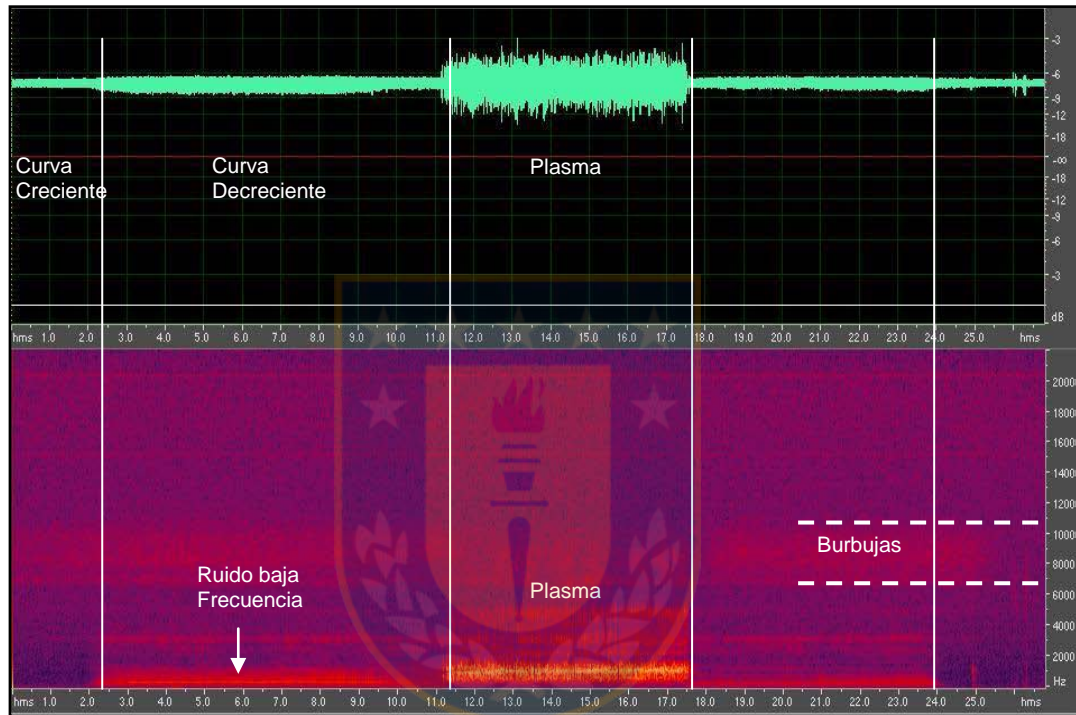


Figura 55: Gráficas de intensidad sonora y frecuencias asociadas al ensayo base.

En ella se observa que al aumentar el voltaje (y el tiempo), primero aparece sonido de bajas frecuencias, menores a 1000 Hz e intensidad moderada a baja; luego, al llegar a la zona central, se establece el plasma asociado a un sonido intenso, con frecuencias ubicadas en el rango de 800 a 5000 Hz aproximadamente. La banda ubicada entre los 7000 y 10000 Hz corresponde al sonido asociado a la explosión de las microburbujas. Al seleccionar la banda de sonido existente entre 900 y 1100 Hz, se obtiene la respuesta mostrada en la figura 56, que evidencia que ese rango de frecuencias es exclusivo de la presencia de PE. Otro dato importante corresponde a la resonancia, fenómeno observado para frecuencias bajas y múltiplos de 100 Hz, el que se atribuye a la presencia de pequeñas fluctuaciones del voltaje aplicado, proveniente de la fuente de poder. La figura 57 muestra este fenómeno, el que se hace evidente en las etapas adyacentes al PE, la llamada etapa 2.

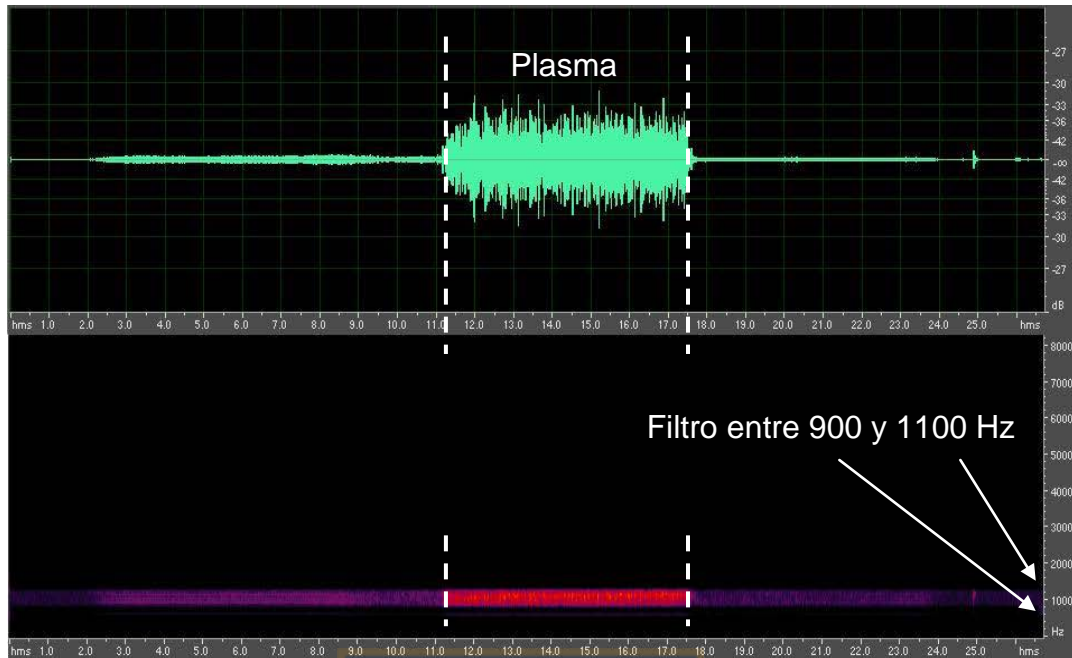


Figura 56: Gráfica de intensidad sonora en frecuencia propia del régimen de plasma.

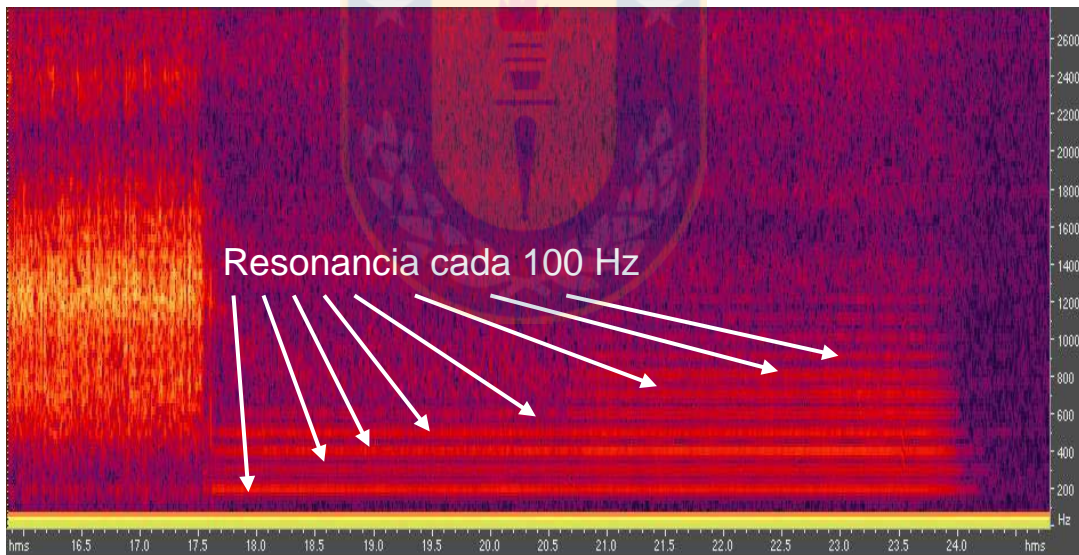


Figura 57: Gráfica de frecuencias asociadas a resonancia previa y post plasma.

ii) Captura de sonido mediante dispositivo piezo-eléctrico:

La señal basal del multímetro y la emitida por el piezoeléctrico al ser conectado se muestran en la figura 58. En ella se observa que existe una señal basal emitida por el piezo eléctrico, que posee una fluctuación menor a 30 mV y frecuencia variable.

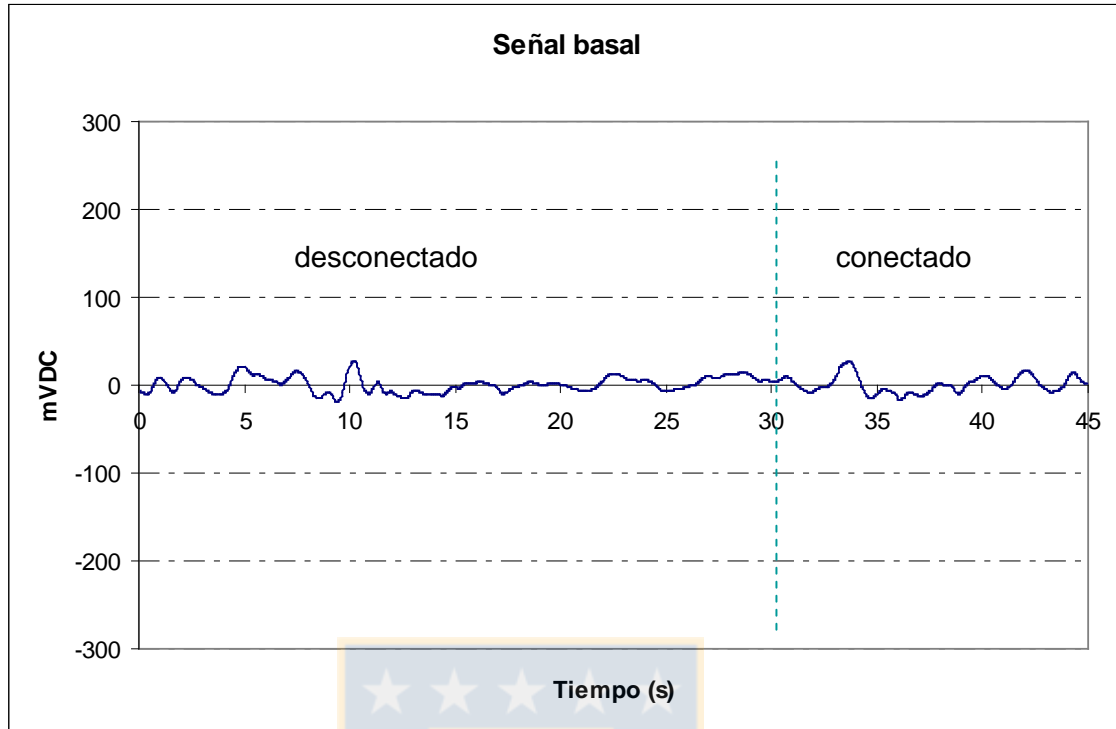


Figura 58: Señal basal del multitestador y emitida por el piezoeléctrico, sin operar la celda.

Al comenzar a aumentar el voltaje de la celda (Etapa 1, S1), la señal emitida por el piezoeléctrico no sufrió variaciones, lo que permite concluir que este dispositivo no es sensible a la fenomenología asociada a la descomposición del agua. Luego, al continuar el aumento del voltaje y comenzar la ebullición (Etapa 2, S2), si se observa un cambio en la intensidad de la señal, la que aumenta significativamente a una amplitud con picos entre 50 y 90 mV; tanto el cambio en la señal al pasar de S1 a S2, así como la señal propia de S2 pueden observarse en las gráficas de la Figura 59.

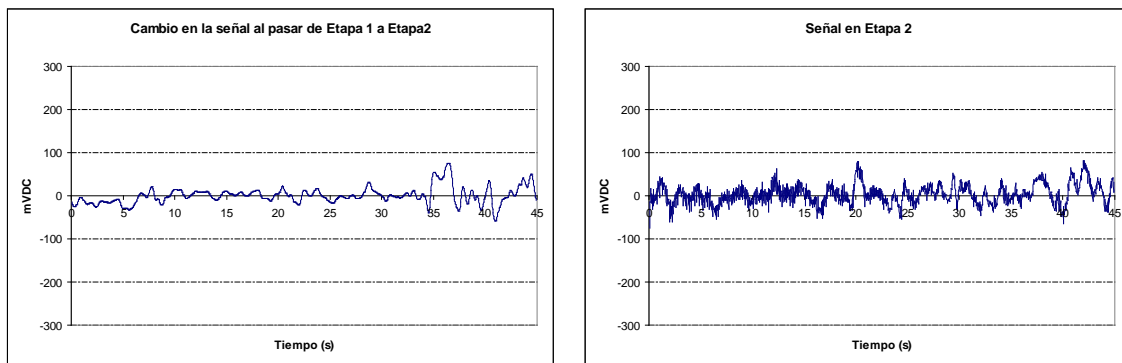


Figura 59: Señales emitidas durante el cambio S1 a S2 y propias de S2.

Al continuar aumentando el voltaje, la celda comienza a generar plasma (Etapa 3, S3), aumentando la amplitud de la señal a picos entre 100 y 250 mV (transición de S2 a S3); en la Figura 60 se observan las gráficas obtenidas al llegar al estado de plasma

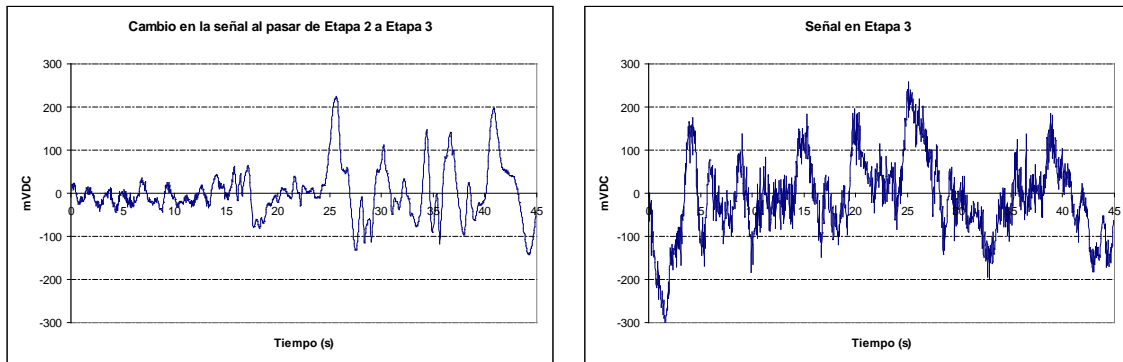
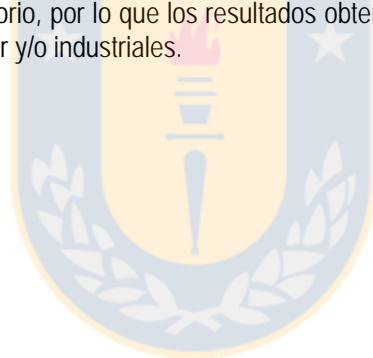


Figura 60: Señales emitidas durante el cambio de S2 a S3 y propias de S3.

iii) Conclusiones:

Tanto el sonido exterior como las ondas de choque internas emitidas por el electrodo de trabajo corresponden a variables que en la escala estudiada, indicaron la fenomenología existente en la superficie del electrodo de trabajo. En particular, la intensidad de las señales capturadas, por sí misma, permitiría un eventual control del proceso. Es útil acotar que estas variables fueron estudiadas en forma preliminar y en instalaciones a escala de laboratorio, por lo que los resultados obtenidos no necesariamente se replicarán en instalaciones de tamaño mayor y/o industriales.



7. MODELACIÓN DEL PROCESO DE PLASMA ELECTROLÍTICO

Se realizó una modelación basada en la fenomenología de la respuesta eléctrica de la celda y en principios electroquímicos, orientada a entender y corroborar las teorías asociadas a la fenomenología fisicoquímica presente en la celda de trabajo, en particular en el electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrolito. Para esto se utilizó la base de datos resultante de los ensayos descritos en 5.2.2 y 6.2.2. Como resultado relevante, se definió un factor operacional adimensional, cuyo valor es nulo en la etapa S1 y permite definir si la celda está en la etapa S2 o S3.

7.1. Descripción del proceso:

Al imponer voltaje en forma creciente a una celda de electrólisis, se obtienen curvas de una forma típica, mostrada en la Figura 61 adjunta:

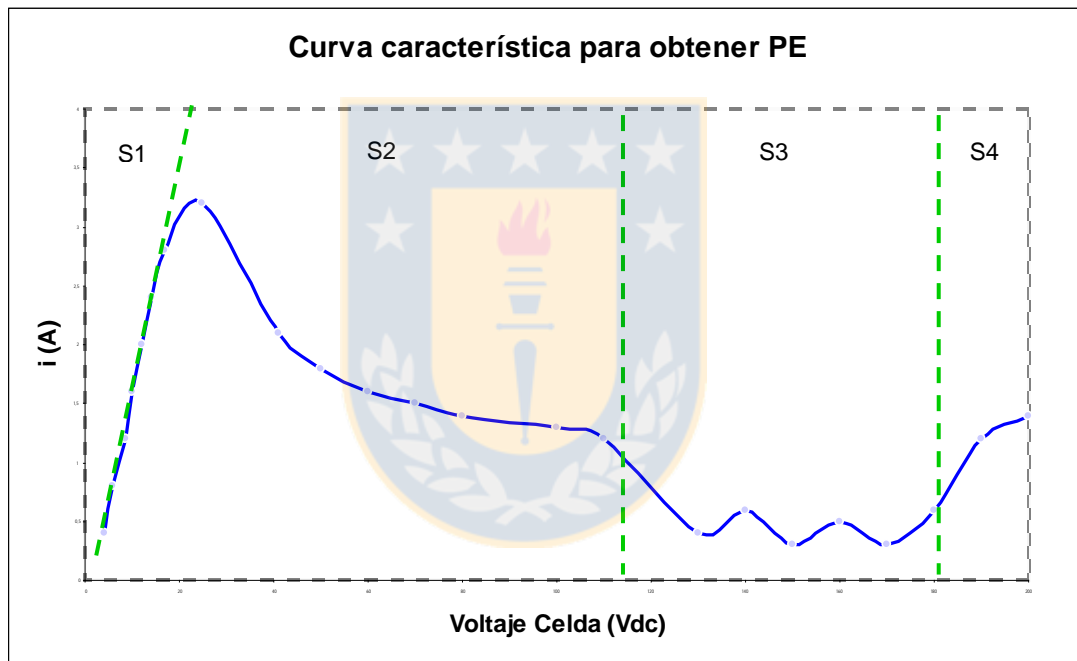


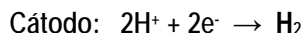
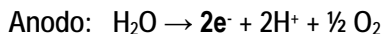
Figura 61: Forma típica de curva i v/s V obtenida para altos voltajes

En ella se puede apreciar que la celda pasa por 4 etapas bien marcadas, a saber:

- Etapa 1: Curva creciente, en que se observa desprendimiento de gas (S1).
- Etapa 2: Curva decreciente, con aumento sostenido de la impedancia de la celda (S2).
- Etapa 3: Plasma, que se establece aumentando aún mas la impedancia del circuito (S3).
- Etapa 4: Arco eléctrico (S4).

A continuación se describe la fenomenología que ocurre en cada una de esas etapas.

S1: En ambos electrodos se desprenden burbujas asociadas a la hidrólisis del agua, según las reacciones parciales de oxidación del agua (ánodo) y reducción del agua o del ion H^+ a hidrógeno gaseoso (cátodo), de acuerdo a:



En esta etapa, la relación voltaje-corriente de la celda es lineal. Se verifica un fuerte calentamiento de la solución, debido a que las reacciones citadas requieren la formación de una nueva fase, lo que dificulta el tránsito electrónico; la superficie del electrodo objetivo (cátodo) se calienta significativamente. Es útil destacar que existe un valor de voltaje a partir del cual la corriente comienza a fluir, el que normalmente corresponde a 3.5 – 5.0 Volts, dependiendo de la naturaleza de los electrodos utilizados y de la conductividad de la celda.

S2: El cátodo se calienta tanto que el electrolito circundante ebulle, perdiéndose contacto y conductividad, por lo que aumenta en forma progresiva la impedancia de la celda; este fenómeno se agudiza mientras aumenta el voltaje aplicado, hasta llegar al rompimiento del dieléctrico y la generación de plasma. El aumento de impedancia implica la pérdida de linealidad en la curva V v/s i y con la generación de vapor comienza un ruido de baja frecuencia. Es necesario hacer notar que la fenomenología en el contraelectrodo y en el electrolito no cambia, es decir, el aumento de impedancia de la celda es resultado del cambio de fenomenología en el cátodo, donde se generan vapor e hidrógeno.

S3: La concentración del campo eléctrico en la capa de vapor alcanza el valor crítico, asociado a la formación de plasma. Este valor es del orden de 10^5 V/m o mayor. En este caso, las burbujas se encienden y se desprenden inmediatamente, debido a que se expanden bruscamente; se genera fluctuación de la señal eléctrica. Al continuar aumentando el voltaje, el plasma se generaliza en la superficie, formándose una capa relativamente estable de hidrógeno, especies activadas y vapor, estableciéndose el arco eléctrico.

S4: Cuando se generaliza la cascada electrónica se establece el arco eléctrico; la impedancia disminuye, aumenta la corriente y cambian en forma significativa las frecuencias de radiación luminosa.

7.2. Etapas de modelación y supuestos

Para modelar el funcionamiento de la celda, primero se individualizó el proceso electroquímico de hidrólisis del agua, el que está presente en toda la experiencia y es único en S1; luego se hizo un análisis de las variables sin considerar la influencia de la descomposición por hidrólisis, del modo descrito a continuación:

7.2.1. Etapa 1º (S1):

En esta etapa se observa un comportamiento lineal entre V e i , con la salvedad de que la corriente se hace distinta de cero a partir de un valor de voltaje definido, de 3.5 volts, que corresponde al voltaje al cual se comienza a generar la descomposición del agua, luego

$$V_{S1} = i \times R_{S1} + V_0, \quad (7.1)$$

Con

$V_0 = 3.5$ Volts

$R_{S1} =$ la impedancia de la celda en S1, función de la conductividad del electrolito y geometría de la celda (ohms)

$i =$ la corriente (Amperes) que pasa por la celda

$V_{S1} =$ el voltaje aplicado a la celda que se utiliza en la descomposición del agua

Es útil destacar que la impedancia R_{S1} de la celda depende también de la temperatura del electrolito, las reacciones que ocurren en los electrodos, la distancia y superficies de ellos; como todos estos parámetros se mantienen constantes en los correspondientes ensayos de laboratorio, se asume que la única variable que determina R_{S1} es la concentración de NaHCO_3 ; se desprecia el efecto de la convección y burbujas presentes en la celda, el que es progresivo al aumentar i .

La etapa S1 termina al comenzar a formarse la capa de vapor, por efecto Joule, luego se relaciona la potencia entregada por el equipo, dada por el factor $V \times i$ con i , resultando una relación de tipo cuadrática de forma invertida, del tipo:

$$\text{Potencia} = V \times i = k_1 \times i^2 + k_2 \times i \quad (7.2)$$

Con $k_1 < 0$

Luego, al graficar i v/s la potencia, se obtiene la condición de i máxima y mediante la ecuación 7.1, su V asociado.

Los valores de R_{S1} , k_1 y k_2 se obtuvieron experimentalmente para cada solución ensayada.

7.2.2. Etapa 2° (S2):

En esta etapa comienza la generación de vapor, que aísla el cátodo, aumentando progresivamente la impedancia total. Como esto ocurre además de la hidrólisis del agua, se hizo necesario estimar la fracción del voltaje aplicado que se ocupa en la generación de vapor. Para ello se consideró un valor de sobrevoltaje V^* , que se define como la diferencia entre el valor del voltaje aplicado a la celda (V) y el voltaje ocupado por la hidrólisis del agua a esa corriente (V_{S1}), es decir:

$$V^* = V - V_{S1} \quad (7.3)$$

Gráficamente, se observa que para valores de V en las etapas S2 y S3, aparece V^* al restar la recta correspondiente a la ecuación 7.1 de la forma indicada en la figura 62:

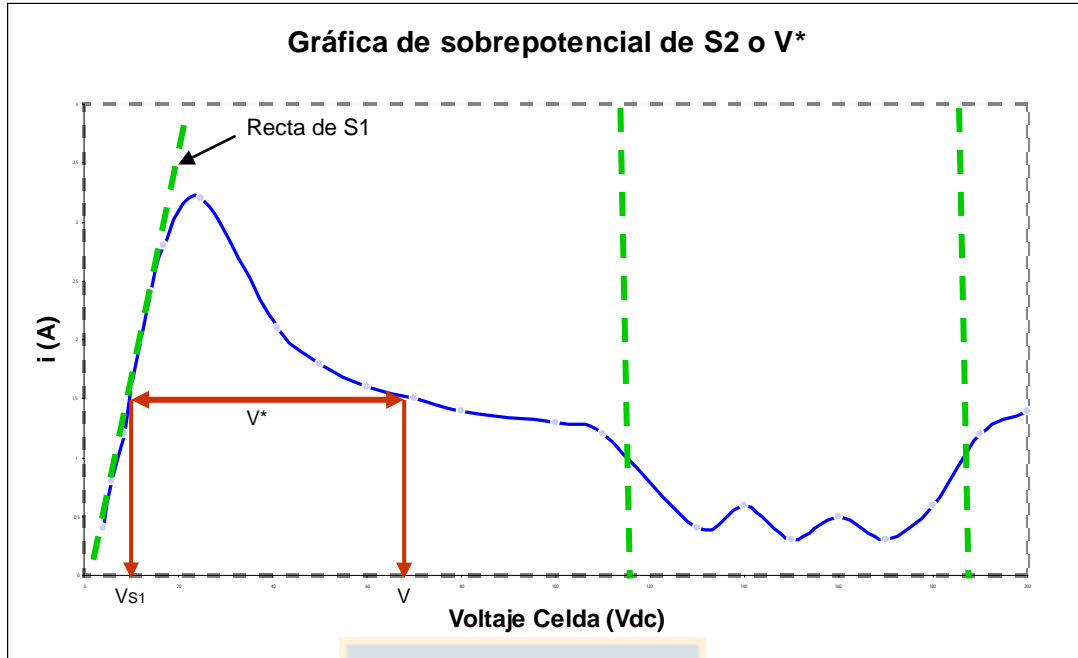


Figura 62: Esquema que indica el concepto de V^*

Con esta definición, V^* representa la pérdida de carga neta existente en la capa de vapor.

Para obtener la impedancia propia de la etapa S2 (R^*), se hace la siguiente estimación: dado que los voltajes de S2 son relativamente altos respecto del factor $V_0 = 3,5$ Volts de la etapa 1°, este valor es obviado, condición que permite definir una impedancia asociada a S1 como la resultante en la relación:

$$V_{S1} = R_{S1} \times i \quad (7.4)$$

Con $R_{S1} \sim$ constante para cada concentración de NaHCO_3 estudiada. A partir de este valor, se define R^* como la impedancia que resulta al hacer la diferencia entre la impedancia total de la celda (R_{celda}) y R_{S1} , de acuerdo a:

$$R^* = R_{\text{celda}} - R_{S1} \quad (7.5)$$

Este valor de R^* en S2 corresponde a la impedancia asociada al crecimiento de la capa de vapor y en S3 corresponde a la suma de las impedancias de la capa de vapor y el fenómeno de PE. Con estas definiciones, resulta inmediato que los valores de V^* y R^* en la etapa 1° son iguales a cero, pues surgen numéricamente a partir de la pérdida de linealidad, característica del término de S1.

Definidos entonces los nuevos parámetros de impedancia (R^*) y sobrepotencial (V^*), se continúa el estudio graficando estas variables (Figura 63), observando que luego de los primeros 50 a 80 VDC, correspondientes al proceso de estabilización de la capa de vapor, existe una relación lineal entre R^* y V^* , creciente del tipo

$$R^* = K \times V^* \quad (7.6)$$

Donde el origen del gráfico R^* v/s V^* (0, 0) es punto obligado para todas las experiencias, pues contiene la etapa S1 ($R^* = 0, V^* = 0$). Es necesario hacer notar que en la Figura 63 se observa que para V^* menores a 80 VDC, los valores de R^* experimentales se presentan bajo los valores previsibles al proyectar un

comportamiento lineal, condición de distorsión en el cálculo que afecta la transición de S1 a S2. En S2, el aumento de R^* con V^* , genera un comportamiento decreciente de i que se explica físicamente, por la progresiva estabilización de la capa de vapor que envuelve al electrodo de trabajo. Este proceso de estabilización de la capa de vapor se completa, haciendo que la baja en i también decline, llegando a ser constante; así las cosas (i constante y V^* aumentando), se concentra V^* en la capa límite, rompiéndose el dieléctrico para dar inicio a la etapa S3.

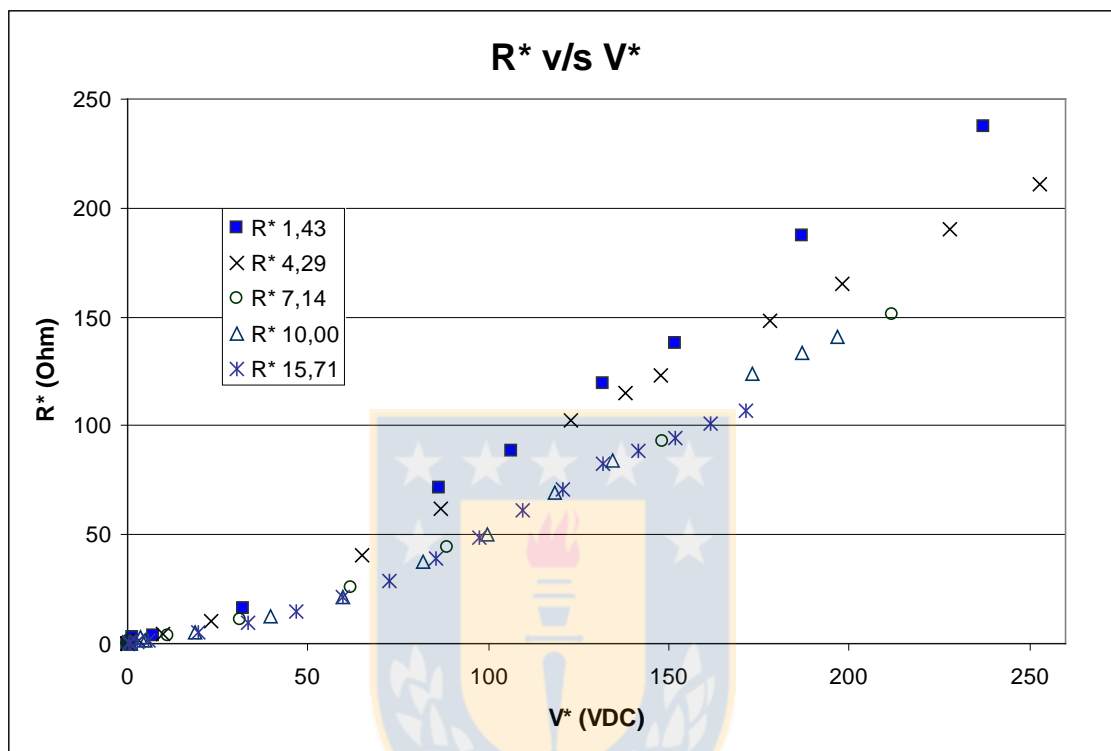


Figura 63: Relación entre R^* y V^* durante S2 y S3 , para las concentraciones de NaHCO_3 indicadas; se incluyen todos los resultados

Los valores del factor K de la ecuación 7.6 se determinan gráficamente, a partir de los datos experimentales mostrados en la Figura 63 y se relacionan con la concentración de NaHCO_3 que se quiere estudiar.

Es interesante notar que dadas las definiciones de V^* y de R^* , es obvio que se cumple que:

$$V^* = R^* \times i \quad (7.7)$$

De donde resulta inmediato que:

$$i = 1/K \quad (7.8)$$

Luego, al establecerse la pendiente de la curva mostrada en la figura 3, el proceso nos entrega el valor de i = cte. , asociado al término de la etapa S2.

7.2.3. Etapa 3° (S3):

Se estudió profusamente el rompimiento del dieléctrico, fenómeno que da lugar al inicio del plasma, sin embargo, ni las condiciones de voltaje de celda V , ni de V^* aplicado fueron coincidentes entre las distintas experiencias, existiendo fuertes variaciones. En términos energéticos, tampoco se encontraron coincidencias, a pesar que consideraciones de modelación con el factor Vxi resultan promisorias para la segunda etapa, no resultaron determinantes para definir el inicio de la 3° etapa. Resulta entonces evidente que consideraciones de tipo eléctrico, de potencia o energéticas no son, por sí solas, determinantes en el inicio del plasma. En esta condición se realizó un análisis desde distintas perspectivas, que es descrito a continuación:

Respecto del campo eléctrico existente entre el electrodo objetivo y el electrodo auxiliar (V), en S1 atraviesa el lecho de electrolito, incluidas las burbujas de O_2 o H_2 que se forman; en S2 se comienza a generar vapor en forma cada vez más abundante, llegándose a encapsular el electrodo objetivo. En esta condición, el campo eléctrico se utiliza fundamentalmente en vencer la creciente impedancia obligada por la capa de vapor (R^*), quedando una parte cada vez más disminuida en el electrolito, la fracción correspondiente a V_{S1} . Cuando se estabiliza la capa de vapor, el voltaje de la celda sigue aumentando (V) en circunstancias que de ese voltaje, el ocupado en la etapa S1 continúa disminuyendo (V_{S1}) y la polarización en la ya estable capa de vapor aumenta (V^*) en una proporción mayor que V .

Al analizar la composición de los gases que se generan en la superficie del electrodo objetivo, se observa que a medida que aumenta V en S2, el que la corriente disminuye hasta hacerse constante implica que el flujo de O_2 o H_2 también disminuye hasta estabilizarse; como contrapartida, que R^* continúe aumentando, implica que el flujo de vapor también se estabiliza, pero de menos a más, es decir, se pasa de una condición de flujo incipiente al inicio de S2 a una condición de flujo mayor y estable al final de S2. Como la capa de vapor se renueva en forma continua, el resultado de la fenomenología descrita es que al final de S2 la capa gaseosa posee una elevada concentración de vapor de agua, respecto de una disminuida cantidad de O_2 o H_2 , lo que es favorable al rompimiento del dieléctrico.

Al final de S2 existe un gran campo eléctrico en la capa de vapor (V^*), un flujo estable y relativamente elevado de vapor (también dado por V^*) y una cantidad menor de gases producto de electrólisis de agua, cuyo volumen depende de i ; es decir, se han desarrollado las condiciones óptimas en términos composicionales y energéticos para que se inicie la cascada electrónica, estableciéndose el PE y las variables que definen esta condición óptima son, al menos, las descritas.

Se destaca que el crecimiento de R^* (que de acuerdo a la ecuación 7.6 es lineal con V^*) tiene relación con el mayor flujo de vapor existente en la superficie del electrodo objetivo, es decir, existe relación directa entre valores de V^* y el contenido de vapor en la capa adyacente al electrodo de trabajo; así mismo, la corriente i tiene directa relación con el flujo de O_2 o H_2 existente en el electrodo de trabajo, por lo que un cociente que involucre estas variables nos indicaría una proporción volumétrica de los gases que fluyen desde el electrodo objetivo. Además, el valor de V^* corresponde al voltaje presente en la capa vapor, por lo que este parámetro corresponde al índice promotor del establecimiento del PE. Dado que i es una variable intensiva, se agrega en el denominador el valor de la impedancia de la celda y transformamos el denominador en V , valor que es independiente del tamaño de la celda y corresponde a una variable operacional habitual. Así la ecuación 7.9 define el número adimensional Ω , el que nos debiera arrojar un valor de tendencia al llegar a la transición de S2 a S3.

$$\Omega = V^* / i \times R \quad (7.9)$$

La figura 64 muestra los resultados obtenidos al graficar la variable Ω con el avance de las experiencias.

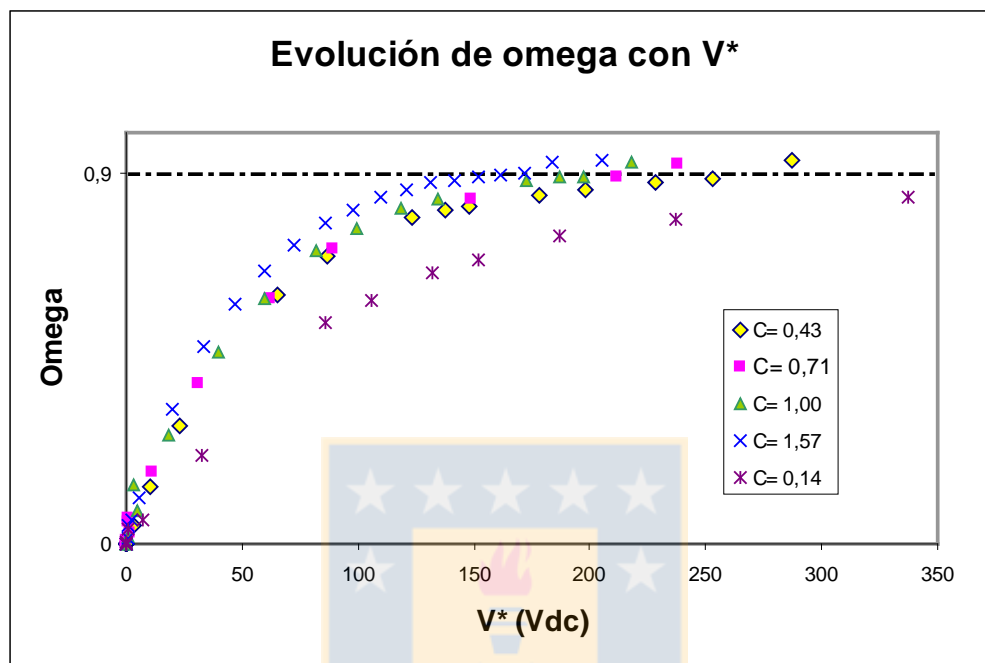


Figura 64: Evolución de Ω con V^* para los ensayos realizados.

En las gráficas se puede observar que efectivamente, se verifica una pequeña inflexión en los ensayos, ubicada en el inicio del régimen de PE. Lo que si llamó la atención es que el inicio del plasma correspondía siempre a un valor exacto de $\Omega=0,90$, valor que fue utilizado en la modelación de la celda.

Esta relación existente entre el voltaje aplicado a la celda V y el sobrevoltaje V^* en la definición del momento asociado al rompimiento del dieléctrico, confirma lo indicado en términos de que no es suficiente un análisis parcial de V^* o V para ello, ni tampoco existiría relación con consideraciones de potencia ($V^* \times i$), sino que todo el proceso que ocurre en la celda está considerado al determinar la condición que da lugar a S3, incluyendo la electrólisis del agua, la cantidad relativa de vapor y la concentración del campo eléctrico través de R, la polarización neta a través de V^* y la condición cinética e indicadora de la estabilización de la etapa S2 a través de i .

7.3. Resultados:

Al comparar los resultados experimentales y modelados se obtienen las gráficas de la Figura 65, que relacionan V con i de la celda para las 4 concentraciones de NaHCO_3 que dieron lugar a plasma electrolítico. En ellas se puede observar que la linealización de S1 corresponde a una metodología adecuada, que muestra error sólo al iniciarse la etapa S2; respecto de esta transición, de S1 a S2, se obtienen valores de i_{max} por exceso y la variación de esta variable (i) muestra un descenso demasiado brusco para todas las concentraciones, lo que está relacionado con la poca convergencia de la ecuación 6 con valores de V^* menores a 80 VDC (Figura 63), situación que da lugar a estimaciones de cambio de impedancia mayores a las verificadas experimentalmente. Sin embargo y a pesar de ello, la situación de la celda al término de S2, en términos de i límite es obtenida en forma certera, con errores menores a 10% en todos los casos.

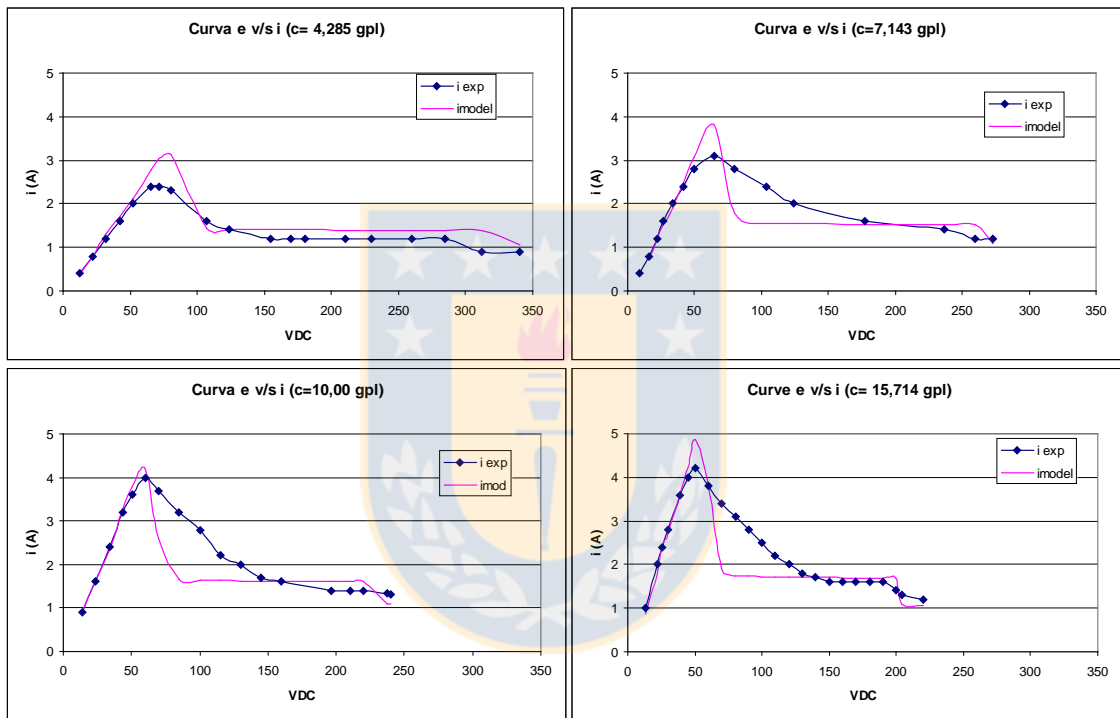


Figura 65: Curvas de polarización obtenidas experimentalmente y modeladas.

Por último, respecto de la transición S2 a S3, los voltajes asociados al rompimiento del dieléctrico (V_d) en función de las concentraciones de NaHCO_3 estudiadas, poseen un comportamiento decreciente, en forma coincidente con lo mostrado por Xinglong Jin [61,62] La Figura 66 muestra los valores experimentales y la curva obtenida a través de modelar con la metodología propuesta en este trabajo. Se observa que existe una adecuada convergencia entre los datos obtenidos experimentalmente y los obtenidos por la modelación; en otras palabras, el criterio asociado al calcular el valor de Ω de acuerdo a la ecuación 7.9 se ratifica como válido.

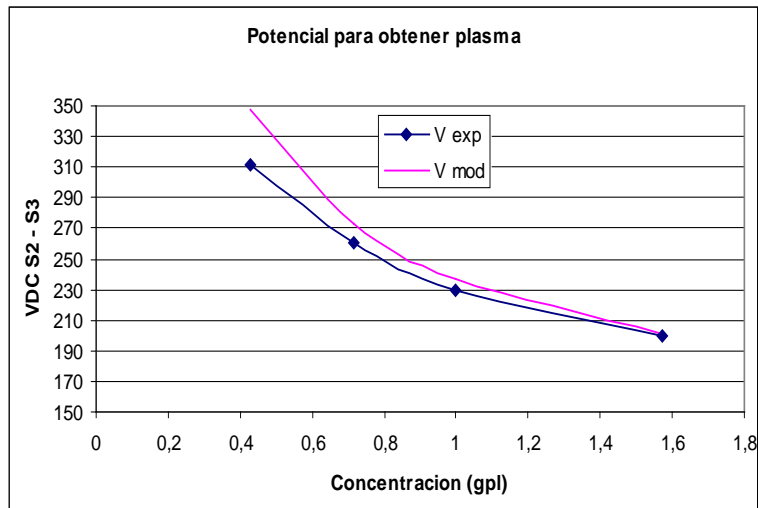


Figura 66: Voltajes de transición asociados al establecimiento de Plasma Electrolytico

7.4. Convergencia de V^* con el campo eléctrico de la capa de vapor

El campo eléctrico existente en la capa de vapor fue medido e informado para dos ensayos en el estudio presentado por Slovetskii [58]; al considerar los datos informados y hacer el ejercicio de linealización de S1 con posterior cálculo de V^* , los resultados calzan con lo que se informó bajo el concepto de pérdida de carga en la fase vapor (ΔU_d), registrándose desviaciones menores a 2% para los puntos registrados en las inmediaciones del Vd. Si bien V^* incluye la pérdida de carga asociada a una de las dos semi-reacciones de la electrólisis del agua, este valor es despreciable; en efecto, las pérdidas de carga de las semi-reacciones del agua a 25°C son:

Reducción del agua: $E = -0.0592 \text{ pH}$
 Oxidación del agua: $E = 1.23 - 0.0592 \text{ pH}$

Ambas expresiones indican valores de E uno o dos órdenes de magnitud menores a los voltajes que se manejan para generar plasma, lo que refrenda lo indicado.

7.5. Aplicación de la metodología propuesta a ensayos reportados en la bibliografía

Al calcular el número adimensional sobre los resultados de Slovetskii [58], asumiendo que $V^* = \Delta U_d$ (la variable utilizada en este estudio como voltaje de la capa de vapor), se obtienen las curvas mostradas en la figura 67. En este análisis, se consideró que el plasma se genera al reportarse temperaturas de electrodo superiores a 1000 °C.

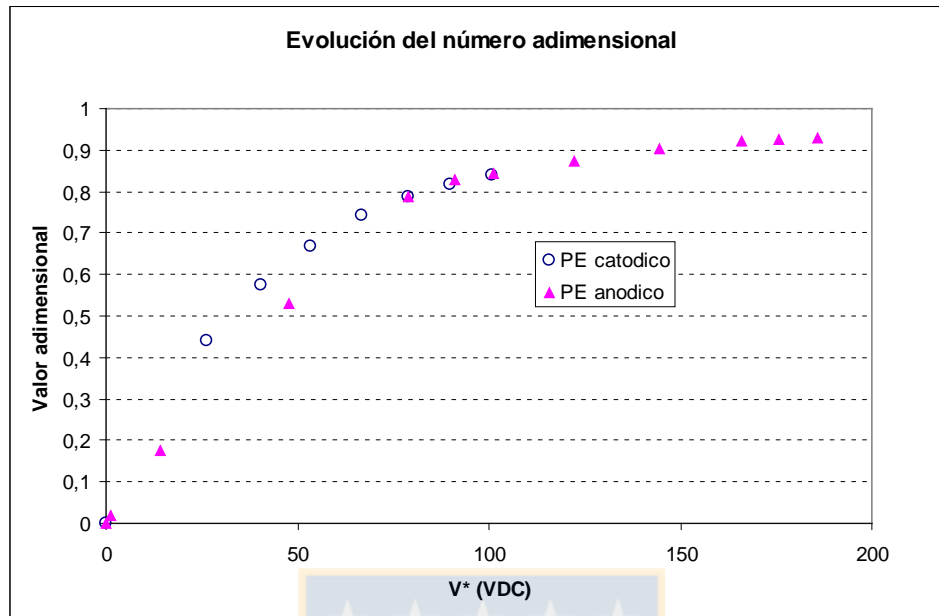


Figura 67: Evolución de Ω con $V^* = \Delta U d$ en trabajo de Slovetkii [58]

En estos ensayos la evolución del número Ω con V^* posee un comportamiento análogo a los ensayos presentados en la Figura 64, con la salvedad de que al momento de generarse plasma, los valores de Ω alcanzados corresponden a 0.82 y 0.92. También se observa que la derivada $\partial\Omega / \partial V^*$ disminuye en ambos y tiende a cero solo en el ensayo anódico. En ambos ensayos se verificó un aumento de temperatura del electrolito de 50 °C durante la etapa lineal, lo que puede ser la fuente de las distorsiones, tal como se explica más adelante.

Por otro lado, Paulmier [39] informa valores de voltaje al momento de romperse el dieléctrico de 694 V en la capa vapor (V^*) y 790 V en la celda (V), de donde se obtiene una evaluación del factor adimensional $\Omega = 0.878$.

7.6. Efecto de la temperatura del electrolito:

Aplicando la metodología de linealización de S1 y posterior determinación de V^* a ensayos realizados anteriormente en nuestros laboratorios, el valor de Ω asociado al inicio de S3 resultó en valores entre 0,83 y 0,91. Las mayores desviaciones correspondieron a ensayos realizados en condiciones en que la temperatura inicial del electrolito era ambiente y aumentó a lo largo de la experiencia. Esto se explica al considerar que en general, la conductividad aumenta con la temperatura del electrolito [39], motivo que hace que la base de comparación en un ensayo con calentamiento del electrolito no se mantenga estable, resultando en valores de Ω por defecto. Lo anterior se confirma al analizar las curvas obtenidas por Susanta K Sengupta [59] en ensayos a voltaje constante sobre electrolitos a 45 y 75 °C, donde se puede observar claramente que antes de formarse la capa de vapor, la corriente aumenta en un 74% en el ensayo a 45°C y un 10% en el ensayo a 75°C. Esta desviación entrega una idea acerca del posible error que se comete en la determinación de la recta inicial propia de S1, por lo que se refrenda que mantener la temperatura del electrolito cercana a ebullición en S1 es una variable a considerar en la metodología de cálculo propuesta.

7.7. Efecto de la geometría:

La diferencia de geometría no presentó desviaciones importantes, registrándose valores en el rango de 0.88 a 0.91 para celdas planas y coaxiales, con barras horizontales y verticales, distintos materiales de electrodos de trabajo en razón de superficies superior a 6 y considerando descargas anódicas y catódicas; a la fecha, no se han realizado ensayos con celdas de tipo H.

Dicho de otra manera, es posible que la definición de Ω sea de utilidad genérica, ya sea a través del uso directo o como derivada $\partial\Omega / \partial V^*$ tendiendo a cero, independiente de la geometría y conductividad de la celda.

7.8. Potencialidad de uso:

La relación encontrada abre de forma importante la posibilidad de realizar dimensionamientos en equipos de tamaño medio o mayor, toda vez que teniendo una adecuada determinación de la recta presente en S1, a través de un rectificador de galvanoplastia, se puede estimar el voltaje requerido por el equipo para generar plasma de una forma fácil y confiable, utilizando el factor $\Omega = 0,92$.

7.9. Conclusiones de la modelación

De acuerdo a los resultados presentados en este trabajo, se puede concluir que:

- Los valores de V_d dependen fuertemente de la conductividad del electrolito utilizado, en conformidad con lo reportado por Sengupta [60] y Xinglong [61,62].
- La utilización de una metodología de cálculo del voltaje existente en la capa de vapor V^* , mediante la linealización y descuento de la recta de S1 en S2, corresponde a una metodología adecuada, consistente con valores reportados [58].
- La impedancia de la capa de vapor R^* muestra un comportamiento que tiende a ser lineal con V^* durante S2; la pendiente de esta recta aporta el valor de i límite de la etapa S2.
- El uso de un número adimensional, coincidente con el cociente $V^* / R \times i$ resulta en un valor de tendencia previo a V_d . Este valor resulta estar entre 0,83 y 0,91 independiente de la geometría de la celda, de los materiales de los electrodos, su polaridad y del electrolito utilizado (acuoso). Valores menores a 0.88 se obtienen en ensayos en que el aumento de voltaje se realiza con aumento de temperatura del electrolito.
- La fenomenología que se presenta en la etapa lineal (S1) es relevante en la definición de condiciones que resultan en el establecimiento del régimen de plasma electrolítico.

8. DISCUSIÓN Y PROPUESTAS:

8.1. Ensayos con rodillos rugosos:

i) Perfil superficial de rodillos maquinados:

El moleteado utilizado para generar la rugosidad en los rodillos solo pudo realizarse en condiciones tales que generaron una superficie con pirámides de forma basal rómbica, de alto 2.08 mm y ancho 1.04 mm, lo que equivale a granos de papel abrasivo # 16, de tamaño superior y muy lejano del óptimo encontrado en los ensayos preliminares. Esta condición superficial impone deformación con características de indentación macroscópica en la superficie del material, además de significativa adherencia y arrastre de material entre los indentadores, el que sufre muy poca o nula deformación propia de la laminación. Al considerar estos fenómenos, es perfectamente explicable la aparición de las tres zonas de deformación descritas en 6.1.5.- Para evitar esta fenomenología, se recomienda utilizar rodillos de rugosidad menor, mas cercana a la rugosidad encontrada óptima, equivalente al papel abrasivo #80 y/o #100, condición que en términos de trabajo mecánico fue imposible de lograr en las maestranzas locales.

ii) Evolución de la topografía superficial:

En la figura 40 se observa claramente que al imponer rodillos con papel abrasivo #100, no se había llegado de régimen después de 20 pases de laminación, observándose una progresiva desaparición de las denominadas "mesetas" amplias, indicadoras de material no deformado. Este resultado, por sí solo, indica la necesidad de estudiar de forma acuciosa las variables número y reducción en cada uno de los de pases de laminación a efectuar. Respecto al número de pases, si se pretende darle aplicabilidad industrial a este proceso, debiera ser el más bajo posible, idealmente entre 5 y 10, tal que logre una adecuada impostación de las rugosidades de modo de generar posteriormente durante el tratamiento térmico múltiples centros de nucleación.

iii) Dureza de los rodillos:

El trabajo mecánico superficial a los rodillos, se hizo mediante el uso de moleteadores, para lo cual previamente los cilindros fueron sometidos a un tratamiento térmico de ablandamiento, con lo que quedaron con una dureza superficial en el límite inferior de la escala Rc (16 Rc), equivalente a 213 Hv; luego de moleteados, la mayor dureza medida (mediante durómetro de impacto) fue de 18 Rc, valor que equivale a 225 Hv. Los rodillos maquinados no fueron tratados térmicamente para su endurecimiento, por lo que mantuvieron esa dureza superficial. De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 39, la dureza superficial lograda por arenado y laminación fue de 230 Hv, valor cercano a la dureza de los rodillos, lo que impide el logro de acumulación de mayor energía en la red del material laminado. Lo anterior se refrenda al observar deformación/destrucción en el mecanizado de los rodillos al realizar los pases de laminación (Figura 68) , situación que limitó la cantidad de ensayos realizados en la 2º etapa de experimentación. Para solucionar esta limitación, se recomienda utilizar rodillos de dureza superficial mayor.



Fotografía 6: Deformación en cúspides de rodillos mecanizados.

iv) Dureza como indicador de energía acumulada:

De acuerdo a los resultados mostrados en 6.1.6 i) , la dureza superficial lograda en las muestras sometidas a laminación es del mismo orden de magnitud que la alcanzada en la muestra referencial, arenada; sin embargo, luego del tratamiento térmico de recristalización no se obtiene el mismo resultado en recristalización ni en tamaño de los granos obtenidos. Al cotejar este resultado con lo expuesto en 2.2.1 y 2.2.2, nos encontramos con que la única diferencia en la obtención de estos resultados corresponde a la complejidad de las deformaciones impuestas (laberintos de dislocaciones), la que en forma micro continua y con elevada densidad se obtiene en la muestra arenada y, debido a los relativos pocos pases aplicados en los ensayos R06p y R24p, no es posible de lograr en los ensayos citados. En este contexto, los efectos de una rugosidad menor, que sobreponga pase a pase, deformaciones tanto propias de la laminación como de la indentación es un fenómeno deseable y no logrado adecuadamente;. Así entonces el sólo valor de la dureza no es un parámetro que permita dar cuenta de una estructura en condiciones de generar nanogranos luego del tratamiento térmico.

8.2. Aplicación de Plasma:

La metodología de aplicación de PE sobre superficies metálicas posee múltiples variables que deben manejarse adecuadamente, tales como la relación de superficies, la evacuación de gases de reacción y/o vapor, además del riesgo de micro-explosiones. A continuación se entrega un detalle de lo que estas limitaciones implican y eventuales soluciones a ellas, en vistas de una posible aplicación industrial.

- De acuerdo a lo informado en 6.2.2, el uso de superficies diferentes entre electrodos permite concentrar el campo eléctrico sobre el electrodo menor, situación que además reduce en requerimientos de potencia menores sobre la fuente de poder. Con este resultado, se recomienda

el uso de celdas tales que la geometría de las mismas considere que los electrodos posean una razón de superficies 1 á 10 o superior. Esta condición puede limitar severamente la aplicación de esta técnica, en particular al requerir el tratamiento de interiores de tubos y/o superficies confinadas, en las que la confrontación de la superficie objetivo con el contra electrodo supone un contraelectrodo de tamaño pequeño y/o difícilmente ubicable en las inmediaciones de la superficie objetivo.

- Una adecuada evacuación de gases desde el electrodo objetivo es un tema relevante a partir de algunas observaciones de probetas sometidas a tratamiento por plasma electrolítico cuya superficie no posee una elevada densidad de cráteres en las zonas altas. A partir de este fenómeno, se analizaron las trayectorias de evacuación de las burbujas generadas en el electrodo de trabajo, encontrándose que al subir y enfrentarse al canto superior del porta-electrodo, coalescen, formando un volumen de tamaño superior que diluye el campo eléctrico, apagando el plasma (Ley de Paschen). Para evitar esto, se biseló el canto superior del portamuestras, de modo de otorgar una ruta continua de ascenso a las burbujas. Con esta mejora se obtuvieron superficies mas uniformes en términos del tratamiento recibido, sin perjuicio de que igual se puede observar un sector indemne en las inmediaciones del borde superior. A la luz de estas observaciones es evidente que el eventual tratamiento de superficies confinadas o interiores de piezas de geometría compleja, debe considerar, siempre, una adecuada evacuación de los gases generados, evitando la presencia de volúmenes de acumulación.
- Al realizar ensayos preliminares con electrodos a distancias menores a 2 centímetros, se observó la presencia de microexplosiones producto de la presencia de mezclas de H_2 mas O_2 sumadas a la presencia de plasma. Esta condición debe ser evitada en todo momento, motivo por el cual se recomienda separar los electrodos en al menos 3 centímetros y nunca instalar el electrodo objetivo en una posición superior o en las vías de evacuación de los gases del electrodo auxiliar.
- La formación de plasma en ciclos lábiles de fusión y enfriamiento, con violento crecimiento de las esferas de gas adheridas en un micro-volumen fundido, tiene por resultado la proyección de material fundido hacia el electrolito. Esto fue confirmado al filtrar la solución resultante de los ensayos y examinar los sedimentos obtenidos al microscopio, observándose la presencia de microesferas del material del electrodo objetivo. Este fenómeno de proyección involucra pérdida de material y correspondiente pérdida de las tolerancias dimensionales en proporciones que al ser medidas, no resultan relevantes al cabo de 1 minuto de tratamiento. Si se considera que para efectos del logro de objetivos de esta tesis se requieren no mas de 10 segundos de tratamiento, este fenómeno no resulta relevante.

8.3. Modelación:

- Si bien la linealización de la etapa 1 corresponde a un ejercicio validado por la consistencia de las rectas obtenidas y de los voltajes de término de esta etapa, los valores de i en la transición a la etapa 2 y comienzo de esta última se alejan de lo modelado. Esta poca convergencia en la variable cinética se explica debido a que en el intertanto se establece en forma gradual, la capa de gas superficial, con aportes de vapor así como del gas que participa de la reacción del electrodo objetivo (H_2 u O_2). En rigor, este proceso de progresivo aislamiento del electrodo objetivo puede considerarse como una etapa intermedia, en la que la impedancia de la celda aumenta tanto por concentración del campo eléctrico, como por establecimiento de la capa gaseosa. Haciendo caso omiso de este proceso, una vez establecida la capa gaseosa circundante, los valores de V^* e i vuelven a ser consistentes con los medidos experimentalmente, así como también los valores de $V_{crítico}$, los que si son relevantes a la hora de dimensionar parámetros de la fuente para este proceso.

- Una restricción relevante en el uso de la metodología de modelación propuesta tiene que ver con el uso de una solución inerte, que permita estabilidad dimensional (al menos macroscópica) de los electrodos utilizados. En efecto, si se utiliza una solución no buffer se generan cambios de pH y composicionales relevantes en el electrolito de la celda, condición que no permitiría establecer los parámetros de modelación, por cambios en la conductividad y en las reacciones principales.



9. CONCLUSIONES

Las conclusiones del estudio son las siguientes:

9.1. Uso de rodillos rugosos

- El material se comporta en condiciones de adherencia a la superficie de los rodillos, por lo que se generan tres zonas de deformación en el material: una externa, en que se presenta material deformado por la impostación, seguida de una banda intermedia, que resulta de material que queda entre las indentaciones o que es desplazado por los indentadores. La tercera zona se observa hacia el interior de las muestras y está compuesta por material que recibe deformación por las fuerzas de compresión, además de fenómenos de adelanto y atraso propios del proceso de laminación.
- Al aumentar la deformación por pase de laminación, se asegura la deformación impuesta por la rugosidad superficial, pero además, aumenta significativamente la concentración de deformaciones hacia el interior de la muestra, esto último debido a la mayor compresión y los bruscos cambios de velocidad que experimenta el material no adherido.
- El material interior fuertemente deformado presenta, en el caso del acero AISI 316L, cambios de fase a estructuras de tipo martensítica, ubicadas en los límites de grano hacia el interior de la muestra (tercera zona). El tratamiento térmico posterior da lugar a nuevos cristales en el material que presenta cambio de fase. De esta forma se refrenda lo indicado en la revisión bibliográfica asociada a procesos de recristalización por cambio de fase.
- Por otro lado, al realizar experiencias con baja deformación por pase de laminación, puede llegarse a extremos en que no se logran niveles de deformación suficientes como para lograr recristalización continua, a los niveles buscados.
- Debido a lo anterior, resulta evidente que existe un compromiso entre la deformación aplicada por cada pase y el nº de pases de laminación con el logro de una adecuada concentración y distribución de la energía aplicada en la superficie del material.
- Respecto del control del proceso, la medición de la dureza alcanzada por el material durante la deformación no corresponde a un parámetro confiable, que asegure una posterior nano recristalización. La densidad y complejidad de las deformaciones son los parámetros que determinan la continuidad y tamaño de granos luego del tratamiento térmico de recristalización.

9.2. Plasma electrolítico

- La aplicación de plasma electrolítico permite lograr un afinamiento del grano continuo, a tamaños nanométricos, en una etapa de 10 segundos de duración.
- Se debe utilizar una solución inerte, que no provoque ataque químico del electrodo objetivo, depósitos por aporte ni cambios de pH por desbalance de reacciones anódica y catódica.
- La conductividad de la solución tiene un elevado efecto sobre la potencia y capacidad del equipo; una mayor conductividad disminuye la impedancia de la celda y por lo tanto, los requerimientos en equipamiento.

- La temperatura de operación debe ser cercana a ebullición; la presencia de vapor ayuda al establecimiento del régimen de plasma.
- La presencia de plasma se verifica sobre el electrodo de menor tamaño; la diferencia relativa de las superficies de los electrodos también corresponde a una variable en el diseño industrial, toda vez que a mayor relación de superficies se verifican menores requerimientos de potencia.
- Se debe evitar geometrías de electrodo que permitan la acumulación de gas, pues de acuerdo a lo indicado por la ley de Paschen, el plasma se apaga en las zonas de mayor espesor de la capa gaseosa, generando un recubrimiento no uniforme.
- La distancia entre los electrodos es un parámetro que afecta la impedancia total de la celda y puede generar riesgos en su operación; se sabe que a mayor distancia entre electrodos es mayor la impedancia de la celda, sin embargo el uso de electrodos a una distancia menor a 2 cms. genera micro explosiones verificadas experimentalmente.
- Por el mismo motivo anterior, cualquier diseño experimental debe considerar una localización del electrodo objetivo inferior o paralelo respecto del electrodo auxiliar. Las vías de evacuación de gases del electrodo auxiliar deben ser lejanas o estar aisladas de la superficie del electrodo objetivo. En resumen, no debe existir contacto entre los gases del electrodo auxiliar y la superficie con plasma.
- La fenomenología que se presenta en la etapa lineal inicial es relevante en la definición de condiciones que resultan en el establecimiento del régimen de plasma electrolítico.
- El voltaje existente en la capa gaseosa que recubre el electrodo objetivo así como el voltaje requerido para la formación de plasma puede ser estimado a partir de la recta de electrólisis de agua verificada inicialmente.
- El ruido emitido por la celda se perfila como un parámetro de control eficiente y confiable. Puede medirse externamente a través de un micrófono o en el electrodo objetivo, a través de un dispositivo piezoeléctrico adosado a él.
- La existencia de un micro-volumen de material fundido sobre el cual se verifica un repentino crecimiento y liberación (colapso) del material circundante libera partículas de material que son enfriadas a la forma de micro esferas. Este proceso de eyección y/o pérdida de material no significó pérdidas en tolerancias dimensionales que fuesen medibles con 10 segundos de tratamiento. Por otro lado, abre la posibilidad de generar procesos de síntesis de materiales metálicos a la forma de micro y nano esferas, de alta demanda en el mercado actual.

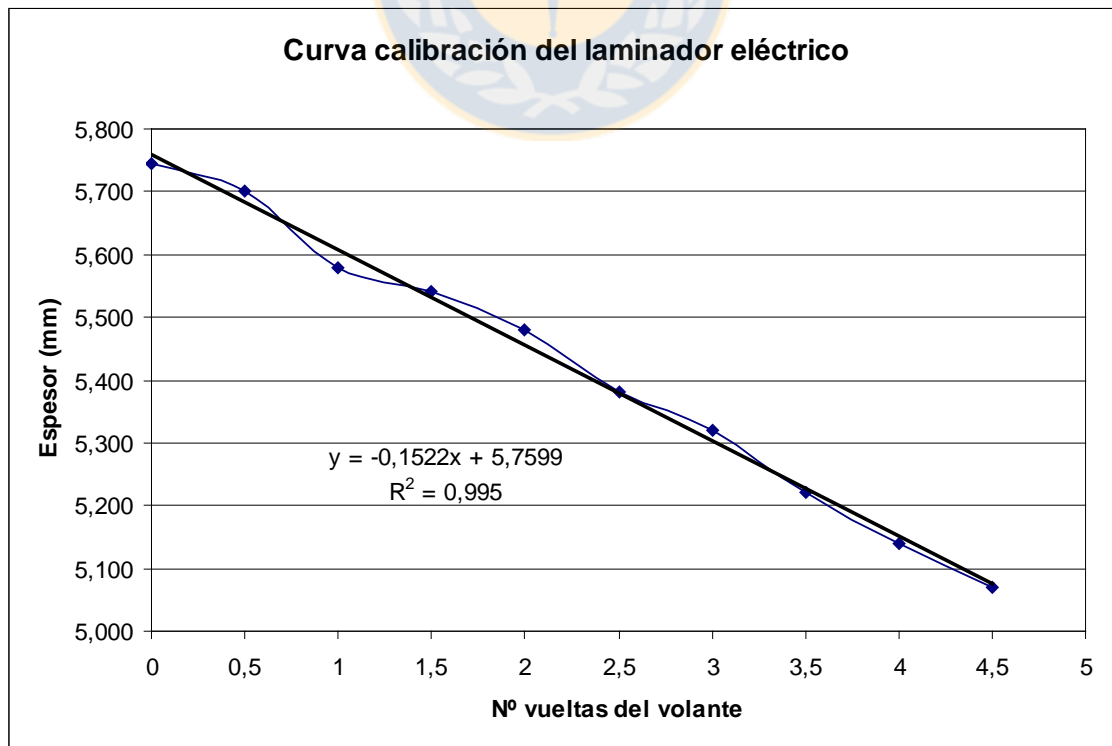
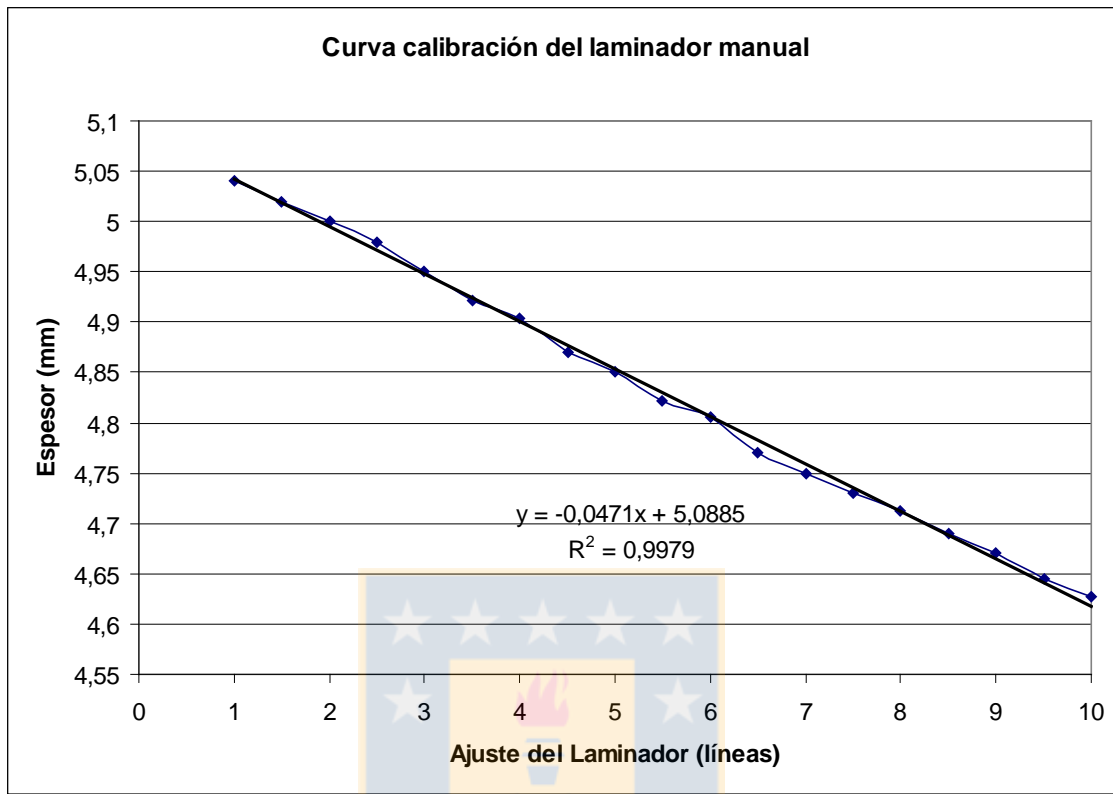
REFERENCIAS:

1. W. Smith and J. Hashemi, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de materiales, Editorial Mc Graww-Hill, 4º Edición, 2006
2. J.D. Verhoeven, Fundamentos de Metalurgia Física, Editorial Limusa, 1986.
3. A. Azushima, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 57 (2008), p. 716–735.
4. M. Multigner, Materials Science and Engineering: C, Volume 29, Issue 4, 5 May 2009, p. 1357-1360
5. X.Y. Wang, Electrochimica Acta, 47 (2002), p. 3939-3947.
6. X.Y. Wang, Wear, 255 (2003), p. 836–845.
7. X.Y. Wang, Surface and Coatings Technology, 167 (2003), p. 188–196.
8. HAO Yun-wei, Journal of iron and steel research international., 16(2009), p. 68-72.
9. X.H. Chen, Scripta Materialia, 52 (2005), p. 1039–1044.
10. C.T. Kwok, Materials Letters, 60 (2006), p. 2419–2422.
11. Min Yaa, Surface and Coatings Technology, 168 (2003), p. 148–155.
12. Masahide Sato, Nobuhiro Tsuji, Yoritoshi Minamino, Yuichiro Koizumi, Science and Technology of Advanced Materials, Volume 5, Issues 1-2, January-March 2004, Pages 145-152.
13. S. Barriuso, Wear, 270 (2011), p. 634–639.
14. X. Sauvage, Journal of Physics: Conference Series 240 (2010), 012003.
15. A. Rezaee, Materials and Design, 32 (2011), p. 4437–4442.
16. D. Bedorf and S.G. Mayr, Scripta Materialia, 57 (2007), p. 853–856.
17. Naoya Kamikawa, Nobuhiro Tsuji, Xiaoxu Huang, Niels Hansen, Acta Materialia, 54 (2006), p. 3055–3066.
18. Mehdi Eizadjou, Habib Danesh Manesh, Kamal Janghorban, Journal of Alloys and Compounds, 474 (2009), p. 406–415.
19. Mahnoosh Shaarbaf, Mohammad Reza Toroghinejad, Materials Science and Engineering A, 473 (2008), p. 28–33.
20. Sayed Abdollah Hosseini, Habib Danesh Manesh, Materials and Design, 30 (2009), p. 2911–2918.
21. N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya and S. Tanigawa, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 7, 1999, p. 795–800.
22. WANG Q. F., Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials, Symposium 2007.

23. P.J. Hsieh, Y.C., C.T. Wang, J.C. Huang, S.P. Ju, *Intermetallics*, 15 (2007), p. 644- 651.
- 24.
25. C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, W.H. Ding., *Materials Letters*, 60 (2006), p. 2419–2422.
26. HAO Yun-wei , DENG Bo, ZHONG Cheng, JIANG Yi-rning , LI Jin, *Journal of Iron and Steel Research International*,16 (2009), p. 68-72.
27. K. Lu, J. Lu, *Materials Science and Engineering A*, 375–377 (2004), p. 38–45.
28. Masahide Sato, Nobuhiro Tsuji, Yoritoshi Minamino, Yuichiro Koizumi, *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 5, Issues 1-2, January-March 2004, Pages 145-152
29. W. Lojkowski, Y. Millman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, M. Djahanbakhsh, G. Bürkle and H.-J. Fecht, [Materials Science and Engineering: A, Volume 303, Issues 1-2](#), 15 May 2001, p. 209-215.
30. Emgea, S. Karthikeyanb, D.A. Rigney, *Wear*, 267 (2009), p. 562–567.
31. Hirotaka Kato, Masato Sasase and Nobuaki Suiya, *Tribology International*, doi:10.1016/j.triboint.2009.12.040 .
32. Yunqing Ma, Jae-Eun Jin, Young-Kook Lee, *Scripta Materialia*, 52 (2005), pag. 1311–1315.
33. Luisa Peraldo Bicelli, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008), p. 356 – 408.
34. Alvarez Moro y Gil Sevillano, presentación materiales nanoestructurados, CEIT, 2002.
35. Chengyun Cui, *Applied Surface Science*, 254 (2008), p. 6779–6782.
36. P. Gupta, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), p. 8746–8760.
37. E.I. Meletis, X. Nie, F.L. Wang, J.C. Jiang, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002), p. 246–256.
38. Osamu Takai, 10th Latin American Course on Plasma Processing for Industrial Materials, JICA/CNEA, August 15, 2007, Buenos Aires.
39. T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, *Thin Solid Films*, 515 (2007), p. 2926–2934.
40. T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), p. 8761–8770.
41. Xin-Mei Li, Yong Han, Yin-Suo Li, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), p. 5326–5329.
42. P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, P.J. Schilling, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), p. 1587 – 1594.
43. Registro de Patente Mexicana N°. 5'164,220 , del 17 Noviembre 1992.
44. Registro de Patente Mexicana N° 5'277,940 , del 11 Enero 1994.
45. G. Sundararajan, L. Rama Krishna, *Surface and Coatings Technology*, 167 (2003), p. 269–277.

46. A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology*, 177(2004), p. 779–783.
47. L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, N.L. Gurevina, V.A. Patalakha, A. Matthews, *Thin Solid Films*, 516 (2007), p. 460–464.
48. L.O. Snizhko, A.L. Yerokhin, A. Pilkington, N.L. Gurevina, D.O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), p. 2085–2095.
49. Wei-Chao Gu, Guo-Hua Lu, Huan Chen, Guang-Liang Chen, Wen-Ran Feng, Gu-Ling Zhang, Si-Ze Yang, *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007), p. 28–33.
50. M. Boinet, S. Verdier, S. Maximovitch, F. Dalard, *Surface & Coatings Technology*, 199 (2005), p. 141–149.
51. Página <http://www.microplasmic.com> visitada en Agosto 2010.
52. Shihai Cui, Jianmin Han, Yongping Du, Weijing Li, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), p. 5306–5309.
53. D. Wei, Y. Zhou, Y. Wang and D. Jia., *Applied Surface Science*, Vol. 253 (2007), p. 5045-5050.
54. M.D. Klapkiv, *Materials Science*, 31 (1995), p. 494.
55. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.*, 122 (1999), p. 73.
56. V.I. Belevantsev et al., *Prot. Met.*, 34 (1998), p. 416.
57. Y.N. Tyurin and A.D. Pogrebnjak, *Surf. Coat. Technol.*, 142–144 (2001), p. 293.
58. P. Gupta and G. Tenhundfeld, *Plating Surf. Finish.*, 92 (2005), p. 48.
59. D.I. Slovetskii, S.D. Terentev, *High Energy Chem*, 37 (2003), 310-316.
60. Susanta K Sengupta, Ashok K. Srivastava, RajeshwarSingh, *J Electroanal Chem*, 427 (1997), 23-27.
61. Susanta K. Sengupta, Om Prakash Singh, *J Electroanal Chem.*, 301 (1991), 189-197.
62. Xinglong jin, Xiaoyan Wang, Junjie Yue, Yaqi Cai, Hongyu Zhang, *Electrochim Acta*, 56 (2010), 925-928.
63. Xinglong Jin, Xiaoyan Wang, Hongmei Zhang, Qing Xia, Dongbin Wei, Junjie Yue, *Plasma Chem Plasma P*, 30 (2010), 429-436.

Anexo 1: Curvas de calibración de laminadores



ANEXO 2: Datos ensayos laminadores

Ensayo	SEIS 8					pr20p				pr22p					pr17p				
Fecha	abr-09					abr-09				abr-09					abr-09				
Muestra	MEDIANA				40	ancho/l inic	52	82,5	ancho/l inic			50	ancho/l inic			50			
l final					48,5	l final	48,5	mm	l final			mm	l final			mm			
Recocida	si					plomo				si					si				
Laminad	LAM CH					LAM CHICO				laminador GRANDE					laminador GRANDE				
Muecas	1 MUESCAS					sin muecas				Borde bizelado					muesca pequeña				
Lija	sin lija, efecto laminado sólo					sin lija, efecto laminado sólo				100					100				
pase	med	marca	Ajlam	e (mm)	% def	med	marca	e (mm)	% def	med	vuelta	Ajlam	e (mm)	% def	med	vuelta	Ajlam	e (mm)	% def
1	43	0	0	4,93	0,00	6	0	5,06	0,00	40,80	0	0	4,908	0	39,8	0	0	4,898	0
2	41	0,5	0,0235	4,91	0,41	5	0,5	5,05	0,20	32,50	0,2	0,03	4,825	1,691	39,7	0,2	0,03	4,897	0,020
3	38	1	0,047	4,88	1,01	4	1	5,04	0,40	30,50	0,4	0,06	4,805	2,099	39,3	0,4	0,06	4,893	0,102
4	36,2	1,5	0,0705	4,862	1,38	2	1,5	5,02	0,79	25,50	0,6	0,09	4,755	3,117	39,3	0,6	0,09	4,893	0,102
5	34,6	2	0,094	4,846	1,70	0	2	5	1,19	24,50	0,8	0,12	4,745	3,321	38,5	0,8	0,12	4,885	0,265
6	32,6	2,5	0,1175	4,826	2,11	48	2,5	4,98	1,58	21,30	1	0,15	4,713	3,973	36,9	1	0,15	4,869	0,592
7	30,5	3	0,141	4,805	2,54	45	3	4,95	2,17	19,50	1,2	0,18	4,695	4,34	35,7	1,2	0,18	4,857	0,837
8	29,5	3,5	0,1645	4,795	2,74	42,2	3,5	4,922	2,73	16,50	1,4	0,21	4,665	4,951	33,9	1,4	0,21	4,839	1,205
9	27	4	0,188	4,77	3,25	40,4	4	4,904	3,08	14,50	1,6	0,24	4,645	5,359	30,3	1,6	0,24	4,803	1,940
10	25,2	4,5	0,2115	4,752	3,61	37	4,5	4,87	3,75	13,30	1,8	0,27	4,633	5,603	27,1	1,8	0,27	4,771	2,593
11	22,7	5	0,235	4,727	4,12	35,1	5	4,851	4,13	10,20	2	0,3	4,602	6,235	23,9	2	0,3	4,739	3,246
12	21,2	5,5	0,2585	4,712	4,42	32,1	5,5	4,821	4,72	7,10	2,2	0,33	4,571	6,866	21,8	2,2	0,33	4,718	3,675
13	18,9	6	0,282	4,689	4,89	30,5	6	4,805	5,04	3,80	2,4	0,36	4,538	7,539	18,4	2,4	0,36	4,684	4,369
14	17	6,5	0,3055	4,67	5,27	27	6,5	4,77	5,73	3,80	2,6	0,39	4,538	7,539	14,0	2,6	0,39	4,64	5,267
15	15,9	7	0,329	4,659	5,50	25	7	4,75	6,13	3,40	2,8	0,42	4,534	7,62	11,5	2,8	0,42	4,615	5,778
16	13,1	7,5	0,3525	4,631	6,06	23	7,5	4,73	6,52	0,80	3	0,45	4,508	8,15	11,2	3	0,45	4,612	5,839
17	11	8	0,376	4,61	6,49	21,2	8	4,712	6,88	49,00	3,2	0,48	4,49	8,517	9,8	3,2	0,48	4,598	6,125
18	7,9	8,5	0,3995	4,579	7,12	19	8,5	4,69	7,31	44,50	3,4	0,51	4,445	9,434	7,0	3,4	0,51	4,57	6,697
19	6,9	9	0,423	4,569	7,32	17	9	4,67	7,71	40,00	3,6	0,54	4,4	10,35					
20	4,2	9,5	0,4465	4,542	7,87	14,5	9,5	4,645	8,20	39,50	3,8	0,57	4,395	10,45					
21	2,2	10	0,47	4,522	8,28	12,7	10	4,627	8,56	37,90	4	0,6	4,379	10,78					
22	1,8	10,5	0,4935	4,518	8,36					35,50	4,2	0,63	4,355	11,27					
23	46,5	11	0,517	4,465	9,43					33,00	4,4	0,66	4,33	11,78					
24	45,2	11,5	0,5405	4,452	9,70														
25	42,6	12	0,564	4,426	10,22														
26	40,5	12,5	0,5875	4,405	10,65														
27	37,3	13	0,611	4,373	11,30														
28	35,9	13,5	0,6345	4,359	11,58														
29	33,2	14	0,658	4,332	12,13														
30	31,2	14,5	0,6815	4,312	12,54														
31	27,9	15	0,705	4,279	13,20														
32	26,5	15,5	0,7285	4,265	13,49														
33	25,3	16	0,752	4,253	13,73														
34	21,2	16,5	0,7755	4,212	14,56														
35	19,1	17	0,799	4,191	14,99														
36	17,2	17,5	0,8225	4,172	15,38														
37	14,1	18	0,846	4,141	16,00														
38	13,5	18,5	0,8695	4,135	16,13														
39	13,3	19	0,893	4,133	16,17														
40	8	19,5	0,9165	4,08	17,24														
41	5,7	20	0,94	4,057	17,71														
42	4,9	20,5	0,9635	4,049	17,87														
43	2,5	21	0,987	4,025	18,36														

44	49,8	21,5	1,0105	3,998	18,90
45	46,4	22	1,034	3,964	19,59
46	43,4	22,5	1,0575	3,934	20,20
47	42,2	23	1,081	3,922	20,45
48	40	23,5	1,1045	3,9	20,89
49	36,5	24	1,128	3,865	21,60
50	34,9	24,5	1,1515	3,849	21,93
51	32,4	25	1,175	3,824	22,43
52	28,9	25,5	1,1985	3,789	23,14
53	27,5	26	1,222	3,775	23,43

Ensayo	pr7p						pr8p						DOCE					
	Mayo						may-09						5 Y 6 DE MAYO					
Muestra	ancho/l inic				50		ancho/l inic				50		ancho/l inic		65 app			
l final	l final				mm		l final				mm		l final		mm			
Recocida	si						si						si					
Superficie	sin oxido						sin oxido						sin oxido					
Laminador	Grande						Chico						Chico					
Muestras	muesca pequeña						muesca pequeña						BORDE BISCELADO					
Lija	80 sin tela						80 sin tela						80 sin tela					
pase	med	Vtas	ajlam mm	e (mm)	% defac	OBS.	med	rallas	ajlam mm	e (mm)	% defac	OBS.	med	rallas	ajlam mm	e (mm)	% defac	OBS.
1	37,2	0	0	4,872	0,0		26,5	0	0	4,765	0,0		27,5	0	0	4,775	0,0	
2	33,2	1,2	0,18	4,832		m1	27,5	3	0,141	4,775	-0,2		23,2	12	0,564	4,732	0,9	
3	29,0	0,4	0,24	4,79		m2	28,0	6	0,282	4,78	-0,3		22,5	13	0,611	4,725	1,0	
4	26,8	0,4	0,3	4,768		m3	30,5	9	0,423	4,805	-0,8		21,5	14	0,658	4,715	1,2	
5	21,0	0,4	0,36	4,71		m4	27,0	12	0,564	4,77	-0,1		18,3	15	0,705	4,683	1,9	
6	16,8	0,4	0,42	4,668		m5	19,0	15	0,705	4,69	1,5	M 111	14,5	16	0,752	4,645	2,7	M 1201
7	14,5	0,4	0,48	4,645		m6	8,5	18	0,846	4,585	3,7	M 112	8,1	17	0,799	4,581	4,0	
8							45,8	21	0,987	4,458	6,3	M 113	5,8	18	0,846	4,558	4,4	
9							33,0	24	1,128	4,33	8,9	M 114	2,8	19	0,893	4,528	5,0	M 1202
10													45,0	20	0,94	4,45	6,6	
11													43,2	21	0,987	4,432	7,0	M 1203
12													35,5	22	1,034	4,355	8,6	
13													31,6	23	1,081	4,316	9,4	M 1204
14													31,0	24	1,128	4,31	9,5	
15													25,0	25	1,175	4,25	10,7	M 1205
16													19,1	26	1,222	4,191	11,9	
17													17,9	27	1,269	4,179	12,2	M 1206
18													14,5	28	1,316	4,145	12,9	
19													6,1	29	1,363	4,061	14,6	M 1207
20													4,3	30	1,41	4,043	14,9	
21													47,5	31	1,457	3,975	16,3	M 1208
22													44,5	32	1,504	3,945	16,9	
23													42,3	33	1,551	3,923	17,4	Mfinal

ENSAYO	L20p	L60p	L30p	17
Muestra	recocida	recocida	recocida c/oxido	s/recocido
Reducción	0,141 mm/pase; 3 rayas/pase	0,047 mm/pase; 1 raya/pase	0,03 mm/pase hasta e=3 mm; luego 0,015 mm/pase hasta e=2,62 mm	0,015 mm/pase; M1 misma posición, M2 cambiando 180°
Espesor inicial	4,82	4,80	4,98	4.93 y 4.92 mm
toma de muestras	10 pases m131; e=4.36	30 pases m141; e=4.20	con e=3 m151	20, 32, 40 y 50 pases
	15 pases m132; e=3.68	45 pases m142; e=3.0	con e=2,62 m 152	
	20 pases m133; e=2.98	60 pases m143; e=2.63		

ENSAYO 17 , rod lisos									
pase	L50pa				L50pb, giros 180°			Muestra 0	
	med	vueltas volante	e (mm)	% defac	med	e (mm)	% defac	e (mm)	% defac
0	43,0	0	4,93	0,00	42,0	4,92	0,00	4,93	
1	42,5	0,1	4,925	0,10	43,0	4,93	-0,20		
2	42,5	0,2	4,925	0,10	42,5	4,925	-0,10		
4	40,5	0,4	4,905	0,51	40,5	4,905	0,30		
6	39,0	0,6	4,89	0,81	38,3	4,883	0,75		
8	38,2	0,8	4,882	0,97	36,0	4,86	1,22		
10	33,0	1	4,83	2,03	33,8	4,838	1,67		
12	31,1	1,2	4,811	2,41	32,0	4,82	2,03		
14	28,5	1,4	4,785	2,94	30,1	4,801	2,42		
16	26,7	1,6	4,767	3,31	27,8	4,778	2,89		
18	25,0	1,8	4,75	3,65	23,8	4,738	3,70		
20	22,8	2	4,728	4,10	22,0	4,72	4,07		
22	20,4	2,2	4,704	4,58	20,6	4,706	4,35		
24	17,0	2,4	4,67	5,27	18,0	4,68	4,88		
26	15,8	2,6	4,658	5,52	15,1	4,651	5,47		
28	13,8	2,8	4,638	5,92	12,2	4,622	6,06		
30	10,5	3	4,605	6,59	10,0	4,6	6,50		
32	9,3	3,2	4,593	6,84	7,0	4,57	7,11		
34	4,5	3,4	4,545	7,81	5,0	4,55	7,52		
36	3,2	3,6	4,532	8,07	3,0	4,53	7,93		
38	1,0	3,8	4,51	8,52	0,5	4,505	8,43		
40	0,5	4	4,505	8,62	48,0	4,48	8,94		
42	47,0	4,2	4,47	9,33	46,0	4,46	9,35		
44	47,0	4,4	4,47	9,33	43,5	4,435	9,86		
46	46,0	4,6	4,46	9,53	42,0	4,42	10,16		

48	43,0	4,8	4,43	10,14	39,0	4,39	10,77		
50	42,0	5	4,42	10,34	37,0	4,37	11,18	4,43	10,142



ANEXO 3: Ensayos con rodillos rugosos

r06p			r10p			r19p			r24p		
V max /pase y luego disminuci3n			3 V/pase y luego pases 1 vta			3 V/pase y luego pases 1/2 vta			3 V/pase y luego pases 2/5 vta		
4,96			4,96			4,95			4,96		
Condici3n	Espesor	Muestra	Condici3n	Espesor	Muestra	Condici3n	Espesor	Muestra	Condici3n	Espesor	Muestra
+4vueltas			+3vueltas			+3vueltas			+3vueltas		
+3vueltas	4,4		+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
+2vueltas			+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
+1vueltas	3,98		+1vueltas	4,53		+1/2vueltas			+2/5vueltas		
+1vueltas			+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
+1vueltas	3,66		+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
			+1vueltas	3,98		+1/2vueltas	4,37		+2/5vueltas		
12 vueltas de reducci3n			+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
			+1vueltas			+1/2vueltas			+2/5vueltas		
			+1vueltas	3,71		+1/2vueltas			+2/5vueltas		
						+1/2vueltas			+2/5vueltas	4,35	m1
						+1/2vueltas			+2/5vueltas		
			12 vtas de reducci3n			+1/2vueltas	4,05		+2/5vueltas		
						+1/2vueltas			+2/5vueltas		
						+1/2vueltas			+2/5vueltas		
						+1/2vueltas			+2/5vueltas		
						+1/2vueltas			+2/5vueltas		
						+1/2vueltas	3,59		+2/5vueltas		
									+2/5vueltas		
									+2/5vueltas	3,81	m2
						12 vtas de reducci3n			+2/5vueltas		
									+2/5vueltas		
									+1/5vueltas	3,62	m3

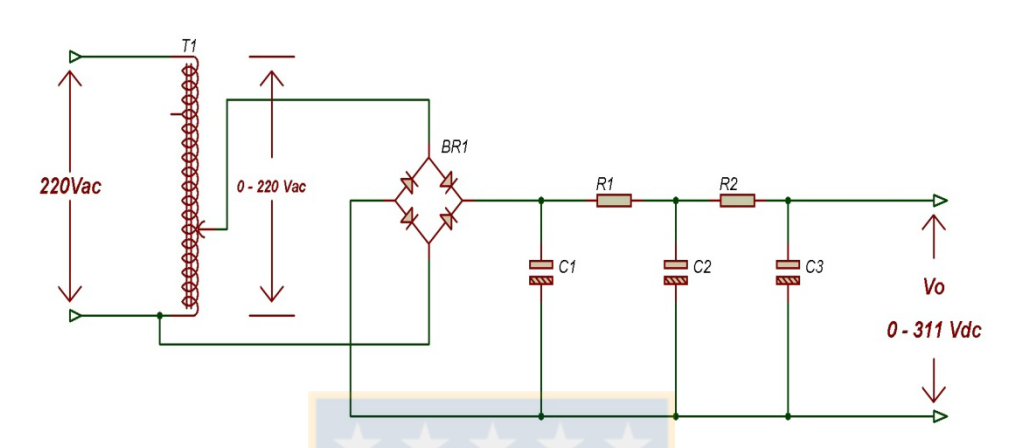
ANEXO 4: Microdurezas

Ensayo 21		Ensayo 24		Arenada	
dist borde	Hv	Dist borde	Hv	dist borde	Hv
50	209	48	211	25	206
100	133	160	236	31	208
150	226	322	219	56	236
200	205	491	221	106	96,8
300	247	684	185	153	58,8
400	215	900	198	605	58
600	168	1110	229	1500	62
800	187	1323	162		
1000	204	1530	191		
1200	210	1750	223		
1400	213				
1600	231				



ANEXO 5

Esquema eléctrico de fuente de poder utilizada en las experiencias de PE



Donde

$T1$: variac

$BR1$: puente de rectificación

$C1, C2$ y $C3$: condensadores

$R1$ y $R2$: resistencias



ANEXO 6: Resultados de ensayos con PE

ENSAYOS PRELIMINARES

reactor	vaso ppdo
volumen (cc)	220
composic	2g/100cc
T°C	cercana ebull
fecha	21-abr-10
Cátodo	plomo
Dimensiones	1/20
Anodo	Alambre Cu 2mm
Dimen cm2	
lectura V	en celda
lectura i	en panel
distancia	1,5 cm

V	i
4,1	0,4
5,9	0,8
8,5	1,2
10	1,6
11,9	2
14,1	2,4
17	2,8
24,8	3,2
41	2,1
50	1,8
60	1,6
70	1,5
80	1,4
100	1,3
110	1,2
130	0,4
140	0,5
150	0,4
160	0,4
170	0,6
180	0,6
190	0,9

reactor	vaso ppdo
volumen (cc)	300
composic	2g/100cc
T°C	cercana ebull
fecha	21-abr-10
Cátodo	plomo
Dimensiones	1/20
Anodo	Cu nuevo
Dimen cm2	1,212968671
lectura V	en celda
lectura i	en panel
distancia	4 cm

V	I	Sonido/luz
10	1	
20	2,2	
31	3,4	
40	4,1	emp
50	4,1	+s
60	3,9	+s
71	3,6	+s
81	3	+s
90	2,8	+s
102	2,4	-s
113	2,3	
120	2,1	destellos
130	1,9	destellos
150	1,1	+luz
160	0,7	+luz
170	0,75	+luz
180	0,75	+luz
190	0,8	+luz
200	0,8	+luz
210	1,6	arco

reactor	vaso ppdo
volumen (cc)	700
composic	2g/100cc
T°C	cercana ebull
fecha	21-jun-10
Cátodo	plomo
Dimensiones	1/30
Anodo	Acero
Dimen cm2	2
lectura V	en celda
lectura i	en panel
distancia	4 cm app

V	I
9	2,1
20	4,8
30	7,2
41	9,1
45	8,9
61	6,4
70	6
80	5,2
90	4,4
100	4,4
120	3,6
160	2,1
180	2,2

EXPERIENCIAS CON VARIACION DE CONDUCTIVIDAD

A cat plomo	35,0	cm ²
A anodo Cu	1,7	cm ²
Vol celda	350,0	ml
Dist. Electrodo	3,0	cm
Vol/Aa	206,3	cm
Vol/Ac	10,0	cm
Ac/Aa	20,6	adim

Ensayo	1		2		3		4		5		6	
g NaHCO ₃	0,0		0,5		1,5		2,5		3,5		5,5	
g/l =	0,0		1,4		4,3		7,1		10,0		15,7	
Conduct ms/cm	0,3		2,2		4,1		4,4		4,6		4,7	
	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i
	73	0,1	18	0,2	12	0,4	9	0,4	14	0,9	13	1
	170	0,2	31	0,4	22	0,8	16	0,8	24	1,6	22	2
	280	0,4	52	0,8	32	1,2	22	1,2	34	2,4	26	2,4
	380	0,5	73	1,2	42	1,6	27	1,6	44	3,2	30	2,8
	413	0,55	96	1,6	52	2	34	2	51	3,6	39	3,6
			125	2	65	2,4	42	2,4	60	4	45	4
			150	2	72	2,4	50	2,8	70	3,7	50	4,2
			160	1,2	80	2,3	65	3,1	85	3,2	60	3,8
			180	1,2	107	1,6	80	2,8	100	2,8	70	3,4
			200	1,1	124	1,4	104	2,4	115	2,2	80	3,1
			220	1,1	155	1,2	124	2	130	2	90	2,8
			250	1	170	1,2	177	1,6	145	1,7	100	2,5
			300	1	180	1,2	237	1,4	160	1,6	110	2,2
			400	1	210	1,2	260	1,2	196	1,4	120	2
					230	1,2			210	1,4	130	1,8
					260	1,2			220	1,4	140	1,7
					285	1,2			240	1,3	150	1,6
					312	0,9					160	1,6
											170	1,6
											180	1,6
											190	1,6
											200	1,4
											220	1,2

MEDICIONES CON DIFERENTES RAZONES DE SUPERFICIE CÁTODO/ÁNODO

V	R= 1:25	R= 1:12	R= 1:6	R= 1:3
Vdc	i(Amp)	i(Amp)	i(Amp)	i(Amp)
10	2,0	1,9	1,6	1,3
20	3,3	3,4	2,8	2,5
30	3,7	3,6	3,0	2,8
35	3,5	3,5	3,1	2,9
40	3,2	3,4	3,0	2,9
50	2,6	3,0	2,8	2,9
60	2,3	2,4	2,6	2,7
70	2,1	2,3	2,2	2,6
80	2,0	2,1	1,9	2,4
90	1,9	2,0	1,9	2,2
100	1,8	1,8	1,8	2,1
110	1,7	1,8	1,8	1,9
120	1,6	1,7	1,6	1,7
130	1,4	1,5	1,5	1,5
140	1,2	1,3	1,2	1,3
150	1,0	1,0	1,0	1,0
160	0,8	0,9	0,8	0,9
170	0,6	0,7	0,7	0,7
180	0,6	0,6	0,6	0,6
190	0,5	0,5	0,5	0,6
200	0,4	0,5	0,5	0,4
210	0,4	0,4	0,4	0,4
220	0,4	0,3	0,4	
230	0,3	0,3	0,3	
240	0,3	0,3	0,3	
250	0,3	0,3	0,3	
260		0,3	0,2	
270			0,2	