

## Conformado por vía coloidal de recubrimientos en la cara interna de un tubo de acero

B.FERRARI<sup>1</sup>, J. L. RODRÍGUEZ<sup>2</sup>, E. ROJAS<sup>3</sup>, R. MORENO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio, Campus de Cantoblanco de la UAM, 28049, Madrid, España

<sup>2</sup>CINVESTAV, Unidad Saltillo, 250000, Saltillo, Coahuila, Méjico.

<sup>3</sup>CIEMAT, Dpto. Energías Renovables, E-28040, Madrid, España

El desarrollo de las tecnologías de fabricación de recubrimientos presenta importantes limitaciones relativas a los espesores de las capas fabricadas y a la geometría de los substratos a recubrir. En este trabajo se proponen dos procesos de conformado coloidal de revestimientos cerámicos y metálicos en la cara interna de un tubo de acero. El revestimiento cerámico ( $\text{CaCO}_3$ ) se ha conformado por deposición electroforética (EPD). Para ello se han preparado suspensiones estables de  $\text{CaCO}_3$  en agua, y se ha diseñado una célula electroforética en la que el tubo es a la vez el contenedor y el electrodo de trabajo. El revestimiento metálico (níquel) se ha fabricado por vertido de una suspensión estable sobre el propio tubo de acero. Para ello se han acondicionado las suspensiones con el objetivo de mejorar el mojado y la adherencia sobre el acero. A partir de los procesos de EPD y vertido se han obtenido revestimientos cerámicos y metálicos, respectivamente, con espesores de 300-350  $\mu\text{m}$ , homogéneos y fuertemente adheridos a la cara interna del tubo de acero.

**Palabras clave:** *Procesamiento coloidal, deposición electroforética, recubrimientos, Carbonato cálcico, Níquel*

### Colloidal forming of coatings in the inner walls of a steel pipe

The development of new coating processes has important limitations related to the films thickness and the geometry of the coating substrates. In this work, two colloidal forming processes are proposed for manufacturing ceramic and metallic coatings on the inner surface of a steel pipe. Ceramic coatings of  $\text{CaCO}_3$  have been formed by electrophoretic deposition (EPD). Aqueous stable suspensions were prepared and an electrophoretic cell was designed, in which the steel tube to be coated acted simultaneously as container and working electrode. Nickel films were prepared by filling the pipe with the suspension and rotating to fully wet the steel surface. Nickel suspensions were formulated focusing an improved wettability and adherence to the steel surface by using binders. From these processes, ceramic and metallic coatings with 300-350  $\mu\text{m}$  in thickness, homogeneous and strongly adhered to the inner surface of the steel pipe have been obtained.

*Key words:* *Colloidal processing, electrophoretic deposition, coatings, calcium carbonate, nickel*

## 1. INTRODUCCIÓN

La modificación superficial de aceros es necesaria en numerosas aplicaciones en ingeniería, entre las que se puede mencionar el transporte a través de sólidos porosos (1-3), tales como flujo de gases, mojado, intercambiadores de calor, etc., o la protección contra la degradación superficial de los mismos (4,5), bien sea por corrosión, desgaste, rayado, etc. Una de las opciones más versátiles para modificar las características del acero es mediante el conformado de recubrimientos, tanto cerámicos como metálicos.

Las mayores restricciones de las técnicas actuales de fabricación de recubrimientos son las derivadas de la geometría del sistema y del espesor final a conseguir (6). Sin embargo, el procesamiento coloidal de suspensiones ofrece distintas alternativas a la fabricación de recubrimientos gruesos y sobre geometrías no planas, aspectos limitantes en las tecnologías actuales. Además de versatilidad en geometría, el procesamiento coloidal de polvos permite mejorar las propiedades finales de los productos, reduciendo el número y tamaño de defectos y aumentando la reproducibilidad del proceso (7). Junto a estas ventajas cabe añadir el interés que están suscitando los recientes estudios encaminados a utilizar la aproximación coloidal también en el conformado de metales [8].

En este trabajo se proponen dos rutas distintas para la obtención de revestimientos gruesos en la superficie interna de tuberías de acero. Por una parte, se estudian las condiciones de obtención de revestimientos cerámicos, haciendo uso de la técnica de deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones acuosas de  $\text{CaCO}_3$ . Por

otra parte, se contempla la posibilidad de preparar revestimientos metálicos mediante el vertido y rotación de la tubería que contiene una suspensión acuosa estable de polvos de níquel, en la que la presencia de aglomerantes permite mejorar la adherencia al substrato.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterización del acero a recubrir.

Los tubos a recubrir son de acero 10CrMo910, recogido en las normas ASTM como una tubería de acero A335 grado P2. Los tubos recubiertos son de 10 cm de longitud, 5 cm de diámetro interior y 7 cm de diámetro exterior. El protocolo de limpieza y preparación de la superficie a recubrir incluye el desengrasado, la desoxidación y la activación de la superficie del mismo.

La degradación del acero con la temperatura se determinó mediante estudios microestructurales y la evaluación de la dureza Rockwell b. Para la caracterización microestructural se utilizaron técnicas de metalografía estándar utilizando un microscopio óptico de luz reflejada modelo Vanox AHMT-3 (Olympus). Se prepararon secciones transversales y longitudinales de muestras sometidas a temperaturas de hasta 1000°C según la norma ASTM E3, y se atacaron químicamente por inmersión en nital al 5% durante 5 s, de acuerdo con la norma ASTM E107. El tamaño de grano se estimó empleando el método

comparativo recogido en la norma ASTM E112. La composición se determinó por análisis de imagen (Image Pro Plus 4.0 program) seleccionando 10 áreas al azar en una micrografía con magnificación 200X. La dureza Rockwell se determinó de acuerdo con la norma ASTM E18, utilizando un equipo con un penetrador con punta en forma de bola de 1/6 in (1,588 mm) y un peso de 100 kgf.

A medida que aumenta la temperatura se aprecia una leve decarburización superficial del acero y un incremento del tamaño de grano. En los aceros tratados a 1000°C durante 1 h se observa la decarburización a lo largo de 400  $\mu\text{m}$  desde la superficie. El tamaño de grano aumenta de ASTM 8,0 (22 $\mu\text{m}$ ) a ASTM 6,5 (38  $\mu\text{m}$ ), lo que hace que la dureza baje de HRb 80 (150HB) a HRb76 (139HB). Según esto, el tratamiento térmico de 1000°C/1 h conduce a transformaciones microestructurales en la superficie, pero las sollicitaciones estructurales demandadas a este material no se reducen significativamente.

## 2.2. Preparación de revestimientos cerámicos ( $\text{CaCO}_3$ ).

Se ha utilizado  $\text{CaCO}_3$  de pureza 99,9% (MERK, Alemania) con una densidad aparente de 2,67 g/cm<sup>3</sup>, un tamaño medio de partícula de 15  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 0,4 m<sup>2</sup>/g. Se prepararon suspensiones acuosas con contenidos en sólidos de 5 y 20 % en peso, homogeneizando en molino de bolas. Tras 20 h de molienda se alcanzó un tamaño medio de partícula de 3,5  $\mu\text{m}$  y pH 9. Para la estabilización de las suspensiones de  $\text{CaCO}_3$  se utilizaron dos dispersantes, un polielectrolito de base ácido carbónico, Dolapix CE64 (Zshimmer-Schwarz, Alemania), e hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). Como aglomerante se utilizó carboximetil celulosa de sodio comercial, CMC (Blanose 7LFD, Hercules, Holanda).

La estabilidad de las suspensiones de  $\text{CaCO}_3$  se estudió en términos de potencial zeta y sedimentación. Se midió el potencial zeta de suspensiones preparadas a pH 9 (sin TMAH) y pH 10 (con TMAH) y diluidas hasta una concentración en sólidos de 0,2 g/l en función del contenido de dispersante. Las medidas se llevaron a cabo por microelectroforesis (Zeta-Meter, USA). Los estudios de sedimentación se realizaron en probetas de 25 ml usando suspensiones al 5 % en peso, en función de la cantidad de defloculante adicionado y de CMC. La conductividad de las suspensiones se midió con un conductímetro (WTW, modelo LF320, Alemania).

Los revestimientos de  $\text{CaCO}_3$  se conformaron por EPD. Los ensayos de EPD se realizaron en modo galvanostático aplicando densidades de corriente de hasta 15 mA/cm<sup>2</sup> durante 2 min. Para ello se utilizó una fuente de potencia modelo 433-3250 (Labconco). Se diseñó una célula de electroforesis que consistía en dos soportes de teflón (figura 1), uno de ellos perforado. En este montaje el tubo queda ajustado entre ambos soportes mediante un sistema de juntas, de forma que el propio tubo actúa simultáneamente de contenedor de la suspensión y de electrodo de trabajo o sustrato. Como contratelectrodo se utilizó un hilo de Pt centrado en el eje del tubo, de tal forma que al aplicar la corriente eléctrica se genera un campo eléctrico de simetría radial. La sinterización de los revestimientos obtenidos se llevó a cabo en atmósfera de 100%  $\text{CO}_2$  a temperaturas entre 700 y 1000°C y tiempos de permanencia de 30 y 60 min.

## 2.3. Preparación de revestimientos metálicos (Ni).

Se ha utilizado un polvo comercial de níquel (Inco, T110, Canadá), con una densidad aparente de 8,7 g/cm<sup>3</sup>, un tamaño medio de partícula de 2,5  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 1,0 m<sup>2</sup>/g. Se prepararon suspensiones acuosas de níquel al 34 % vol (83 % peso), homogenei-



Figura 1. Soportes de nylon para el tubo de acero que constituyen la célula de electroforesis.

zándolas con una de sonda ultrasónicas de 400 W (IKA U400S, Alemania) durante 2 min. Como dispersante se empleó un polielectrolito comercial, (Duramax D3005, Rohm and Haas, USA). Como aglomerante se utilizó una mezcla 1:1 de emulsiones de látex comerciales (Duramax B1000 y B1050, Rohm and Haas, USA) en concentraciones de 5 y 10 % peso, reduciendo el contenido en sólidos de las suspensiones a 30 y 26 % vol (80 y 76 % en peso), respectivamente.

Los revestimientos de níquel se conformaron vertiendo la suspensión dentro del tubo de acero y haciéndolo rodar sobre una superficie plana a una velocidad tal que permitiera el flujo homogéneo y uniforme de la suspensión sobre las paredes del tubo. Paralelamente, con la misma suspensión se colaron piezas sobre un molde rectangular, metálico y no poroso. Dichas piezas se utilizaron para realizar estudios de sinterización estáticos y dinámicos. La sinterización dinámica se estudió usando un dilatómetro Netzsch, (Alemania) en atmósfera de  $\text{CO}_2$  hasta temperaturas de 1000°C. Los revestimientos de níquel se sinterizaron a 650°C en 100%  $\text{CO}_2$  durante 1 h.

## 2.4. Caracterización de los revestimientos.

La textura de las capas obtenidas se caracterizó por Microscopía Electrónica de Barrido, y su composición se analizó por Espectroscopía de Energías Dispersivas y Difracción de Rayos X.

### 3. RESULTADOS Y DISUSIÓN

#### 3.1. Conformado de revestimientos de CaCO<sub>3</sub>

La figura 2 muestra el valor del potencial zeta y del volumen del líquido sobrenadante medido en los ensayos de sedimentación en función de la cantidad de defloculante utilizado, para suspensiones con y sin TMAH. El potencial zeta de la suspensión a pH 9 es muy bajo (-7 mV), posiblemente debido a la proximidad del punto isoelectrico (pH 7,3) (9) y a la parcial disolución del CaCO<sub>3</sub>, que produce un aumento de la concentración iónica de la suspensión (Ca<sup>+2</sup> y (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>). Al añadir TMAH hasta pH 10 el potencial zeta aumenta ligeramente (-10 mV). Con la adición del polielectrolito el potencial zeta duplica sus valores, -15 mV con 0,8 % de dispersante a pH 9, y -20 mV con adiciones desde 0,2 % de dispersante a pH 10. En ambos casos la tendencia a la sedimentación disminuye al aumentar el contenido de dispersante, pero no se llega a evitar totalmente. Para reducir la sedimentación se han añadido distintas concentraciones de CMC (hasta 2,4%) antes de la molienda, comprobándose que la adición de 0,2 % era suficiente para evitar la sedimentación.

Para la obtención de recubrimientos por EPD se han aplicado densidades de corriente de hasta 15 mA/cm<sup>2</sup> durante 2 min, obteniéndose tras el secado depósitos homogéneos fuertemente adheridos a la superficie interior del tubo de acero. La figura 3 muestra la evolución

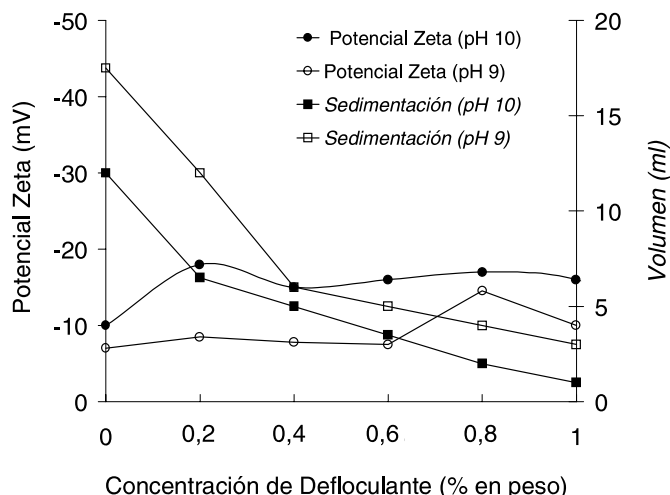


Figura 2. Evolución del potencial zeta y del volumen del líquido sobrenadante de los ensayos de sedimentación en función de la concentración de dispersantes.

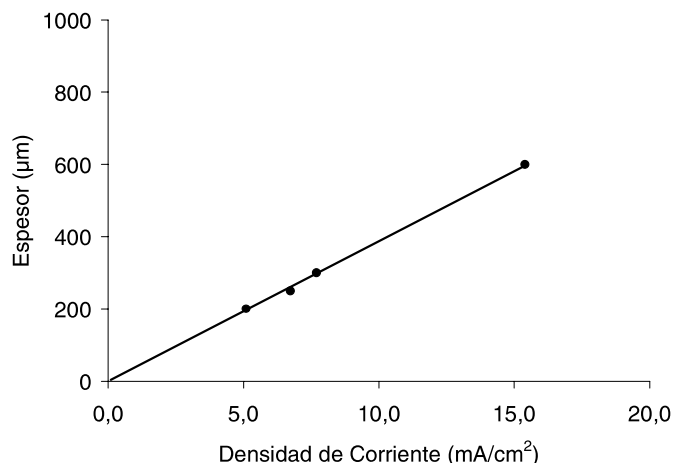


Figura 3. Evolución del espesor del revestimiento con la densidad de corriente aplicada en los ensayos de EPD

del espesor de los recubrimientos obtenidos con el potencial aplicado sobre una suspensión optimizada (20 % peso de concentración en sólidos, 0,8 % peso de Dolapix CE64, pH 10 y 0,2 % peso de CMC). El gráfico muestra que bajo dichas condiciones eléctricas pueden conformarse revestimientos homogéneos en verde con espesores entre 200 y 600 µm. Al aplicar densidades de corriente < 5 mA/cm<sup>2</sup> no se obtienen recubrimientos uniformes.

La figura 4 muestra una fotografía de un revestimiento de CaCO<sub>3</sub> con un espesor en verde de 350 µm, conformado por EPD en 2 minutos aplicando una densidad de corriente de 13,3 mA/cm<sup>2</sup> (24V).

La sinterización de los revestimientos obtenidos se llevó a cabo en atmósfera de 100% CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 700 y 1000°C y tiempos de permanencia de 30 y 60 min. Los revestimientos tratados por debajo de 900 °C no llegaron a sinterizar. Tras los tratamientos a 900°C y 30 min se obtuvieron recubrimientos sinterizados y homogéneos pero que presentaban una pobre adherencia a la pared interior del tubo de acero. Sin embargo, con un tratamiento a 900°C durante 60 min se obtuvieron recubrimientos sinterizados, homogéneos y fuertemente adheridos al sustrato. La buena adherencia se mantenía con tratamientos a 1000°C, pero los revestimientos obtenidos aparecían agrietados.

En la figura 5 se muestra la microestructura del revestimiento obtenido a 900°C/60 min, en la que se observa claramente la presencia de dos zonas en la capa. Los resultados de los análisis realizados por

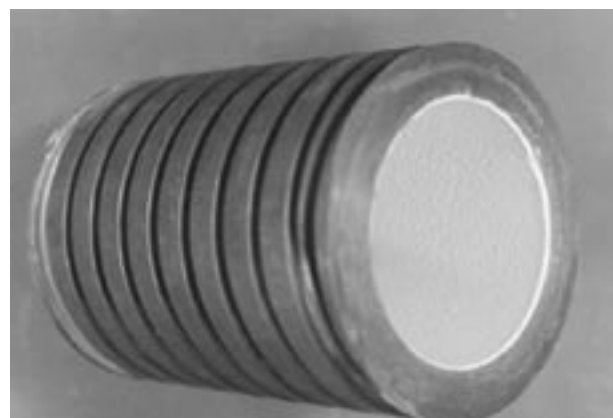


Figura 4. Fotografía de un revestimiento de CaCO<sub>3</sub> en verde, obtenido aplicando 15 mA/cm<sup>2</sup> durante 1 min.

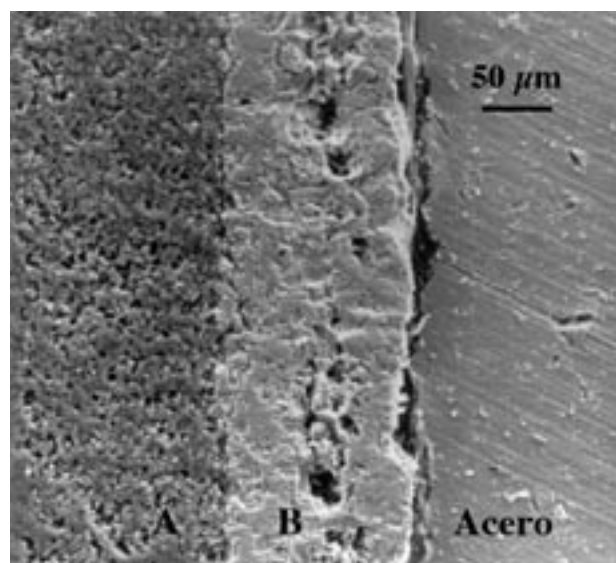


Figura 5. Micrografía (MEB) de la capa de CaCO<sub>3</sub> obtenida tras un tratamiento térmico de 900°C y 60 min.

EDX confirman que la región A está compuesta de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que la región B está compuesta por: 64,6 % de Fe, 4,6 % de Ca, 0,8 % de Cr y 30,0 % de O. El alto contenido en hierro sugiere que esta capa se ha desarrollado durante el tratamiento térmico por unión química entre el acero y el  $\text{CaCO}_3$ . Esta interfaz proporciona una mayor unión entre el revestimiento y el tubo de acero por lo que se estudió con mayor detalle. En la región B se aprecia la formación de una línea central marcada por la presencia de poros. El análisis de la zona cercana al  $\text{CaCO}_3$  muestra la presencia de Ca y Fe, y la ausencia de Cr, uno de los elementos aleantes del acero utilizado como sustrato. Sin embargo, el análisis de la zona cercana al acero muestra que el contenido en Ca disminuye significativamente con respecto a la concentración de Fe. La relación en peso de  $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  pasa de 0,15 a 0,02 %. Además, en esta zona se detecta la señal de Cr, con un porcentaje atómico de 2,4 %, muy similar al del acero utilizado, con un porcentaje atómico de Cr de 2,6 %.

En principio, podría pensarse que la porosidad que aparece en la interfaz delimitara la superficie del tubo de acero, sometida a degradación durante la deposición y el secado. La aparición de Ca en la fase cercana a la superficie del acero sugiere que durante la sinterización ha tenido lugar la reacción química del  $\text{CaCO}_3$  con el acero, favorecida por la degradación (oxidación) que sufre el acero durante el proceso de EPD. El análisis de DRX del recubrimiento muestra que está formado por los compuestos:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{Ca}_{2,5}\text{Fe}_{13,5}\text{O}_{25}$ , destacando la ausencia de compuestos de Cr. Los diferentes análisis microestructurales y químicos corroboran la formación de una interfaz compuesta por diferentes óxidos que asegura la adherencia del revestimiento, amortiguando las tensiones residuales derivadas de la diferencia entre los coeficientes de dilatación de los materiales unidos.

### 3.2. Conformado del recubrimiento de Ni

Se prepararon suspensiones estables y homogéneas de níquel con alto contenido en sólidos (34 % vol) defloculadas con 0,6 % peso de Duramax D3005. Sin embargo, estas suspensiones no mojan la superficie del acero. Para mejorar la adherencia se añadieron aglomerantes en concentraciones de 5 y 10 % en peso, obteniéndose suspensiones similares a las empleadas para el colaje en cinta. Una adición del 5% de aglomerante supone un incremento de viscosidad y del comportamiento pseudoplástico de la suspensión dificultando el flujo de la misma, a pesar de que el contenido en sólidos queda reducido al 30 % vol. La adición del 10 % supone una reducción de la viscosidad, mejorando sensiblemente la fluidez de la suspensión. En este caso, el contenido en sólidos queda reducido al 26 % en volumen. Una vez obtenido el revestimiento por vertido y rotación del tubo, se dejó secar durante 24 h en condiciones ambientales. Tras el secado se obtuvo un recubrimiento de níquel homogéneo y sin fisuras de 350  $\mu\text{m}$  de espesor (figura 6).

La figura 7 muestra los resultados de la dilatometría realizada en atmósfera de 100 % de  $\text{CO}_2$ , donde se observan claramente dos picos a 580 y 700°C. El primero corresponde, fundamentalmente, a la eliminación de la materia orgánica (aglomerante), como sugiere la pérdida de peso de la pieza sinterizada a 580°C (>5%). No obstante, a esta temperatura comienza la formación de los primeros cuellos de sinterización. El segundo pico de la dilatometría corresponde al punto de máxima contracción. De acuerdo con trabajos previos, la densificación alcanza un máximo a 1000°C, temperatura a partir de la cual solo tiene lugar el crecimiento del grano (9).

Teniendo en cuenta que a 580°C ya ha empezado la sinterización, los revestimientos de níquel se sinterizaron a 650°C en 100%  $\text{CO}_2$  durante 1 h. La micrografía de la figura 8 corresponde a una sección transversal del revestimiento, de la interfaz y la superficie del tubo

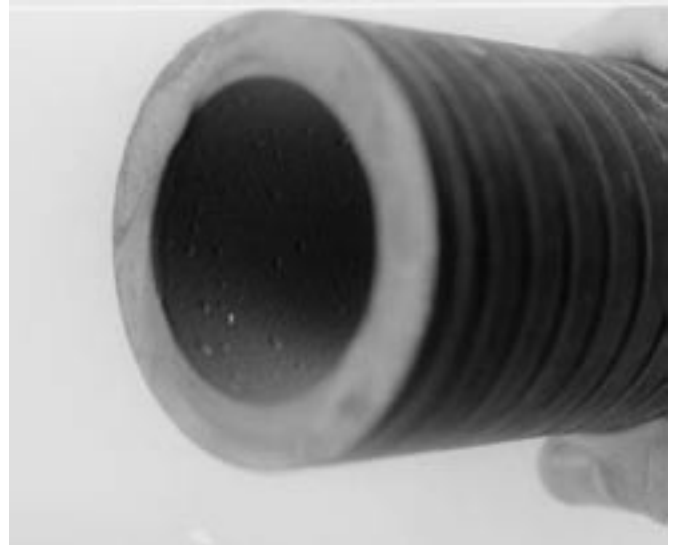


Figura 6. Fotografía de un revestimiento de níquel en verde

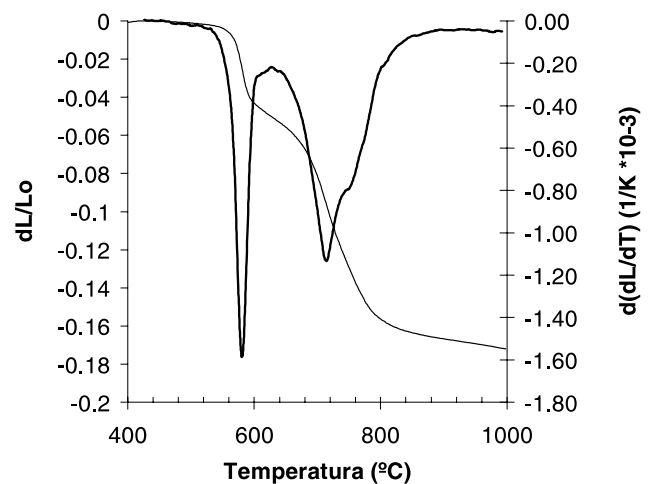


Figura 7. Dilatometría de los testigos de níquel en atmósfera de  $\text{CO}_2$

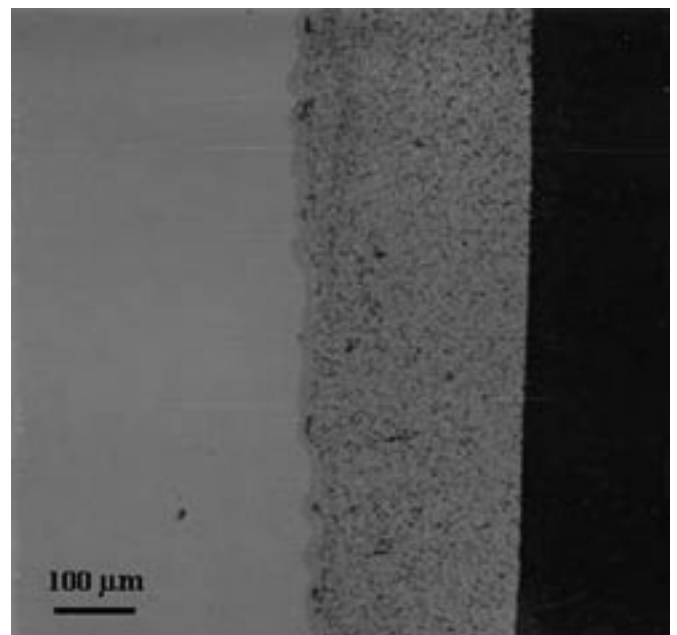


Figura 8. Micrografía (MEB) de la capa de níquel obtenida tras un tratamiento térmico de 650°C y 60 min.

de acero. Del estudio microestructural se desprende que la capa tras la sinterización tiene un espesor homogéneo y constante de  $\sim 300 \mu\text{m}$ , a lo largo de la superficie interior del tubo de acero. Además el revestimiento permanece adherido al acero y sin fisuras; observándose la formación de una interfaz de unas pocas micras ( $15\text{-}25 \mu\text{m}$ ) cuya composición, determinada por EDX, es  $> 99 \%$  hierro. La ausencia de elementos aleantes del acero sugiere la posibilidad de que esta interfaz tenga su origen en la oxidación de la superficie del acero antes del secado del revestimiento.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado la viabilidad del conformado coloidal para la fabricación de revestimientos porosos tanto cerámicos como metálicos en la cara interna de un tubo de acero. Se han preparado suspensiones estables de  $\text{CaCO}_3$  mediante la adición de un polielectrolito a pH 10. La adición de un aglomerante previene la sedimentación del  $\text{CaCO}_3$  en suspensión y mejora la adherencia del depósito a la superficie del acero durante el conformado en verde. Se han obtenido por EPD revestimientos de  $\text{CaCO}_3$  homogéneos y fuertemente adheridos, con espesores entre  $200$  y  $600 \mu\text{m}$ . Se ha observado que durante la sinterización del  $\text{CaCO}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  en  $100\% \text{CO}_2$  se desarrolla una interfaz entre el acero y la capa que determina la unión entre ambos materiales. Se ha demostrado que tras el tratamiento térmico el acero no pierde sus propiedades estructurales y que la degradación microestructural tan solo afecta a la zona superficial.

Para la obtención de revestimientos metálicos se han preparado suspensiones acuosas estables de níquel mediante la adición de un polielectrolito, con un contenido en aglomerantes del  $10\%$ . Se ha demostrado que el aglomerante reduce la sedimentación del níquel

y proporciona una mayor mojabilidad a la suspensión, mejorando la adherencia de la capa al acero. Se han obtenido revestimientos de níquel homogéneos y fuertemente adheridos al acero, con un espesor de  $\sim 300 \mu\text{m}$ , tras un tratamiento térmico de  $650^\circ\text{C}$  -  $1\text{h}$  en atmósfera  $100\% \text{CO}_2$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (MAT2000-0949). La Dra. Ferrari agradece al CSIC y al Fondo Social Europeo la financiación de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. I. Nettleship. "Applications of porous ceramics", *Key Eng. Mater.* **122-124**, 305 (1996).
2. M.E. Rojas, J.I. Arjona. "Thermal gradient avoidance under stratified two-phase flow in DSG by capillar structures", *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium on Solar Concentrating Technologies*, *Journal Physique IV* **9**, 3 (1999).
3. X. F. Peng, G.P. Peterson, X.J. Lu. "Analysis rewetting in circular channels with internal grooves", *J. Thermophysics and Heat Transfer.* **7**, 334 (1993).
4. Y. Castro, A. Durán, R. Moreno, B. Ferrari. "Thick sol-gel coatings produced by electrophoretic deposition (EPD)", *Adv. Mater.* **14** [7] 505 (2002).
5. S. Jahanmir, ed. "Friction and wear of ceramics", Marcel Dekker, New York (EEUU) 1993.
6. J.S. Reed. "Principles of ceramics processing", pp. 562-82, John Wiley & Sons, Inc., New York (EEUU) 1995.
7. F.F. Lange. "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [1] 3 (1989).
8. A.J. Sánchez-Herencia, A.J. Millán, M.I. Nieto, R. Moreno. "Aqueous colloidal processing of nickel powder", *Acta Mater.* **49**, 645 (2001).
9. G. Tarí, J.M.F. Ferreira. "Colloidal processing of calcium carbonate", *Ceram. Int.* **24**, 527 (1998).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03

