



universidad
de león



Escuela de Ingenierías Industrial, Informática y Aeroespacial

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

Trabajo de Fin de Grado

OPTIMIZACIÓN DEL ELECTROPULIDO PARA PIEZAS
OBTENIDAS MEDIANTE FABRICACIÓN ADITIVA

IMPROVEMENT OF THE ELECTROPOLISHING FOR
METAL ADDITIVE MANUFACTURING PARTS

Autor: César Fernández Rodríguez

Tutor: Pablo Rodríguez Mateos

(Julio, 2022)

UNIVERSIDAD DE LEÓN
Escuela de Ingenierías Industrial, Informática y Aeroespacial

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA
Trabajo de Fin de Grado

ALUMNO: César Fernández Rodríguez

TUTOR: Pablo Rodríguez Mateos

TÍTULO: OPTIMIZACIÓN DEL ELECTROPULIDO PARA PIEZAS OBTENIDAS MEDIANTE FABRICACIÓN ADITIVA.

TITLE: IMPROVEMENT OF THE ELECTROPOLISHING FOR METAL ADDITIVE MANUFACTURING PARTS.

CONVOCATORIA: Julio, 2022

RESUMEN:

Se trata de un trabajo teórico experimental, en el cual hemos estudiado la optimización del proceso de electropulido (EP) para piezas metálicas obtenidas mediante fabricación aditiva (AM). Para ello, hemos ido observando el comportamiento de las piezas sometidas a los ensayos, a partir de los cuales hemos obtenido una serie de resultados, en los que posteriormente en función de los mismos y de la observación del aspecto final de la pieza, basándonos en las bases teóricas de este proceso hemos variado los principales parámetros, los cuales se basan en la ley de Faraday, a fin de obtener el resultado más efectivo para este material en concreto que es el AISI 316. Durante estos ensayos hemos visto que el proceso se lleva a cabo en rangos bajos de voltaje frente a rangos mucho más altos de intensidad, lo cual se ve claramente tanto en el estudio teórico previo como en las gráficas de los resultados posteriores en los ensayos que se han realizado para este trabajo. Los mejores resultados han sido obtenidos con el electrolito formado la mezcla de ácido orto-fosfórico (15%) y ácido sulfúrico (75%), a un rango de intensidad alto (3000mA) y durante un tiempo corto de proceso (7 min).

ABSTRACT:

It is about theoretical and experimental work, in which we are studied the improvement of Electropolishing (EP) process for Metal Additive Manufacturing (AM) parts. For it, we have been observing the behaviour of the parts in the experiments done in the lab, after seeing the results and the final aspect of the parts, in based of the theoretical principles of this process, we have been changing the main parameters, that are based in the Faraday's law, in order to the best results for this material in particular that is the AISI 316. During these tests we have seen that the process is carried out in a low range of voltages versus much higher ranges of intensity, that is clearly seen in the previous study of the basics principles in which is based and too in the graphs of the results obtained after the tests done for this work. The best

<p>results have been obtained with the acid mixture of phosphoric acid (15%) and sulfuric acid (75%), to a high intensity range (about 3000mA) and during a short process time (about 7min).</p>	
<p>Palabras clave: Electropulido (EP), Fabricación Aditiva (AM), Optimización, Electroquímica.</p>	
<p>Firma del alumno:</p>	<p>VºBº Tutor/es:</p>

1. Índice de contenidos

1.Índice de contenidos	2
1.1 Índice de figuras	3
1.2 Índice de gráficos	5
1.3 Índice de tablas	5
2.Introducción.....	6
3.Objetivos	7
4.Principios y fundamentación básica	8
4.1 Celda electrolítica.....	8
4.2 Origen de la corriente causada, a través del electrolito durante el EP ...	10
4.3 Leyes de Faraday.....	20
4.4 Reacciones químicas en el electropulido del acero.....	22
5.Importancia actual en fabricación aditiva o additive manufacturing (AM)	25
5.1 Fabricación aditiva	25
5.1.1 Introducción.....	25
5.1.2 Cómo funciona	26
5.1.3 Aplicaciones	26
5.1.4 Consideraciones de diseño	28
5.1.5 Fabricación aditiva para metales.....	29
5.1.6 Procesos de fabricación aditiva.....	30
5.2 Aplicaciones de la fabricación aditiva (AM) metálica.....	33
5.3 Influencia de los parámetros de proceso.....	35
5.4 Conclusiones.....	35

6. Electropulido en piezas fabricadas mediante AM (Fabricación Aditiva)	37
6.1 Introducción.....	37
6.2 Experimentación.....	38
6.2.1 Descripción del ensayo	39
7. Estudio del electropulido	40
7.1 Curva de polarización.....	40
7.2 Capa viscosa.....	41
7.3 Principales factores del proceso.....	43
7.4 Material de la pieza de trabajo	48
7.5 Usos y aplicaciones.....	49
8. Parte experimental	51
8.1 Montaje teórico experimental	51
8.2 Montaje llevado a cabo en el laboratorio.....	52
8.3 Factores tenidos en cuenta para los ensayos.....	55
8.4 Resultados de los ensayos	56
9. Conclusiones y resultados.....	73
9.1 Parámetros de rugosidad	73
9.2 Resultados y conclusiones.....	77
10. Bibliografía	82
10.1 Referencias	82

1.1 Índice de figuras

• Fig. 4. 1 Celda electrolítica de NaCl.	9
• Fig. 4. 2 Interfase electrificada.	11
• Fig. 4. 3 Doble capa en más detalle.	11
• Fig. 4. 4 Equivalente eléctrico.....	12
• Fig. 4. 5 Curva de la energía de activación en las reacciones de la interfase.....	12
• Fig. 4. 6 Diferencia de potencial de un electrón a través de la doble capa.	13
• Fig. 4. 7 Pequeños cambios en el potencial producen grandes cambios en la intensidad debido a su relación exponencial.	15
• Fig. 4. 8 Celda electrolítica de CuSO ₄	20
• Fig. 4. 9 Disolución electrolítica del acero.	22
• Fig. 5. 1 Pequeño esquema de la AM.....	27
• Fig. 5. 2 Tipos de relleno interior en las piezas de AM.	29

- Fig. 5. 3 Clasificación de la AM por el método de adhesión o unión del material..... 30
- Fig. 5. 4 Ejemplo de una máquina de proceso para AM. 31
- Fig. 5. 5 Proceso de recubrimiento láser. 32

- Fig. 6. 1 a) Esquema de una instalación de electropulido. b) Concentración del campo eléctrico de los iones alrededor de los picos y los valles de un componente de AM. c) Superficie rugosa. d)Superficie más lisa tras el electropulido. 38

- Fig. 7. 1 Curva de polarización. 40
- Fig. 7. 2 Capa viscosa adyacente al ánodo. 41
- Fig. 7. 3 Capa viscosa adyacente al ánodo. 42
- Fig. 7. 4 Esquema del a) modelo de la película de sal, b) modelo adsorbato aceptor..... 43
- Fig. 7. 5 Variación de la densidad de corriente conforme a la concentración del ácido en el electrolito. 45
- Fig. 7. 6 Comportamiento asintótico de la disminución de la rugosidad media, Ra, frente al tiempo de EP. 46
- Fig. 7. 7 Arriba se muestra el AM 316 desde el inicio hasta el final del proceso, y en las imágenes de debajo el 316 estándar en el mismo orden. 48
- Fig. 7. 8 Diagrama de flujo del EP del acero inoxidable. 48
- Fig. 7. 9 a) Rectificado mecánico, b) pulido mecánico, c) electropulido (EP). 50
- Fig. 7. 10 Curvas de densidad de corriente-voltaje para comprobarla resistencia a la corrosión de un metal para diferentes tipos de procesos marcados con las líneas en la imagen..... 50

- Fig. 8. 1 Montaje experimental. 52
- Fig. 8. 2 Fuente de alimentación regulable..... 53
- Fig. 8. 3 Celda electrolítica. 54
- Fig. 8. 4 IEG 54
- Fig. 8. 5 Circuito del electrolito. 55

- Fig. 9. 1 Principio de operación 74
- Fig. 9. 2 Componentes de un rugosímetro perfilométrico. 74
- Fig. 9. 3 Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación..... 75
- Fig. 9. 4 Designación de algunos parámetros de rugosidad..... 76
- Fig. 9. 5 Parámetros R_t 76
- Fig. 9. 6 Imagen de la pieza procesada..... 78
- Fig. 9. 7 Imagen de cómo se lleva a cabo el análisis mediante el microscopio óptico..... 79

- Fig. 9. 8 Imagen de la parte rugosa de la pieza tomada con el microscopio óptico. 80
- Fig. 9. 9 Imagen de la parte lisa de la pieza tomada con el microscopio óptico. 80

1.2 Índice de gráficos

- Gráfico 8. 1 57
- Gráfico 8. 2 58
- Gráfico 8. 3 59
- Gráfico 8. 4 60
- Gráfico 8. 5 62
- Gráfico 8. 6 64
- Gráfico 8. 7 67
- Gráfico 8. 8 68
- Gráfico 8. 9 70
- Gráfico 8. 10 71
- Gráfico 8. 11 72

1.3 Índice de tablas

- Tabla 9. 1 Pieza 2 parte rugosa..... 77
- Tabla 9. 2 Pieza 2 parte lisa. 77

2. Introducción

La introducción refleja cómo se desarrolla el estudio o trabajo y de lo que trata para llevar a cabo su desarrollo. Los inicios de este tipo de proceso, cuando y quiénes fueron los primeros en contribuir en su desarrollo y en lo que se basaron para poder llevarlo a cabo, ya sean, principios físicos, químicos, estudios anteriores que fueron realizados por otros autores, otros métodos anteriores que se asemejan a la técnica o que se basan en algún principio que usan para la técnica descrita en concreto.

Los principios en los que se basa este proceso electroquímico fueron descubiertos en el siglo XIX por Faraday. Las leyes de la electrólisis fueron establecidas en el año 1833, que fundaron la base de los conocidos métodos de electrodeposición y disolución.

Este proceso se empezó a llevar a la práctica por Jacquet al cual le dieron la patente en el año 1930.

Más adelante sobre el 1960, lo empezaron a usar compañías tecnológicas muy importantes, en multitud de productos manufacturados por ellas, desde componentes de electrónica hasta componentes de la industria aeroespacial.

Este método consiste en someter al metal en cuestión a este proceso de acabo químico por el cual este se disuelve electrolíticamente, ion por ion, los cuales son arrancados de la superficie del metal, sería básicamente como el ánodo de una celda electrolítica, por lo que reduciremos la microrugosidad, se podría también mejorar la características de tal manera que reduzcamos el riesgo de adhesión de suciedad o residuos mejorando la limpieza de la superficie, mejorando las propiedades superficiales de este material. También se usa para eliminar rebabas, abrillantar y pasivar.

Dicho esto, otra ventaja respecto al pulido de superficies mecánico, sería que eliminamos las tensiones mecánicas y térmicas, también se mejoraría la resistencia a la corrosión. Más ventajas serían que este método es bastante factible en piezas con geometrías complejas, por eso es válido para piezas metálicas obtenidas mediante fabricación aditiva, se puede aplicar a piezas de casi cualquier tamaño, siempre y cuando el equipo de EP (electropulido o electropolishing) sea adecuado.

3. Objetivos

Se trata de un trabajo teórico-experimental, en el cual, inicialmente se llevará a cabo una fundamentación del proceso de EP (electropulido o electropolishing), describiendo todos los principios en los cuales se basa este proceso sin entrar en detalle, ya que el objetivo principal de este trabajo no es estudiar a fondo los principios teóricos del proceso, sino que se trata de explicar en qué consiste el proceso desde un punto de vista más enfocado a el impacto que tiene actualmente en la industria, de manera que estará más centrado en el propio proceso de EP que en sus principios teóricos de física-química.

Para ello se estudiarán aspectos como pueden ser; temperatura, cantidad de corriente a la que se tiene que hacer dicho proceso, comparativa de voltaje y densidad de corriente, el tipo de electrolito que se usa en función del metal que sea, como se comportan las capas superficiales de las cuales se lleva a cabo el arranque de este material, cuáles serían las condiciones más óptimas para llevar a cabo dicho proceso, y otros muchos aspectos de los cuales se hablará más adelante y de forma más detallada, siendo aspectos fundamentales y de los cuales depende este proceso y que pueden variar muy ampliamente.

Después de la fundamentación, la explicación de todos los procesos, las condiciones de proceso y todos los factores que influyen en él, se procederá a explicar los ensayos llevados a cabo en el laboratorio sobre dicho tema, mostrando, tablas, resultados y conclusiones.

Siendo el objetivo principal de estos ensayos, primeramente, ver y entender cómo funciona el proceso, buscar la mayor optimización del mismo, entender todos los factores que influyen en él y buscar los mejores resultados posibles, todo ello se va a llevar a cabo con piezas de acero inoxidable (Stainless Steel) el cual se especificará más adelante que condiciones tiene y también con diferentes tipos de electrolitos, bien sean disoluciones en agua o mezclas de diferentes ácidos, principalmente van a ser usados ácidos y sales.

En principio el tipo de metal tratado va a ser siempre el mismo, el cual se especificará más adelante qué tipo de acero es y qué condiciones tiene, y asimismo cómo va a reaccionar dicho metal en cada ensayo, obteniendo una serie de resultados, tablas, gráficos de polarización, etc. (tensión – intensidad de corriente) y sacando así diferentes resultados y conclusiones, los cuales serán discutidos y comparados.

4. Principios y fundamentación básica

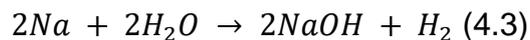
El principal principio en el que se basa este proceso como ya se dijo en la introducción, es en las Leyes de la electrólisis de Faraday y todo lo que conllevan las mismas, de manera similar a lo que ocurre dentro de una celda electrolítica.

4.1 Celda electrolítica

Una celda de electropulido, básicamente se basa en el mismo funcionamiento que una celda electrolítica, la cual consiste en dos electrodos sumergidos en un electrolito, que puede ser una disolución salina, disolución ácida o solamente un ácido o mezcla de los mismos, para así favorecer el paso de los iones que se van difundiendo en el electrolito. En este tipo de celdas no se producen reacciones espontáneas como se producirían en las celdas galvánicas, sino que hay que conectarlas a una fuente externa de energía para que estas reacciones ocurran y se produzca la electrólisis por medio de una fuente conectada al electrodo positivo (ánodo) en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación, es decir, es el electrodo del cual salen los electrones o el que pierde electrones de ahí su signo positivo y por eso es el encargado de realizar la semirreacción de oxidación ya que pierde los electrones, lo que conlleva también a que del ánodo se desprendan iones positivos del metal del cual está formado el electrodo y estos iones (de signo positivo) pasen al electrolito y del electrolito serían atraídos por el electrodo negativo que es el cátodo, y el electrodo negativo (cátodo) en el cual se produce la semirreacción de reducción, es decir, sería el electrodo que absorbe los electrones por eso es el que tiene el signo menos y al cual van los iones positivos desprendidos del ánodo. También decir que, por medio de los electrodos ya explicados antes, se formará una especie de disolución anódica y en base a esto, es por lo que se va a producir el fenómeno de electrólisis en el electrolito y a parte se producen otra serie de acontecimientos como el fenómeno de la difusión de los iones en el electrolito que se explicarán más adelante de forma más detallada.

En un elemento conductor, comúnmente un metal, el flujo de electricidad se lleva a cabo por el movimiento de los electrones libres a través este elemento conductor. Pero es diferente de cómo sería en el electrolito, ya que este también conduce la electricidad, pero mediante un mecanismo totalmente diferente. En el electrolito no hay movimiento de electrones ya que estos no salen del metal, sino que se lleva a cabo mediante la ionización del mismo a través de la difusión de los iones dentro del electrolito, ya que estos son los encargados de conducir la electricidad dentro del mismo. Esto ocurre debido al intercambio de los iones positivos y negativos entre los dos electrodos que están sumergidos en el electrolito, es decir, mediante la difusión de los iones en dicho electrolito, los iones de carga + se acercarían al cátodo (-) y los de carga - se acercarían al ánodo (+), entonces a medida que la difusión acerca más iones a ambos electrodos ocurre una neutralización de cada ion. En este caso ya que el ejemplo

mostrado en la figura 1.1 se trata de una celda con electrolito de disolución de NaCl, los iones de carga (-) Cl^- , se neutralizan al acercarse al ánodo que es (+) produciéndose esta tipo de reacción ($2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2$)(4.1), estos átomos neutros de cloro se unen dando lugar a la molécula neutra de Cl_2 , la cual se convierte en gas y puede salir en forma de burbujas a la superficie y los iones de Na^+ al llegar al cátodo (-) se neutralizan por la acción de este y pasan a ser Na^0 ($Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$)(4.2) neutro el cual es sólido y se depositaría en el fondo en estado sólido, pero como el electrolito también tiene agua (H_2O), se produce una reacción secundaria que no deja que el Na^0 en forma de cristal se deposite en estado sólido en el fondo de la celda, sino que reaccionaría con el agua dando lugar a:



Formándose así hidrógeno gaseoso que escapa del cátodo y el $NaOH$ queda rodeando al cátodo.

En definitiva, el paso de la corriente a través del electrolito sería que a medida que la difusión acerca más iones a ambos electrodos ocurre una neutralización continua y el efecto produce la conducción de corriente eléctrica a través del electrolito, de manera similar a la conducción de electricidad a través de un conductor metálico.

En la figura 1.1 se puede ver cómo sería una celda electrolítica formada por dos electrodos de metal, sumergidos en una disolución de $NaCl$.

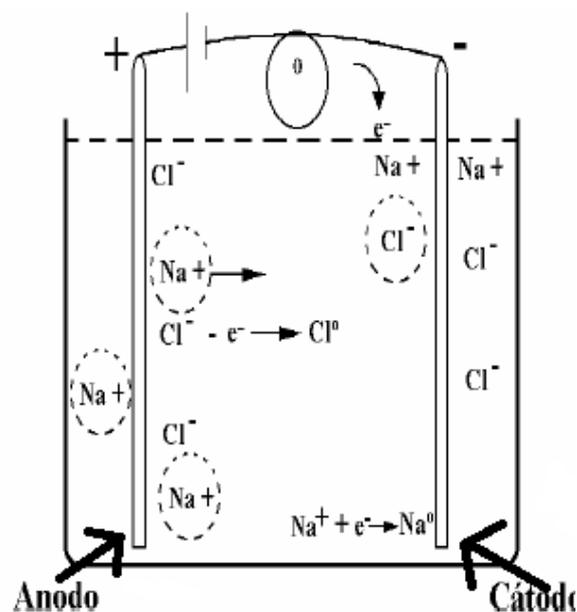


Fig. 4. 1 Celda electrolítica de NaCl.

4.2 Origen de la corriente causada, a través del electrolito durante el EP

Como veremos más adelante este proceso se basa en gran parte en la cantidad de corriente que se hace pasar a través de la pieza de trabajo (ánodo), el electrolito y el contra electrodo (cátodo), aparte de otra serie de factores que ya se verán más adelante, pero la explicación de esta intensidad o densidad de corriente a través del electrolito es clave. Para ellos nos vamos centrar en la demostración y el desarrollo de la ecuación de Butler-Volmer, la cual explica la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente, que tiene lugar en la interfase donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En este proceso electrolítico, en el cual de modo general como ya se dijo antes el ánodo, para el electropulido sería la pieza de trabajo y en la cual se producen la reacción de oxidación, y el cátodo es el electrodo en el que se llevan a cabo la reacción de reducción, como en una celda electrolítica normal.

Para desarrollar bien esta demostración nos vamos basar en el modelo de la doble capa, en este caso, el más sencillo que sería el de Helmholtz el cual describe la distribución de cargas en dos planos simples, uno situado en el OHP (outer Helmholtz plane) y el otro en el electrodo. La explicación del mismo se desarrolla a continuación.

En una interfase electrizada, por ejemplo un electrodo metálico en contacto con un electrolito, al inducirse una carga deliberada mediante la acción de una fuente de tensión, se produce una separación de un número cargas negativas de la parte del electrodo y el mismo número de cargas positivas en la parte del electrolito, es decir el conjunto de la interfase crea una carga neutra de igual número de cargas positivas y de negativas, al separarse estas cargas se crea una diferencia de potencial, que a su vez crea una corriente inducida es decir un movimiento de cargas positivas y negativas que hace que circule corriente.

El término doble capa eléctrica, o simplemente doble capa, suele utilizarse para describir la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites del electrolito. Actualmente se sabe que la interfase no solamente está formada por sólo dos capas o láminas de cargas, una positiva y otra negativa, sino que la situación es algo más complicada, pero se sigue utilizando este término, aunque de forma poco rigurosa, como una aproximación a un sinónimo de interfase electrizada. La siguiente figura muestra como es la distribución de cargas (-) en la parte del electrodo y de cargas (+) en la parte del electrolito, en la zona límite entre un electrodo de metal y un electrolito.

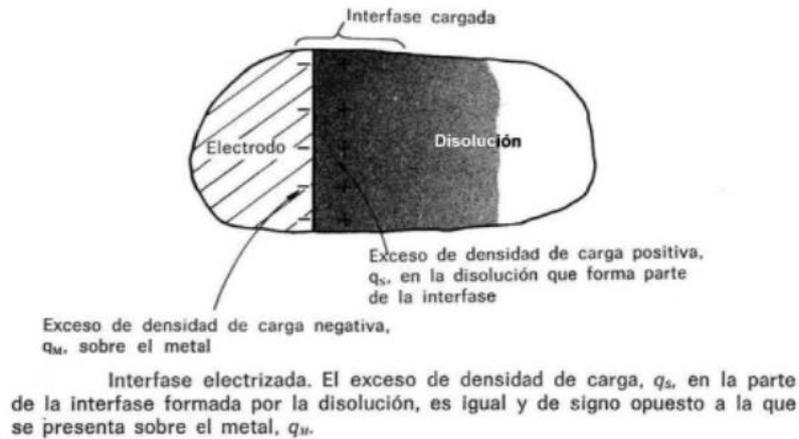


Fig. 4. 2 Interfase electrizada.

La doble capa de forma más detallada de izquierda a derecha se encuentra formada por iones negativos del metal, una fina capa de hidratación formada de la disolución o del electrolito correspondiente y las cargas de polaridad positiva, como se muestra en figura 4.2.

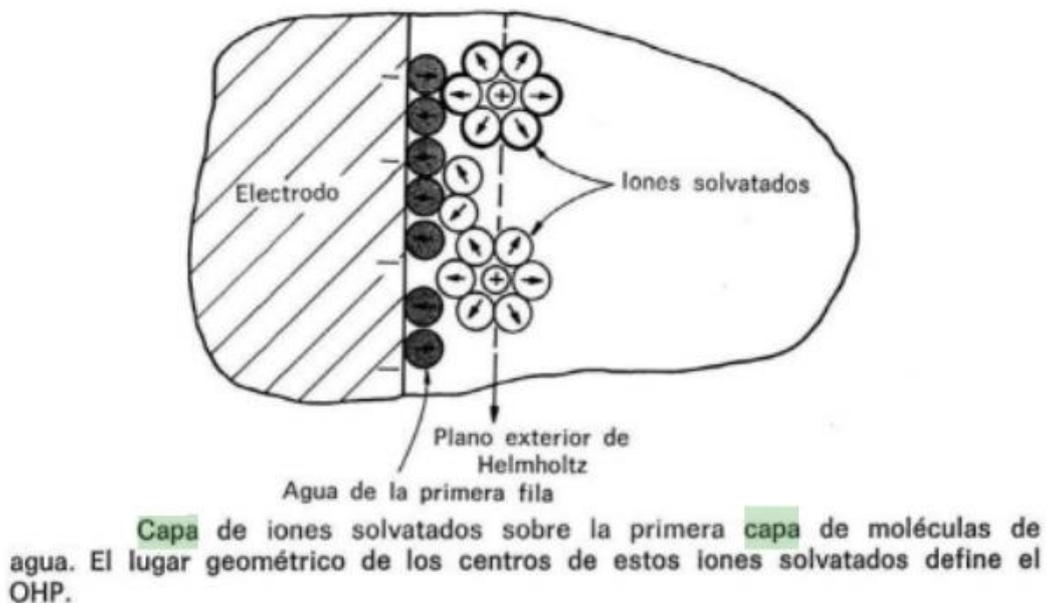
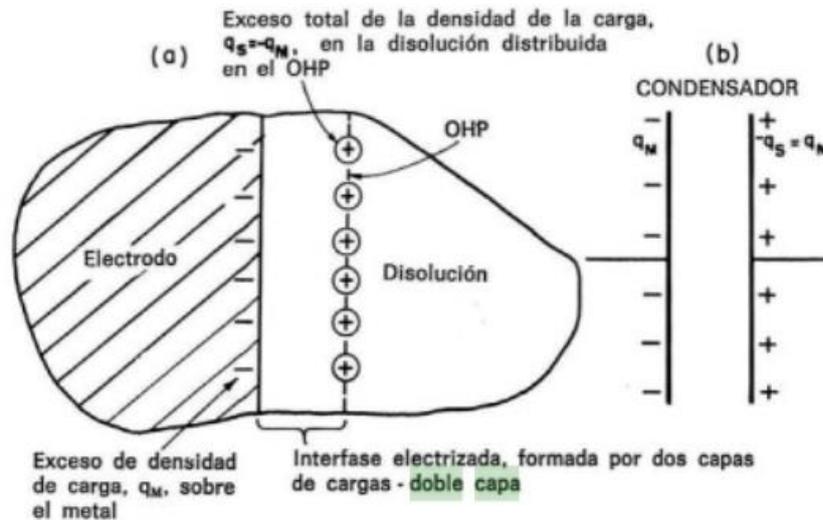


Fig. 4. 3 Doble capa en más detalle.

De forma menos detallada sería como ya se dijo antes, la capa formada por el electrodo de cargas negativas y la capa del electrolito formada por las cargas o iones positivos. Su equivalente eléctrico de dos láminas cargadas de signos opuestos sería un condensador. La caída de potencial entre estas dos láminas es lineal.



(a) Una **doble capa**. Tipo simple, hipotético, de interfase electrificada, en que una **capa** de iones en el OHP constituye todo el exceso de carga, q_S , presente en la disolución. En este diagrama no hemos representado las capas de solvatación de estos iones ni la primera fila de moléculas de agua. (b) El equivalente eléctrico de tal **doble capa** es un condensador de placas paralelas.

Fig. 4. 4 Equivalente eléctrico.

Una vez que ya se ha explicado en qué consiste la doble capa en una interfase electrificada, vamos resumir en qué consiste y para qué sirve la ecuación de Butler-Volmer. En la curva mostrada de la Fig. 4.5, se representa en ordenadas la energía de activación ΔG , que es lo que en química se llama entalpía libre o energía libre de Gibbs y en las abscisas la distancia al electrodo.

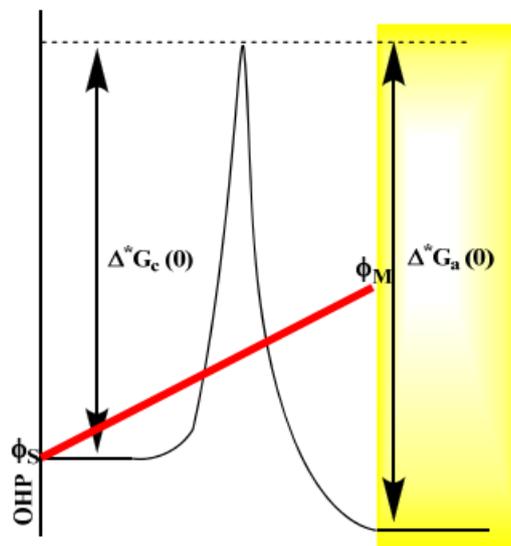
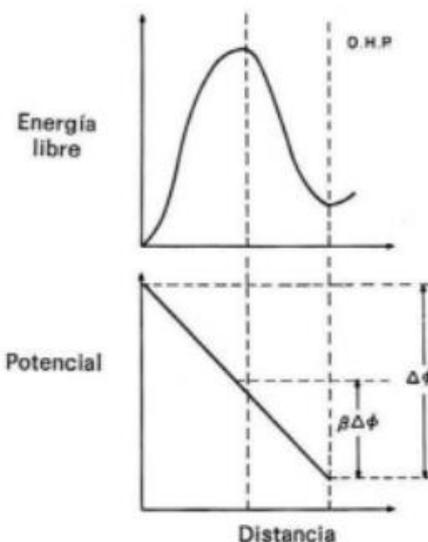


Fig. 4. 5 Curva de la energía de activación en las reacciones de la interfase.

En esta curva el valor de $\Delta G_c(0)$ corresponde con la barrera energética que debe de superarse para que la reacción ocurra de izquierda a derecha (reducción). Y de la misma manera $\Delta G_a(0)$ corresponde a la barrera energética de activación que ha de superarse para que la reacción ocurra de derecha a izquierda (oxidación). El valor relativo de la barrera energética en cada reacción depende

del estado energético de los reactivos y los productos, ya que como se observa en la gráfica el valor de cada reacción es diferente.

En el modelo de la doble capa de Helmholtz el potencial entre dos planos de cargas positivas y negativas varía linealmente. La energía correspondiente a esa variación queda reflejada en la curva anterior mediante la línea recta de la curva. La aportación de Butler-Volmer consiste en tener en cuenta que la energía potencial de origen electrostático influye en la barrera energética del estado de transición. Esto quiere decir se produce una contribución eléctrica, que sería la energía potencial de origen electrostático, a la energía libre de activación. Basándonos en la Fig. 4.5, cuando el ion positivo empieza a moverse a través de la doble capa, ha de realizar un trabajo electrostático para vencer al campo de la doble capa, es decir, el campo ejerce un trabajo sobre el ion. Supongamos que la diferencia de potencial a través de la que pasa el ion es de $\Delta\phi$. Sin embargo, respecto a la contribución de este trabajo electrostático a la energía libre estándar de activación para la reacción directa (la correspondiente al paso del ion desde el electrolito hasta el electrodo) solo interesa un parte del $\Delta\phi$ total, es decir, aquella porción a través de la cual el ion pasa para alcanzar un punto (quizá aproximadamente a mitad de la doble capa), cuando la energía del ion alcanza la cresta de la barrera de potencial de la Fig. 4.5



El trabajo eléctrico de activación del ion queda determinado por la diferencia de potencial a través de la cual ha de moverse el ion, para alcanzar la cresta de la relación energía libre-distancia.

Fig. 4. 6 Diferencia de potencial de un electrón a través de la doble capa.

La cresta se rebaja debido al trabajo eléctrico realizado, esto es, la diferencia de potencial atravesada multiplicada por la carga (carga que sería e_0 sobre un ion que solo tuviera una sola carga, pero F , el número de Faraday para un gramo de iones). Supongamos que en vez de representar la porción importante de la diferencia de potencial a través de la que se mueve el ion, la cual queda aproximadamente hacia la mitad de la doble capa por lo que sería: $\frac{1}{2} * \Delta\phi$, el

factor $\frac{1}{2}$ del ejemplo pasa a ser β , de tal manera que ahora el producto queda como: $\beta * \Delta\phi$, en el que β es un factor mayor que cero, pero menor que la unidad, lo cual se llama, factor de simetría y corresponde a:

$$\beta = \frac{\text{Distancia a través de la doble capa hasta la cresta}}{\text{Distancia a través de la doble capa completa}} \quad (4.1)$$

De esta forma $\beta * \Delta\phi * F$ es la cantidad en la que ha disminuido la barrera de energía para la barrera ion-electrodo, o dicho de otra manera la reacción que tiene lugar en el cátodo, y entonces $(1 - \beta) * \Delta\phi * F$ es la cantidad que ha aumentado para la transferencia metal a electrolito, es decir, en la reacción de oxidación. Por lo tanto, la energía libre total de activación para la reacción es igual a la energía libre química de activación, ΔG , más la contribución eléctrica $\beta * \Delta\phi * F$.

$\Delta G_C = \Delta G_C^0 + \beta * \Delta\phi * F$ (4.2) -> Cátodo (Se aumenta la energía de activación, el campo se opone al paso de los iones).

$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - (1 - \beta) * \Delta\phi * F$ (4.3) -> Ánodo (Se reduce la energía de activación, el campo favorece al paso de los iones).

Para seguir con la demostración, hay que explicar de dónde viene la intensidad de corriente a la que se va a llegar a la conclusión final, y esto tiene que ver con la velocidad de reacción o cinética de las reacciones que tienen lugar en la interfase. La velocidad electroquímica \vec{v}_e (la cual es la suma de la velocidad química \vec{v}_c , más la contribución eléctrica explicada antes) que tiene lugar en la interfase, una vez que ya se encuentre bajo la influencia del campo eléctrico, es decir, una vez que ya se han introducido en la expresión la energía libre de activación, más la energía libre de activación dada por la contribución eléctrica ya explicada anteriormente a causa de la energía potencial de origen electrostático, sería la siguiente:

$$\vec{v}_e = \frac{kT}{h} * c_A * e^{\frac{-\Delta G_C}{RT}} = \frac{kT}{h} * c_A * e^{\frac{-(\Delta G_C^0 + \beta * \Delta\phi * F)}{RT}} = \frac{kT}{h} * c_A * e^{\frac{-\Delta G_C^0}{RT}} * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}} = *1$$

Siendo la velocidad química $\vec{v}_c = \frac{kT}{h} * c_A * e^{\frac{-\Delta G_C^0}{RT}}$ (4.4), es decir, la velocidad sin la componente eléctrica, siendo c_A la concentración de iones, la expresión anterior de \vec{v}_e se podría expresar como (4.5), donde el producto por el factor $e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}}$ expresa la contribución eléctrica.

$$*1 = \vec{v}_c * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}} \quad (4.5)$$

Esta expresión se podría también expresar en función de la constante de velocidad $\vec{k}_c = \frac{kT}{h} * e^{\frac{-\Delta G_C^0}{RT}}$ (4.6), esta sería la frecuencia de los saltos de los iones que tienen éxito para realizar la reacción, es decir, aquellos en los que la partícula consigue rebasar la barrera, tienen dimensiones de *segundos*⁻¹.

Quedando ahora la expresión de la \vec{v}_e , puesta en función de \vec{k}_c , la frecuencia de reacción química y c_A , que es la concentración de iones en el electrolito, de manera independiente, como:

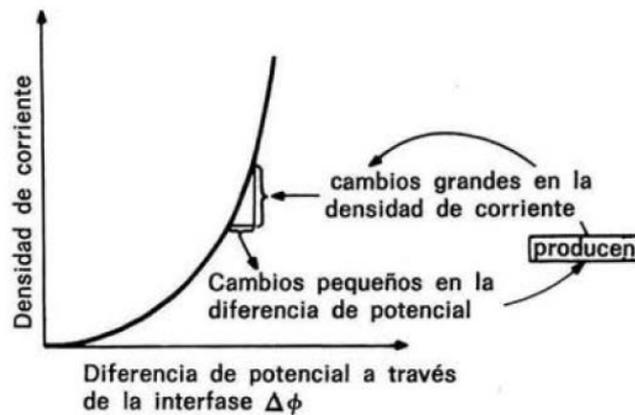
$$\vec{v}_e = \vec{k}_c * c_A * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}} \quad (4.7)$$

Aclarar que h es la distancia, medida en Ángstroms Å, que tiene que recorrer el ion, a lo largo del área de la interfase, para poder llegar a hacer la reacción, luego la R sería la constante de los gases y la T la temperatura.

Entonces esta velocidad \vec{v}_e , es el número de iones de moles positivos que reaccionan por segundo cruzando el área unidad de la interfase. Cuando se multiplica por la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones, que sería la constante de Faraday, se obtiene la densidad de corriente que tiene lugar en la interfase, i .

$$\vec{i} = F * \vec{v}_e = F * \vec{k}_c * c_A * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}} \quad (4.8)$$

Como \vec{v}_e y F tienen las dimensiones de moles por centímetro cuadrado por segundo y coulombs por mol (o amperes x segundo por mol), respectivamente, i , tiene las dimensiones de amperes por centímetro cuadrado. Esta relación la establecieron por primera vez Volmer y Erdey-Gruz, si bien Butler ya la había indicado anteriormente de una forma más tosca e inexacta y simboliza el nexo entre el campo eléctrico y la velocidad de transferencia de electrones a través la interfase. La Fig. 4.9 muestra que cambios pequeños en el campo de la interfase electrificada producen grandes cambios en la densidad de corriente, (por ejemplo, si $\beta \approx \frac{1}{2}$ se podría demostrar que una variación de 120 mV en $\Delta\phi$ produciría un cambio diez veces mayor en i).



La naturaleza exponencial de la dependencia entre la intensidad de la corriente y el potencial conduce a que pequeños cambios de potencial produzcan grandes variaciones de la densidad de corriente.

Fig. 4. 7 Pequeños cambios en el potencial producen grandes cambios en la intensidad debido a su relación exponencial.

La relación exponencial de la ecuación 4.5, $\vec{v}_c * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}}$ constituye el nexo entre la velocidad química v_c y la electroquímica v_e .

Y esto se puede aplicar a cada una de las fases de la transferencia de carga entre el metal y el electrolito. El caso que nos ocupa en el proceso que estamos estudiando de electropulido EP, los electrodos, que serían el metal del que se habla, están conectados a una fuente de alimentación, pero si sumergiésemos un metal o electrodo en un electrolito sin que este estuviera conectado a ninguna fuente de carga, también se llevaría a cabo el proceso de electronización, es decir, que el metal se encuentra cargado negativamente simplemente por su naturaleza, por eso son buenos conductores de electricidad, y si lo sumergimos en el electrolito, el metal entonces reaccionará con el electrolito de tal manera que los iones positivos del electrolito, llámense A^+ , es decir cualquier ion positivo del electrolito, se verá atraído por los electrones o por las cargas negativas que hay en el metal, esto es a lo que se refiere el libro 'Bockris' por electronización, lo que hace que el metal entonces se cargue menos negativamente y la disolución sea más neutra debido a la acción de estos electrones o iones negativos del metal, haciendo que decrezca la diferencia de potencial y el campo a través de la interfase, esto hace que aumente el trabajo eléctrico de activación del ion hasta la cresta de la barrera de energía potencial, o sea, que cada vez le cuesta más al ion pasar esa barrera para que se produzca la reacción, haciendo que disminuya la acción el factor eléctrico explicado anteriormente $e^{\frac{-\beta * \Delta\phi * F}{RT}}$, y que se reduzca la velocidad de la reacción de electrolización. Entonces cuanto mayor es el número de electrones transferidos desde el metal, menor es el campo eléctrico de atracción y menor es la velocidad de reacción. Entonces parece que de un número suficiente de procesos de transferencia electrónica la reacción de electronización debe hacerse más lenta o detenerse $v_e \rightarrow 0$.

Hasta ahora sólo se ha considerado la reacción de los iones positivos que se produce desde la disolución o el electrolito hasta el electrodo o el metal a esto se le llama, electronización de la interfase, y en este sentido decíamos que el paso de los iones positivos desde la disolución hasta el metal iba en contra del campo eléctrico producido y eso hacía que el paso de los iones hacia el electrodo cada vez fuera más difícil, por lo tanto si ahora también tenemos en cuenta que la reacción puede hacerse en sentido opuesto, es decir, se puede producir una reacción de deselectionización lo que significa que el paso de los iones positivos ahora va a ser desde el metal o electrodo hacia la disolución o electrolito, entonces si en la reacción de electronización los iones se movían en contra del campo eléctrico en la de deselectionización ahora se van a mover a favor del campo, lo que quiere decir que este campo eléctrico va a favorecer el paso de estos iones positivos a su través ya que sería la reacción inversa a la de electronización la cual tenían que vencer el campo eléctrico para pasar hacia el electrodo. Esto solamente va a causar cambios en el término que implica la acción del campo eléctrico, el cual implicaba una activación del ion positivo de una diferencia de potencial de $\beta * \Delta\phi$, ahora en esta reacción de deselectionización al ser la inversa que la anterior este término será entonces de $(1 - \beta) * \Delta\phi$. Así el trabajo eléctrico de activación para la reacción inversa es

$+F * [(1 - \beta) * \Delta\phi]$, el signo es positivo ya que el campo ayuda a la transferencia de iones. La velocidad en la reacción de deselectionización se transforma en: $\overleftarrow{v}_e = \overleftarrow{k}_c * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*\Delta\phi*F}{RT}}$ (4.9), sin el signo negativo en el exponente y por tanto la densidad de corriente de deselectionización se convierte en

$$\overleftarrow{i} = F * \overleftarrow{k}_c * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*\Delta\phi*F}{RT}} \quad (4.10)$$

Aclaración: cuando habla de reacción de electronización y de deselectionización en el 'Bockris', se refiere a que la reacción electronización es el paso de los iones de la disolución hacia el metal, es decir, sería la reacción de reducción o la catódica, y cuando dice deselectionización se refiere al paso de los iones desde el metal o electrodo hacia la disolución o electrolito, es decir, sería la reacción anódica o de oxidación.

Ahora vamos a seguir con la demostración de la ecuación de Butler-Volmer, vamos a ver cómo pueden ser las corrientes en las interfases, dependiendo si estas se encuentran o no en equilibrio.

Entonces, si no existiera ninguna fuente externa de electrones (por ejemplo, una fuente de corriente) se debería de alcanzar un estado estacionario entre las reacciones de electronización y deselectionización, es decir, un mismo valor de la densidad de corriente de cada reacción, pero en sentidos opuestos. Luego ha de existir cierto valor del campo o diferencia de potencial, $\Delta\phi$, para que la velocidad de pérdida de electrones por el electrodo (reacción de electronización) y la de la ganancia de electrones (la reacción de deselectionización) se hagan iguales, es decir, sean iguales las intensidades de las corrientes de electronización y de deselectionización.

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} \quad (4.11)$$

De esta manera la carga sobre el metal se hace constante, así, como la carga sobre la disolución. El campo a través de la interfase también resulta constante.

La interfase alcanza un equilibrio, y, por tanto, existirá una diferencia de potencial característica, $\Delta\phi_e$, de equilibrio a través de la interfase.

Por tratarse estrictamente de un concepto de equilibrio correspondiente al caso especial, ecuación 4.11: $\vec{i} = \overleftarrow{i}$, describen una situación en la cual no se produce ningún resultado neto.

Entonces en la interfase metal-disolución en su estado de equilibrio presenta, en principio, una situación tranquila. No se produce corriente resultante, no hay electronización o deselectionización alguna ni tampoco ocurre ningún cambio en la diferencia de potencial a través de la interfase. Pero, pese a esta aparente falta de movimiento, las cargas pasan constantemente en uno y otro sentido a través de la interfase. Las reacciones de electronización y deselectionización continúan ocurriendo, pero se producen a la misma velocidad. Las corrientes correspondientes a estas reacciones son de la misma magnitud, pero de sentidos opuestos, por eso se encuentra indicada con una flecha encima de la i , el sentido

de dichas corrientes. Sustituyendo en la expresión de la ecuación 4.11, también se puede expresar como:

$$\vec{i} = F * \vec{v}_e = F * \overrightarrow{k_c} * c_A * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi_e * F}{RT}} = \vec{i} = F * \overleftarrow{k_c} * c_D * e^{\frac{(1-\beta) * \Delta\phi_e * F}{RT}} \quad (4.11)$$

Siendo $\Delta\phi_e$, la diferencia de potencial absoluto a través de la interfase en el equilibrio. Como demostró por primera vez Butler, una igualdad de este tipo puede conducir a una formulación cinética del potencial de equilibrio, $\Delta\phi_e$. ¿Qué significado tienen estas corrientes de equilibrio? Son una medida cuantitativa de la velocidad de la reacción que se produce (en sentidos opuestos a iguales velocidades) en la interfase cuando se alcanza el equilibrio. Expresan, en función de magnitudes numéricas la velocidad del tránsito de electrones en ambos sentidos entre el electrodo y las partículas del electrolito, cuando no se produce un transporte neto de carga desde una fase a la otra. Caracterizan la velocidad en términos de densidad de corriente, del canje o de intercambio de electrones entre el metal y la disolución en condiciones de equilibrio. Entonces para la diferencia de potencial característica $\Delta\phi_e$, que corresponde al equilibrio se tiene que $\vec{i} = \vec{i}$. Por tanto, y tal y como sugirió Butler, las corrientes individuales de electronización y de deselectronización que se producen en el estado de equilibrio pueden representarse mediante el mismo término. A esa magnitud se le denomina densidad de corriente de canje de equilibrio, \vec{i}_0 . Es un valor particular de las densidades de corriente que son función del campo, el valor en el equilibrio. Luego la ecuación 4.11 pasa a ser:

$$\vec{i}_0 = \vec{i} = F * \vec{v}_e = F * \overrightarrow{k_c} * c_A * e^{\frac{-\beta * \Delta\phi_e * F}{RT}} = \vec{i} = F * \overleftarrow{k_c} * c_D * e^{\frac{(1-\beta) * \Delta\phi_e * F}{RT}}$$

Las densidades de corriente de canje reflejan las propiedades cinéticas de los sistemas de interfases correspondientes y, por tanto, varían de una reacción a otra y de un material electrodo a otro en varios órdenes de magnitud, tal y como se ve reflejado en algunas tablas.

Ahora ya pasamos al último aspecto que tenemos que tratar para poder llegar a la ecuación final de Butler-Volmer.

En el apartado anterior se dijo que la densidad de corriente \vec{i}_0 perteneciente al canje de equilibrio, no producía ningún flujo neto de electrones ya que tanto la reacción de electronización como la de deselectronización se encontraba en equilibrio y el valor neto es 0 ya que las dos presentaban el mismo valor numérico y la diferencia entre ellas daría 0 como resultado.

Pero, ahora bien, ¿cómo lograr que las corrientes individuales de electronización y deselectronización produzcan, o se induzcan a que se produzca, un flujo neto de electrones? Esto debe suceder directamente si se hacen desiguales entre sí. El arrastre de electrones es igual a la diferencia entre la transferencia de cargas debida a la reacción de electronización y a la reacción de deselectronización. Sin embargo, el arrastre de electrones comporta una corriente resultante y también transformaciones químicas resultantes, lo cual da a entender que la interfase ya no está en equilibrio. La densidad de corriente de desplazamiento en condiciones que no son de equilibrio i (o simplemente la densidad de corriente) viene dada

por la diferencia entre la corriente de deselectronización \vec{i} y la corriente de electronización \vec{i} .

$$i = \vec{i} - \vec{i} \quad (4.12)$$

Aclaración: las densidades de corriente tienen sentidos (son vectores), por tanto, se ha de tomar una decisión arbitraria respecto al signo de la densidad de corriente neta, i . Poniendo antes la densidad de corriente de deselectronización, \vec{i} , se hace de modo que implica que cuando la magnitud de \vec{i} es mayor que la de \vec{i} , la corriente neta, i , se toma como positiva. Por ello cuando se produce un flujo neto de electrones (no de iones) desde la disolución al metal (es decir, cuando se produce una deselectronización neta) la corriente neta se toma como positiva. Desde luego son posibles otros convenios.

Teniendo en cuenta ese convenio, es fácil de ver que la expresión para la densidad de corriente de desplazamiento en condiciones que no son de equilibrio, cuando ponemos la expresión completa de la ecuación 4.12 es:

$$i = \vec{i} - \vec{i} = F * \overleftarrow{k}_C * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*\Delta\phi * F}{RT}} - F * \overrightarrow{k}_C * c_A * e^{\frac{-\beta*\Delta\phi * F}{RT}}$$

en la que $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial de no equilibrio, a través de interfase ($\Delta\phi \neq \Delta\phi_e$), correspondiente a la densidad de corriente i . Es posible desdoblar este $\Delta\phi$ que corresponde al no equilibrio en la diferencia de potencial de equilibrio en: $\Delta\phi_e$, y otra porción, concretamente la parte extra, η , en el que el potencial del electrodo se desvía del valor que tiene en el equilibrio, es decir, $\Delta\phi - \Delta\phi_e = \eta$ y escribir

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + (\Delta\phi - \Delta\phi_e) = \Delta\phi_e + \eta \quad (4.13)$$

El término $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e$ mide hasta qué punto se ha desviado el potencial del valor correspondiente al equilibrio $\Delta\phi_e$. Se puede escribir una densidad de corriente neta i , sustituyendo en la ecuación 4.12 anterior, donde se encuentra el término $\Delta\phi$, por su equivalente:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta \quad (4.13)$$

se tiene que:

$$\begin{aligned} i = \vec{i} - \vec{i} &= F * \overleftarrow{k}_C * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*(\Delta\phi_e + \eta)*F}{RT}} - F * \overrightarrow{k}_C * c_A * e^{\frac{-\beta*(\Delta\phi_e + \eta)*F}{RT}} = \\ &= \left\{ F * \overleftarrow{k}_C * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*(\Delta\phi_e)*F}{RT}} \right\} * e^{\frac{(1-\beta)*(\eta)*F}{RT}} - \left\{ F * \overrightarrow{k}_C * c_A * e^{\frac{-\beta*(\Delta\phi_e)*F}{RT}} \right\} * e^{\frac{-\beta*(\eta)*F}{RT}} \end{aligned}$$

y entonces como los términos que se encuentran entre corchete es el equivalente a la densidad de corriente de canje en equilibrio ya explicada antes, se podrían sustituir por el término i_0 (en módulo), ya que este no era más que la ecuación 4.11 anterior:

$$i_0 = \vec{i} = F * \overrightarrow{v}_e = F * \overrightarrow{k}_C * c_A * e^{\frac{-\beta*\Delta\phi_e * F}{RT}} = \vec{i} = F * \overleftarrow{k}_C * c_D * e^{\frac{(1-\beta)*\Delta\phi_e * F}{RT}} \quad (4.11)$$

de tal manera que la expresión anterior queda reducida al siguiente término

$$i = i_0 * \left[e^{\frac{(1-\beta)*(\eta)*F}{RT}} - e^{\frac{-\beta*(\eta)*F}{RT}} \right] \quad (4.14)$$

esta es una expresión sería la buscada ecuación de Butler-Volmer, la cual es fundamental en electródica. Representa el modo de cómo varía la densidad de corriente a través de una interfase metal-disolución (electrolito) en función de la diferencia que hay η , entre el potencial o diferencia de potencial real $\Delta\phi$ en condiciones de no equilibrio, y el potencial o la diferencia de potencial de $\Delta\phi_e$ ($\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e$). Pequeños cambios de η producen grandes cambios en i . Este logro, de un control eléctrico sobre las velocidades de reacción es el punto que diferencia la cinética electroquímica de la cinética química.

4.3 Leyes de Faraday

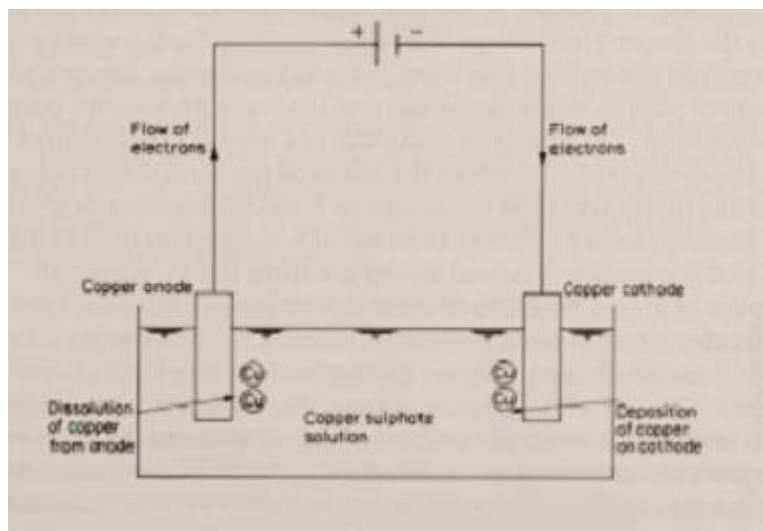


Fig. 4. 8 Celda electrolítica de CuSO_4 .

En una celda electrolítica que se componga de dos electrodos de cobre sumergidos en un electrolito de sulfato de cobre (CuSO_4), como se muestra en la figura 4.8, basándonos en toda la explicación anterior de la celda electrolítica. Entones dado que los electrodos son de Cu y al producirse la electrólisis y todo el mecanismo explicado anteriormente de cómo el electrolito llega a conducir la electricidad, debido a la aplicación de una diferencia de potencial por una fuente externa conectada al circuito, se produce que debido a las reacciones que ocurren en cada electrodo estos iones de cargas positivas y negativas de Cu en este caso, viajarán cada uno de ellos a los dos polos, ánodo(+) y cátodo(-), de tal manera que se neutralizarán, los iones de carga (+) Cu^{2+} al ir hacia el cátodo (-), formándose así Cu sólido que luego se depositará en forma de átomos de cobre cumpliéndose la siguiente reacción: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$, como ya se sabe, para mantener la reacción catódica, la corriente viaja a través del circuito externo pasando electrones del ánodo hacia el cátodo, al realizar este traspase de electrones desde el ánodo, aquí es donde el Cu del que se forma el propio ánodo al perder los electrones, que luego son dirigidos hacia el cátodo mediante el

conductor metálico, expulsa los iones de carga + hacia el electrolito Cu^{2+} mediante la reacción de oxidación, que estos serían los que luego van a neutralizarse al cátodo como dije antes.

La reacción en el ánodo sería: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$. Dicho esto, el electrolito quedaría totalmente neutro, es decir, tendría el mismo número de cargas + que de cargas -. En definitiva, en la electrólisis del sulfato de cobre con electrodos de cobre sumergidos, la reacción general de la celda sería la transferencia de del metal de cobre desde el ánodo hacia el cátodo.

Si nosotros pesamos cada electrodo al final del experimento, el resultado será que el ánodo pierde masa, y en el cátodo se produce una ganancia en la misma cuantía que ha perdido el ánodo, es decir, que la misma cantidad de masa que pierde el ánodo la gana el cátodo.

Estos resultados se encuentran dentro de las dos leyes de la electrólisis de Faraday:

- 1) La cantidad de masa que se disuelve o es depositada es proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que ha circulado por el circuito para que se haya producido esa pérdida de masa.
- 2) La cantidad de las diferentes sustancias disueltas o depositadas, producida por la misma cantidad de electricidad, en cada sustancia es proporcional a sus pesos atómicos equivalentes.

Las dos leyes anteriores en combinación sería la Ley de Faraday, ecuación 4.15:

$$m = \frac{A \cdot i \cdot t}{z \cdot F} \quad (4.15)$$

Donde:

m = es la masa disuelta del electrodo en cuestión. A = el peso atómico de los iones reactivos.

i = la cantidad de corriente que circula en un determinado t = tiempo.

z = valencia del metal, en este caso el Cu.

F = constante de Faraday, que es la cantidad de corriente necesaria para arrancar o liberar 1 gramo de material, su valor es de 96 500 Culombios.

4.4 Reacciones químicas en el electropulido del acero

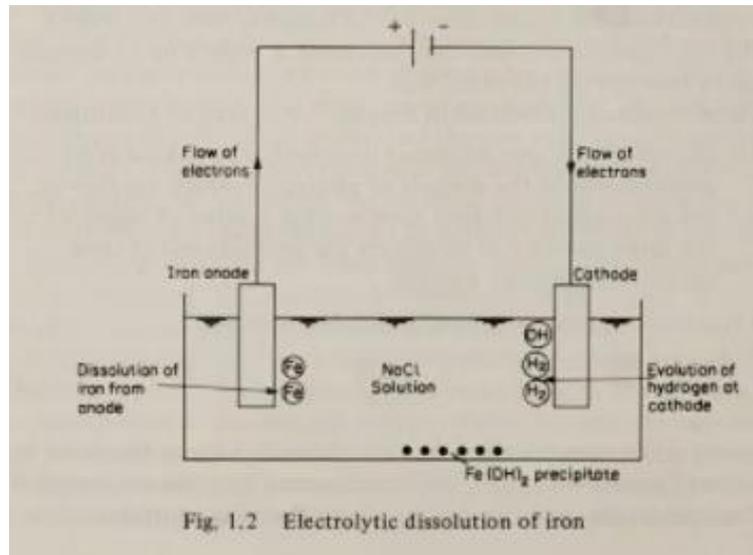


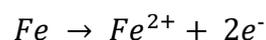
Fig. 4. 9 Disolución electrolítica del acero.

Como ya se dijo antes el EP es una aplicación directa de la electrólisis basada en todo lo anteriormente descrito, con la diferencia de que aquí el polo (+) que es el ánodo sería la pieza de trabajo, en nuestro caso de acero, de la que se quiere arrancar los iones de metal, mediante la reacción de oxidación de este, para llevar a cabo el proceso de pulido y disolverlos en el electrolito y de esta manera dejar una capa superficial más lisa y menos rugosa por medio del arranque átomo por átomo del metal.

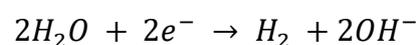
Cátodo (-), sería el contra electrodo al cual se van a ir depositando todos los átomos arrancados de la pieza de trabajo y en el cual se llevará a cabo la reacción de reducción y otras reacciones que se explicarán más adelante de una manera más detallada. Una representación esquemática se puede ver en la Fig. 4.9 donde se muestra una celda electrolítica con electrodos de acero sumergidos en una disolución acuosa de $NaCl$.

Luego las reacciones básicas que permiten que se lleve a cabo este proceso independientemente del tipo de electrolito usado, y por las causas que ya se han explicado antes serán las siguientes:

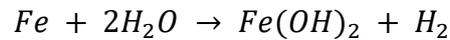
La reacción que se lleva a cabo en el electrodo – que es el ánodo sería la siguiente



En el cátodo, la reacción es probable que sea la generación de gas hidrógeno y la producción de iones de hidróxido



El resultado de estas reacciones electroquímicas es que los iones del metal se combinan con los iones de hidróxido para precipitar como hidróxidos de hierro, luego la reacción neta producida de las dos anteriores es



Con esta combinación metal-electrolito, la electrolisis hace que el acero perteneciente al ánodo, se disuelva en el electrolito, y la generación de hidrógeno tenga lugar en el cátodo, no hay más reacciones que tomen lugar en los electrodos.

Algunas observaciones relevantes en esta área para el EP que se pueden hacer son:

- (i) Como el metal del que se forma el ánodo, el cual sería la pieza de trabajo, se disuelve electroquímicamente, esta cantidad de metal disuelto mediante los iones del mismo, depende solamente del peso atómico A , y de la valencia z de estos iones producidos, de la corriente i que se encuentra circulando entre los electrodos y de la cantidad de tiempo t , durante el cual se encuentra circulando esta corriente. La cantidad de disolución no se ve influenciada por la dureza u otra característica del metal.
- (ii) Como el hidrógeno solamente está rodeando al cátodo, la forma de este electrodo se encuentra inalterada durante la electrolisis del EP.

Estos dos aspectos se pueden ver en la ecuación 1.1. Si queremos ahora calcular la tasa de volumen removida desde el ánodo, juntando la ecuación 1.1 y como $m = v * \rho_a$, donde v es el volumen correspondiente y ρ_a es la densidad correspondiente del ánodo de metal. Resultando que la tasa volumétrica de cantidad de metal removido sea $\dot{v} = \frac{A*i}{z*F*\rho_a}$ (4.15), donde \dot{v} indica el volumen de material removido entre el tiempo, lo cual es lo que indica el puntito.

Se puede decir que para llevar a cabo este tipo de procesos y arrancar del material una tasa volumétrica bastante ínfima del material se necesitan cantidades bastante altas de corriente. Para entender porque se requieren tantas cantidades de corriente, tendremos que examinar características como pueden ser la conductividad del electrolito y el espacio interelectródico. Estos parámetros se pueden relacionar con la cantidad de corriente mediante la expresión simple de la ley de Ohm:

$$V = I * R \quad (4.16)$$

Los experimentos de electrolisis tratan de demostrar que los electrolitos son también conductores de electricidad. La ley de Ohm también se puede aplicar en este tipo de conductores, aunque la resistencia de los electrolitos puede ascender a cientos de Ohmios.

Ahora, la resistencia R es directamente proporcional a su longitud h , e inversamente proporcional a su sección A , por lo que

$$R = \frac{h \cdot \rho}{A} \quad (4.17)$$

donde ρ es la constante de proporcionalidad.

Si consideramos un cubo de 10mm de lado, y $R = \rho$, entonces ρ sería la resistencia específica o resistividad del conductor. La inversa de la resistencia específica será la conductividad específica, normalmente se nombra con la letra k . Si juntamos las dos ecuaciones (4.16) y (4.17), se obtiene una expresión derivada de la cantidad media de densidad de corriente, corriente, área que se va a maquinar, diferencia de potencial aplicado, espacio entre electrodos y la conductividad del electrolito, esas cantidades se pueden denotar mediante los símbolos J, I, A, V, h , y k_e .

$$J = \frac{I}{A} = \frac{k_e \cdot V}{h} \quad (4.18)$$

Para obtener los valores de corriente que se requieren, la celda electrolítica debe ser ideada con altos valores de k_e y V y para bajos valores de h . Si la corriente es alta, los requerimientos de potencia, entre otras consideraciones, restringen el uso de altos voltajes y en la práctica, el voltaje suele ser de 10 V a 20 V, es decir, que se utilizan pocos voltajes con cantidades altas de corrientes.

5. Importancia actual en fabricación aditiva o additive manufacturing (AM)

Recientemente se está empezando a usar mucho el tipo de fabricación mediante impresión 3D metálica o mediante fabricación aditiva para metales, la cual resulta muy útil en ámbitos como pueden ser la industria biomédica, industria aeroespacial y en la industria de defensa, a pesar de ser muy ventajosa en muchos aspectos a nivel de fabricación, resulta que el acabado superficial es bastante malo y esto hace que se limite su uso en muchas aplicaciones que serían interesantes. Entonces se usan métodos como, chorro de arena, pulverizado de plasma y pulido láser, para así llegar a los requerimientos esperados de calidad superficial. Si comparamos el EP (electropulido) con los otros métodos de acabado superficial veremos que este es un método muy prometedor debido a su simplicidad y versatilidad para adaptarse a formas complejas.

Antes de empezar a desarrollar el tema del electropulido en la fabricación aditiva haré un resumen de lo que se trata, de cómo se lleva a cabo y para qué se usa actualmente.

5.1 Fabricación aditiva

5.1.1 Introducción

A lo largo del tiempo ha habido muchas tecnologías que han hecho que la forma de manufacturar los productos cambie. La revolución industrial, fue acompañada de una gran cantidad de equipamiento mecanizado y de producción en masa, con la ayuda del uso del vapor como fuente de energía para las máquinas. El desarrollo de la automatización, y la simplificación de estos procesos, permitiendo a las máquinas programar muchas tareas de una manera más flexible. Esto fue gracias al desarrollo del 'procesamiento de silicio' para crear transistores de micro y nano escalas, permitiendo así el desarrollo de estos sistemas en los que se basan los elementos electrónicos que hacen que sea puedan llevar a cabo esas tareas de automatización etc. La manufacturación moderna confía en incrementar el desarrollo para alcanzar una escala de mayor eficiencia, pero el incremento de estos avances puede que den lugar a cambios disruptivos.

La fabricación aditiva ha sido el resultado de desarrollo en automatización, control, y otras tecnologías de apoyo, pero esto presenta un cambio

fundamental en la aproximación de cómo se hacen los productos y que sean posibles de hacer.

5.1.2 Cómo funciona

La fabricación aditiva o additive manufacturing (AM) crea una estructura tridimensional por la adición de material capa a capa, hasta que la estructura se encuentre completa. Estas estructuras pueden ser creadas desde materiales base como (polímeros, metales, cerámicas, e incluso materiales compuestos o 'composites'), asimismo el rango de tamaños de las estructuras a las que puede abarcar con este proceso de fabricación puede ser desde las más pequeñas estructuras hasta la escala de un coche o pequeño edificio. La principal limitación de la manufactura de un producto suele ser el tamaño de la máquina, ya que la pieza se crea sin la máquina, es decir, en algún sistema informático de CAD-CAM, pero es llevada a cabo por ella.

El término 'aditivo' indica que es un método diferente del 'sustractivo', como puede ser el mecanizado. Hay otros métodos de tipo 'aditivo' como la soldadura y el moldeo, pero la AM es la que se usa principalmente para sacar la pieza manufacturada en un espacio libre sin moldes.

También se le conoce como impresión 3D o prototipado rápido. El término 'impresión' surge ya que este método consiste en ir depositando una fina capa tras otra de material en lugares precisos. Es similar a la impresión 3D de tinta en papel, pero en la impresión 3D cada capa tiene un espesor específico, y la impresión se realiza de forma consecutiva por encima de la última capa impresa. Esto se logra bajando la posición de la pieza una vez que se ha hecho la capa para poder poner la siguiente, o simplemente subiendo el cabezal de impresión hacia la siguiente capa que será depositada. Es como si se imprime una página cientos o miles de veces el mismo contenido de la página una y otra vez. Pues así es cómo se lleva a cabo este proceso, el objeto se divide en 'rebanadas' y cada rebanada, o capa, se imprime por separado, dando así la altura y la forma a medida que avanza, para obtener así la pieza requerida. Esta explicación se muestra un poco en la Fig. 5.10.

La manera de imprimir (es decir, la forma en la que se unen las capas) depende del método de impresión de 3D, en este caso se considerarán los más comunes.

5.1.3 Aplicaciones

AM abre una única posibilidad de crear excepcionalmente piezas con formas complejas que de otra manera sería muy complicado o no sería factible por la cantidad de tiempo y costes que tendrían que asumirse.

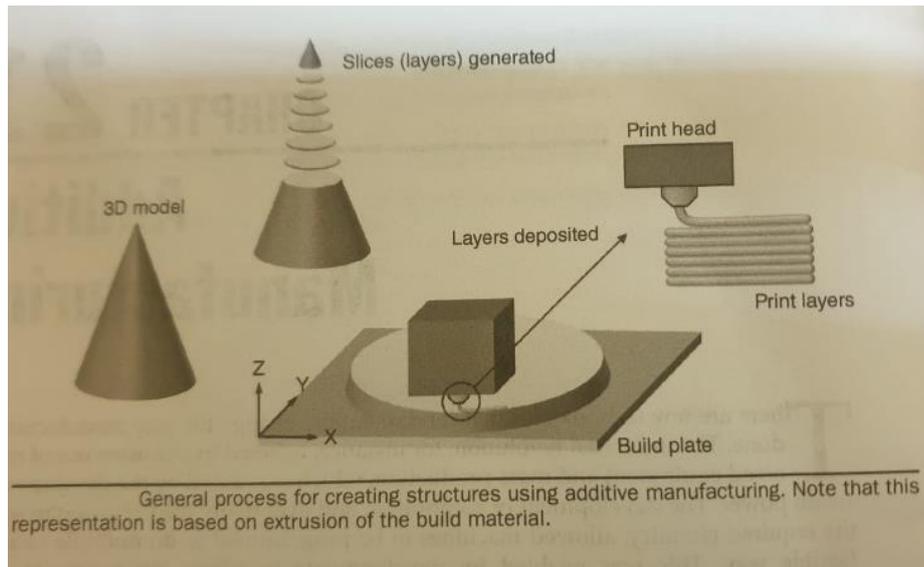


Fig. 5. 1 Pequeño esquema de la AM.

También es preciso crear piezas con formas relativamente simples, pero sin la necesidad de usar herramientas específicas o moldes para su creación. De tal manera que permite hacer diseños de prototipos sin necesidad de tener que invertir tiempo y dinero para diseñar y construir herramientas específicas. Este proceso no está exento de limitaciones, pero veremos las capacidades y desafíos más importantes asociados con la AM. Primero vamos a considerar procesos en los que ya es preciso llevarlos a cabo mediante otras formas de fabricación. En algunos casos no saldría rentable realizar los productos mediante AM ya que, si consideramos la fabricación en serie de tornillos que a la hora hay que manufacturar miles, la AM no sería la forma más rentable de llevar a cabo esa producción. También se pueden hacer formas extrañas o complicadas, pero si se invierte en realizar los moldes también. Sería una buena opción para realizar piezas o prototipos en pocas cantidades, antes de invertir en las herramientas apropiadas. Por ejemplo, una brida que tenga que encajar en un lugar estrecho puede realizarse a través de un prototipo mediante la AM para ver si este funciona, en cambio cuando ya se halla comprobado su funcionamiento, se llevará a cabo la inversión necesaria en la construcción de los moldes necesarios o de las herramientas que hagan falta para su producción en serie. Lo que se consigue con estos prototipos es asegurar que no se van a encontrar más tarde durante la producción del producto en concreto después de haber invertido miles o más de dólares en su diseño. AM también es apropiada para realizar partes de piezas que necesiten un diseño específico y que no se encuentren al instante sin previa fabricación, por ejemplo, en una máquina se rompe una parte de la misma y en ese momento no se encuentra disponible, ya no se fabrica o tardaría una gran cantidad de tiempo en llegar con sus respectivos costes, mediante este tipo de fabricación se podría hacer una pieza igual o similar a la que se requiere en ese preciso momento. La mayoría de los métodos de AM son aún bastante lentos, en la actualidad se ha ido mejorando bastante, pero cuando comparamos con las técnicas más

antiguas para determinados tipos de fabricación estas suelen ser más rápidas. Es decir, que en lo que más éxito tiene la AM sería para piezas que tienen formas muy complejas y que serían muy complicadas hacer con las herramientas antiguas sin que haya que construir herramientas específicas para su fabricación y que además no se tengan que llevar a cabo grandes cantidades en masa de estas piezas. Para piezas de implantes dentales o dispositivos biomédicos la AM sería una de las mejores opciones. Donde más se están llevando a cabo su desarrollo en la actualidad sería en la industria aeroespacial, en las aplicaciones de biomedicina y en defensa militar.

5.1.4 Consideraciones de diseño

La actitud de 'todo vale' en la AM es en gran parte verdad. Lo que se puede hacer en la impresión 3D es solamente limitado por el método o por el equipamiento. ¿Se podría imprimir un automóvil totalmente funcional? La respuesta es no. No solamente es imprimir y ya. Puedes crear montajes o ensamblados funcionales, pero hay consideraciones básicas a la hora de imprimir. Las consideraciones más básicas son las condiciones de impresión. La mayoría de las máquinas permiten modificaciones para la resolución, orientación, y escala de diseño virtual. El resultado final depende del equipamiento, pero en procesos que no requieran una impresión crítica determinada pueden hacer de manera más rápida cambiando el espesor de las capas, velocidad de impresión, y parámetros como el grosor de la cáscara la cantidad de relleno. El grosor de la cáscara es el grosor de la capa exterior del objeto impreso. Muchos objetos se imprimen solamente con la cáscara exterior del mismo, en el resultado final, el interior no lleva relleno, sino que solamente imprimen la cáscara de fuera normalmente expresada en porcentaje. Normalmente la forma en la que realiza el relleno la máquina suele ser hexagonal, pero puede ser cuadrada o de cualquier otra forma que defina el usuario. El relleno que se usa para realizar las piezas no es 100% macizo normalmente, sino que este tendrá una cantidad de relleno a fin de ahorrar costes en tiempo y material que puede ser desde el 5%, 10%, 25% hasta el 50% de relleno. Para entenderlo mejor, las piezas por dentro no son sólidas al 100%, sino que en su estructura interior están hechas de un tanto por ciento determinado de material en función de la cantidad de relleno que queramos poner. Un ejemplo de cómo sería la forma en la que se hace una pieza en su interior se muestra en la siguiente Fig. 5.11.

Hay otro tipo de requerimiento común que se denomina 'soporte'. Cuando se vayan a crear funciones sobresalientes, puede ser necesario añadir soporte (muy parecido a un 'andamio'), cuya función es servir de soporte o de sujeción para que a medida que la pieza se va imprimiendo, se evite que esta se desequilibre o se deforme. La mayoría de los softwares incluyen este tipo de soporte, pero en otras ocasiones tiene que ser configurado por el usuario para que esto sea posible. Además, se agrega una capa especial, conocida como 'raft', la cual es del mismo material de la pieza, pero con un diseño específico permitirá que se puede eliminar fácilmente de la misma una vez

que está la pieza acabada, que sirve como un anclaje a la parte inferior de la pieza con el soporte de la máquina que sujeta la misma.

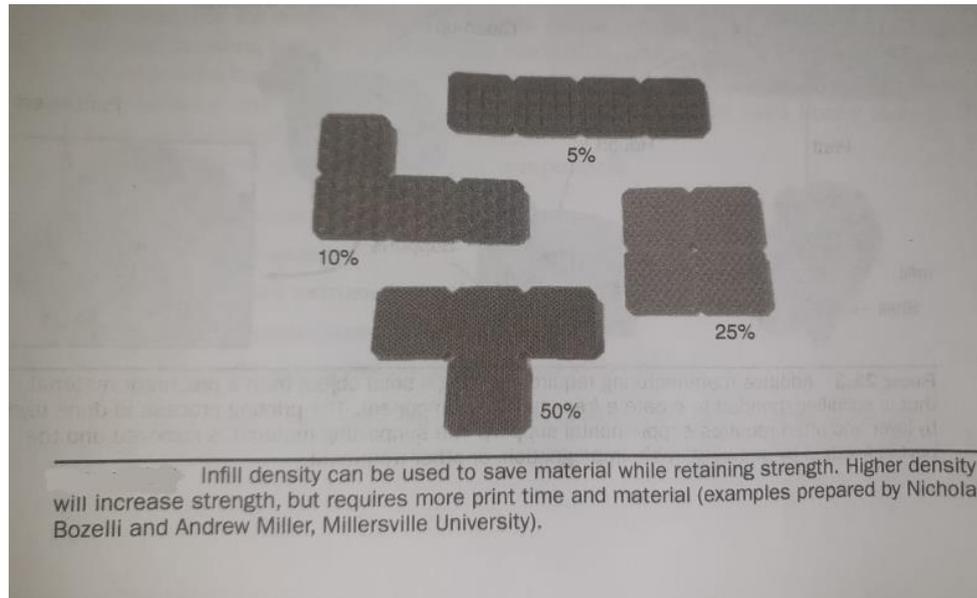


Fig. 5. 2 Tipos de relleno interior en las piezas de AM.

Estos elementos que he explicado antes, permiten sustraerse de la pieza una vez que esta está impresa, en las máquinas que pueden usar múltiples materiales, estos elementos se pueden fabricar de materiales que permiten ser eliminados de manera más fácil que si fueran del mismo material que la pieza, bien se sea disolviéndose en agua o en otro disolvente para que así el material de la pieza quede intacto.

5.1.5 Fabricación aditiva para metales

A partir de ahora nos vamos a centrar en la fabricación aditiva para metales ya que sería el cometido principal para el que se ha hecho el proceso de electropulido del que trata en este trabajo.

Nos centraremos en el efecto de los principales parámetros del proceso sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la pieza resultante.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) o ASTM International, define la fabricación aditiva AM como 'el proceso de juntar materiales para hacer objetos desde un modelo 3D base digital, como oposición a las técnicas de manufactureras de sustracción de material', como ya se había indicado antes. Hay varias clasificaciones de la AM. La clasificación incluye: (i) de acuerdo con el material base, tal como polímeros, cerámicas, y metales; (ii) proceso directo e indirecto dependiendo del método de unión; y (iii) de acuerdo con el estado primario del material de entrada, puede ser líquido, fundido, polvo, y capas sólidas procesadas.

5.1.6 Procesos de fabricación aditiva

La ASTM International categoriza los tipos de fabricación aditiva en 7 categorías diferentes, como se puede ver en la Fig. 5.3, pero en este trabajo solamente vamos a reflejar aquellas que se usen para los metales.

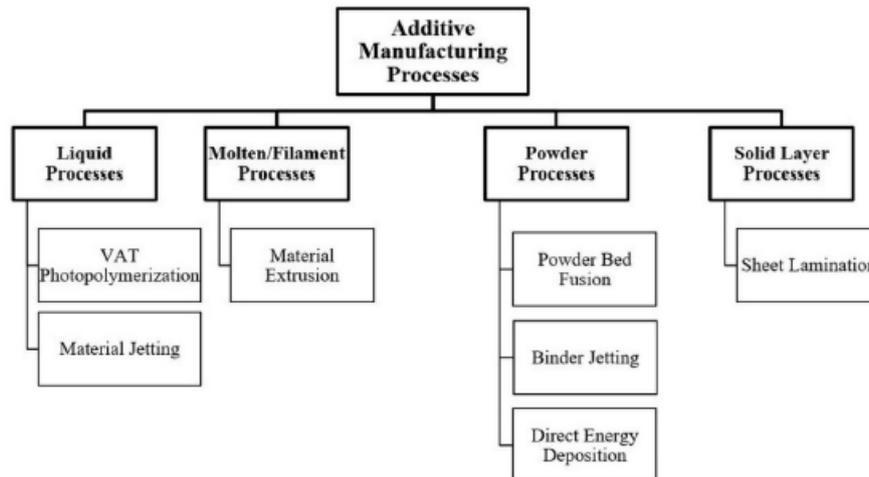


Fig. 5. 3 Clasificación de la AM por el método de adhesión o unión del material.

Las propiedades mecánicas y térmicas son grandes desafíos, no solo para los procesos de AM no metálicos, sino que también para los procesos metálicos de AM. Por esta razón se están llevando a cabo muchos estudios sobre las propiedades mecánicas y térmicas de las piezas de AM metálica.

1. Procesos de lecho de polvo.
 - a) Sinterización selectiva láser o Selective Laser Sintering (SLS) es un proceso de AM donde capa por capa, el polvo se esparce y se sinteriza para construir la pieza. El polvo se distribuye y se esparce uniformemente mediante un brazo de recubrimiento para crear una superficie nivelada y uniforme que cubra la superficie de construcción, como se puede ver en la Fig. 5.4. Un rayo láser focalizado se dirige hacia el material metálico en polvo de manera precisa y escanea sobre la sección transversal de la pieza. La plataforma donde se lleva a cabo el proceso se va moviendo en este caso hacia abajo de tal manera que el proceso se repite en cada capa hasta que todas las capas se encuentran impresas.
 - b) Fusión selectiva mediante polvo (Selective Laser Melting SLM), este tipo de proceso se centra en producir objetos totalmente densos como los que se obtendrían mediante otros procesos como pueden ser el moldeado.

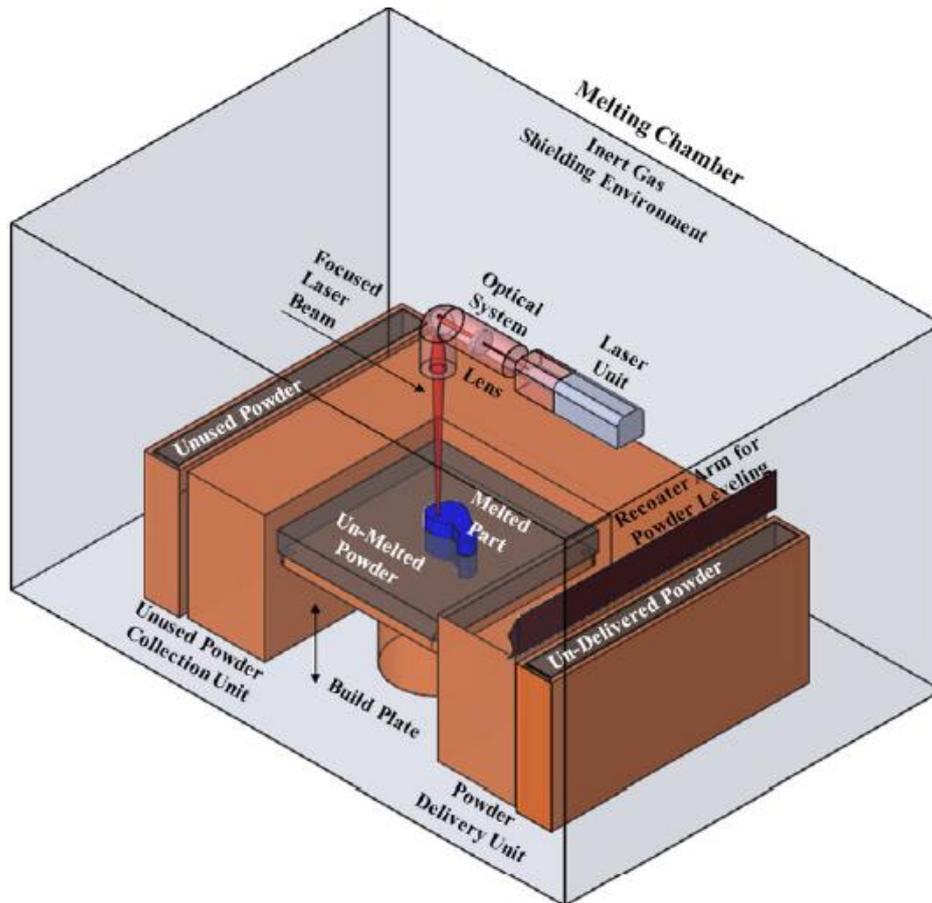


Fig. 5. 4 Ejemplo de una máquina de proceso para AM.

El desarrollo de este proceso SLM se apoya en el anterior SLS con un objetivo en mente. Todos los metales pueden ser candidatos para la AM, pero cada cual actúa de una manera diferente a su procesamiento. Tales diferencias incluyen a las reacciones a como absorben el láser estos metales, diferentes tensiones superficiales, y diferentes viscosidades. Estas complicaciones limitan la disponibilidad de los metales para la SLM. Estos tipos de materiales usos para la SLM pueden dividirse en dos grupos: polvo de un único material o polvos aleados. El polvo de un único material consiste estrictamente en un solo tipo de metal, como puede ser el titanio. Los Materiales de un solo componente pueden tener alguna limitación por eso se añaden las aleaciones, a las que con la adición de diferentes elementos o aditivos hacen que este tipo de limitaciones se puedan solventar.

- c) Fusión por haz de electrones (EBM) es típicamente similar a la SLM excepto que se usa una pistola para derretir el polvo precalentado en lugar de usar un láser, haciendo que el EBM sea más eficiente ya que su velocidad de construcción es más rápida.

Estos tres tipos de procesos descritos anteriormente son usados comúnmente para aplicaciones metálicas, especialmente para formas complejas. En la actualidad el EBM es el proceso más usado para la fabricación de metales, pero está limitado por la conductividad eléctrica

del material y la necesidad de realizar el proceso en el vacío. A causa de estos problemas el SLM se considera más versátil.

2. Procesos de pulverización de polvo

- a) Energía directa de deposición (DED) es un proceso de AM que usa dos técnicas diferentes; revestimiento 3D y soldadura 3D. En el revestimiento 3D, se alimenta por una boquilla el polvo de metal y luego se funde usando un rayo de láser o de plasma de tal manera que se van formando las capas como en la Fig. 5.14

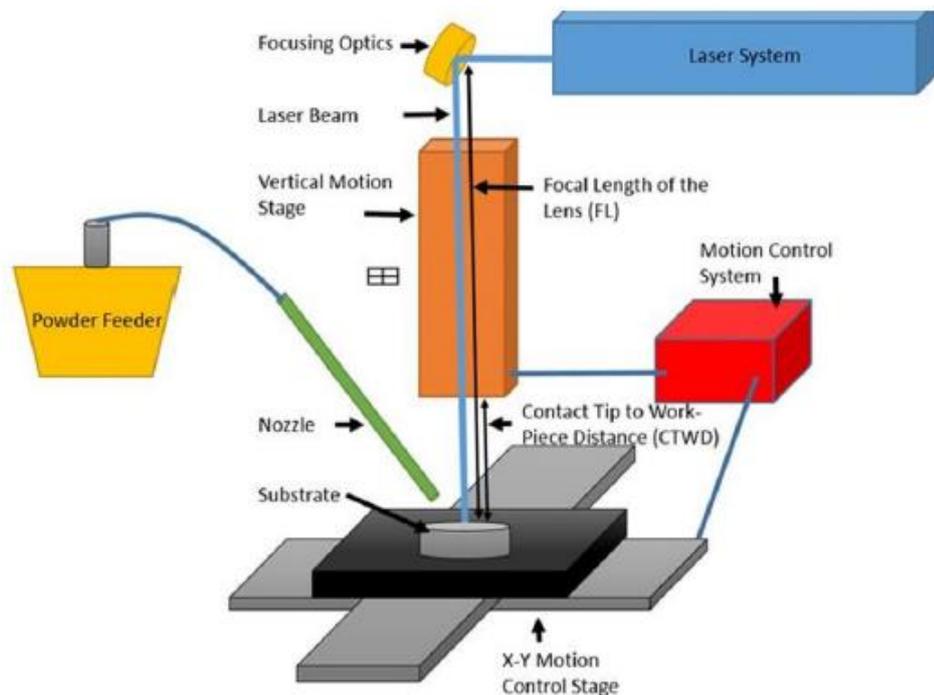


Fig. 5. 5 Proceso de recubrimiento láser.

El método basado en el láser se conoce como deposición de metal láser (LMD) [31], modelado de red de ingeniería láser (LENS) y consolidación láser (LC). LMD o LC se produce a través del proceso de una boquilla que alimenta polvo metálico que posteriormente se funde con láser en la capa de sustrato. Es un proceso versátil que tiene la capacidad única de reparar piezas metálicas que son difíciles de reparar por otros métodos convencionales. Este proceso puede recubrir, recubrir y reconstruir componentes muy complejos a partir de materiales consolidados por láser, como superaleaciones a base de níquel, aleaciones de cobalto, aleaciones de titanio y aceros. El método basado en plasma, que se llama fabricación por deposición de plasma (PDM), comienza suministrando una alimentación continua en polvo a una zona fundida por plasma en un entorno de gas inerte compuesto de argón, helio o nitrógeno, para ayudar a reducir la oxidación. Dado que ningún gas suministrado comercialmente puede estar 100% libre de oxígeno, algunas partículas oxidadas pueden formarse cuando el polvo

se funde y solidifica a medida que el haz de plasma escanea a través de la capa depositada. PDM es una técnica para la creación de piezas 3D, adecuada para metales de baja producción. 3D Soldadura, comúnmente conocida como Deposición de Metal en Forma (SMD), es un proceso en el que se alimenta y funde un alambre de pequeño diámetro, uniendo así a las capas anteriores mediante soldadura. SMD es particularmente notable porque puede utilizar una gama más amplia de metales que la deposición láser o la soldadura por haz de electrones. Además, dado que el área de superficie de un cable es menos polvo, hay menos oportunidades de que se formen partículas oxidadas. Aunque es prometedor en términos de producir piezas con buena resistencia a la tracción final, hay varias dificultades reportadas en la literatura, incluidas principalmente las relacionadas con el control de la piscina de soldadura y su impacto en las precisiones dimensionales y geométricas. Este proceso también cuenta con piezas muy densas y grandes con propiedades mecánicas que son competitivas con material fundido.

3. Procesos de capa sólida

- a) Fabricación de objetos laminados o Laminated Objects Manufacturing (LOM), es un proceso de estado sólido de AM inventado por Helisys Inc. En 1991. El sistema de LOM consiste de un sistema láser para cortar las piezas en capas en las formas que se desean y una herramienta de unión o de soldadura para fundir y laminar la capa sólida del material de construcción usando calor y presión. LOM se considera un proceso en cinco o diez veces que otros procesos de AM, pero tiene inconvenientes a la hora de la precisión geométrica, con el acabado de superficies y con las propiedades de los materiales requeridas

5.2 Aplicaciones de la fabricación aditiva (AM) metálica

- a) Industria aeroespacial. Un importante requerimiento de la industria aeroespacial consiste en obtener piezas ligeras con formas complejas y con buenas propiedades mecánicas en pequeñas cantidades. Estas razones hacen que la AM sea una opción eficiente para estos requerimientos. Los procesos más usados de AM en la industria aeroespacial son el FDM, DED, SLM, y EBM. Estas técnicas son usadas para construir baja cantidades de piezas con formas complejas, como pueden ser alas de avión y repuestos de partes específicas, estructuras de bajo peso, piezas que no se fabrican en producción, piezas que solamente se pueden obtener bajo demanda. Los materiales suelen ser de aleación de aluminio, aleación de titanio, super aleaciones de níquel y aceros especiales que se han desarrollado para la industria aeroespacial usando AM.
- b) Industria automotriz. La AM de metales tiene significantes implicaciones en el diseño de piezas para dar soporte al sistema de inventario de esta industria, que es particularmente relevante dentro de esta. También se

usa para fabricar piezas con estructuras ligeras y formas complejas. La cantidad de las piezas producidas para la industria automotriz puede ser reducida significativamente al aprovechar la capacidad de la AM para producir piezas de formas complejas con buenas propiedades mecánicas. Ejemplos de estas piezas pueden ser, componentes estructurales, válvulas de motor, turbinas de los turbocargadores. Los principales retos de la AM en la industria son, (i) los esfuerzos internos producidos por la temperatura que pueden afectar a lo largo de su uso, al rendimiento de las piezas, (ii) acabado superficial y precisión dimensional, y (iii) el tamaño de las piezas producidas, además la rapidez de producción es crítica a causa de los volúmenes de producción que requieren.

- c) Industria de herramientas. En esta industria la AM puede ahorrar tiempo a causa de ahorrarse los pasos finales de post procesado en la eliminación de material o mecanizados finales de las piezas en comparación de los métodos usados tradicionalmente para estos cometidos. Además, la tecnología de AM ofrece la habilidad para producir moldes modificados con canales de refrigeración optimizada que permiten mejorar las propiedades a los elementos producidos y reducir el tiempo de ciclo. Los moldes hechos mediante AM con refrigeración integrada también mejoran su vida útil suministrando al diseñador la mejora de reducir los esfuerzos internos producidos por la carga térmica en dichos moldes, mejorando así el rendimiento y la vida útil de las herramientas creadas por estos moldes.
- d) Industria de la salud. En la industria dental, los procesos de AM se usan para hacer coronas dentales, puentes, e implantes. La capacidad de los procesos de SLM dedicados a la modificación, precisión, piezas complejas, y gran cantidad de objetos la hacen muy versátil para aplicaciones dentales. Los procesos de la creación de coronas, puentes consiste en escanear la forma de los dientes del paciente, modelación digital del mismo, y luego dar lugar a la producción mediante SLM. Estos procesos ofrecen un mercado más competitivo para los implantes mediante AM que las técnicas más antiguas de los procesos de moldeo y fresado. Por otra parte, también se usa en la industria de la medicina ya que permite producir elementos modificados más rápidamente. Esta tecnología también es muy apta para fabricar implantes médicos específicos, así como herramientas quirúrgicas y elementos para el quirófano. No hay duda de que mediante este proceso se alcanzan mejores valores de precisión y es más versátil que los procesos usados de antes. La principal ventaja de la AM en la industria médica es la capacidad de producir componentes muy complejos con bajos costes de producción y también elementos específicos.
- e) Nanofabricación, recientemente, las tecnologías de la AM se han integrado en la industria de la nanotecnología para fabricar nanocompuestos. La mayor ventaja de la fabricación de nano componentes mediante AM es que se mejora las propiedades de los elementos fabricados. Se obtienen piezas mejoradas ópticamente, térmicamente, electroquímicamente, y mecánicamente. Durante las

últimas décadas, se han usado una gran variedad de nanomateriales en los procesos de AM, incluyendo nanotubos de carbono, nanopartículas de metal y nano-grafeno.

5.3 Influencia de los parámetros de proceso

Como en este trabajo solamente hemos usado acero para los ensayos de electropulido, solamente describiremos los parámetros que son necesarios para este tipo de aleaciones de acero. Los procesos de AM mayormente usados son, FDM, DED, SLM, y EBM. En este apartado veremos cómo afectan los parámetros de proceso sobre la microestructura y las propiedades mecánicas en los materiales que se fabrican mediante AM.

Aleaciones a base de hierro y níquel, como pueden ser el acero. El acero inoxidable 316L o Stainless Steel 316L es el material más comúnmente usado en los procesos de AM a base de polvo de metal. Empezando desde el material primario, el tamaño del grano de polvo afecta a la densidad y consecuentemente a las propiedades mecánicas de los productos finales. En el proceso de SLM para el acero inoxidable 316L, algunos estudios muestran que el punto de distancia, el tiempo de exposición, la velocidad de escaneado, el grosor de la capa, y la dirección de construcción han tenido una gran influencia en la calidad de los productos finales construidos. Estos parámetros se deben controlar durante el proceso de fabricación para así mejorar razonablemente la superficie en el acabado final y las propiedades mecánicas. La tecnología de AM abre las puertas a la fabricación de aleaciones especiales como pueden ser aleaciones a base de hierro y níquel. Algunos estudios muestran que la producción de piezas de Inconel 718 (UNSN07718) contienen pequeñas grietas que pueden afectar a las propiedades mecánicas de las piezas en especial, las grietas en la dirección de construcción de las mismas. Estas grietas pueden ser atribuidas a la fase de transición y de formación de las dendritas columnares durante el proceso de fundición.

5.4 Conclusiones

Se ha visto que las piezas manufacturadas mediante fabricación aditiva pueden tener varios tipos de defectos como pueden ser, formación de grietas a causa del enfriamiento después de la fusión del metal, falta de adhesión entre las capas impresas y posteriores, produciendo así una deficiente resistencia a la fatiga debido a las bajas propiedades mecánicas que conllevan. Los avances desarrollados en la fabricación aditiva metálica ofrecen significantes posibilidades para la creación de nuevos tipos de productos. Un resumen de los principales trabajos investigación incluyen:

1. El estudio de la influencia de los parámetros de procesado sobre las características superficiales, propiedades mecánicas, y de las características de las piezas mediante estudios de modelado y trabajos de experimentación.
2. Desarrollo de nuevos materiales basados en las capacidades los procesos de fabricación aditiva

3. Establecimiento de reglas y protocolos para diseños mediante la AM.
4. Creación de procesos a tiempo real para los sistemas de fabricación aditiva.
5. Exploración de la manufacturación híbrida y AM de multi-materiales.
6. Mejora de la productividad de los sistemas de AM.

Los nuevos procesos emergentes de AM tienen muchas limitaciones y retos comparadas con la extensa cantidad de procesos de sustracción de material. Mala capacidad para producir grandes cantidades de piezas en serie, tensiones térmicas internas, y la formación de la microestructura interna de las piezas son los grandes retos de este tipo de fabricación. En la actualidad hay dos opciones para poder solventar estas dificultades, La más común es mejorar las propiedades de estos productos a través de los procesos de post- procesamiento y la segunda sería a través del manejo y de la optimización de los parámetros de procesamiento.

6. Electropulido en piezas fabricadas mediante AM (Fabricación Aditiva)

6.1 Introducción

Como ya se había explicado anteriormente, la fabricación aditiva puede realizar componentes altamente complejos que mediante otras técnicas sería más complicado, debido a esto las operaciones finales de acabado al tener estas formas tan complejas son mucho más complicadas que en otro tipo de componentes que se podrían realizar fácilmente mediante operaciones de acabado o técnicas de sustracción material convencionales. Luego para que estas piezas fabricadas mediante AM sean funcionales ha de realizarse las operaciones previas de acabado para mejorar su superficie final. Entonces una pieza fabricada mediante AM con una superficie en bruto es más susceptible de producirse fallas durante su periodo de funcionamiento a causa de las cargas producidas por la fatiga, esto se ha comprobado, que el aumento de la rugosidad de la superficie reduce la resistencia críticamente de elemento funcional en su utilización en ingeniería [1, 2]. Similarmente, una alta rugosidad de la superficie reduce drásticamente la resistencia a altas temperaturas o la resistencia a la fluencia [3] de los componentes, también esto se encuentra asociado a la susceptibilidad de la generación de grietas, y a la corrosión, todo esto hace que los componentes puedan tener problemas de fiabilidad, también puede afectar a las zonas de contacto superficial íntimo entre componentes, haciendo que esta rugosidad produzca puntos de contacto mal ajustados produciéndose fallas más fácilmente a causa de vibraciones y malos roces.

Sin embargo, mejorar el acabado superficial en las piezas fabricadas mediante AM puede significar un gran desafío, a causa de la complejidad de su diseño. Los métodos de acabados superficial más comunes como, el pulido de extrusión o el arenado puede que no sea aplicable para componentes complejos de AM [5,6]. Por eso llevamos a cabo la propuesta de utilización del electropulido para la mejora de la rugosidad superficial de los componentes metálicos de AM. La ventaja de las técnicas de electropulido es que podemos reducir la rugosidad superficial mediante la colocación del contra electrodo en la zona que queramos siempre que este quede en las proximidades de la zona deseada y el electrolito sumerja a la zona objetivo del componente metálico de AM. Ventajosamente, el electrolito o la solución usada para el electropulido puede adentrarse fácilmente en las zonas intrusivas o de difícil acceso, que mediante otras técnicas de acabado sería casi imposible. Durante la realización del electropulido, la pieza metálica de AM sería como el ánodo, y el contraelectrodo se utilizaría como el cátodo. Esto ya se explicó al principio del trabajo más detalladamente. El ánodo y el cátodo se sumergen en el electrolito ácido, y se les aplica corriente. El

electropulido mejora la superficie de acabado mediante la eliminación de material de la superficie de la pieza, ion por ion [7, 8]. Durante el proceso de electropulido se comienzan a observar varias mejoras sobre la superficie del componente metálico de AM: (i) comienzan a eliminarse las rebabas superficiales, (ii) mejorar eficazmente el acabado superficial del componente metálico de AM mediante la eliminación de incrustaciones, óxidos e irregularidades de la superficie, (iii) puede mejorar la superficie del acero de manera que sea más resistente a la corrosión al eliminar imperfecciones de la superficie que pueden ser zonas de inicio de corrosión, (iv) puede mejorar significativamente la vida útil del componente, mejorando la resistencia a la fatiga mediante la eliminación de micro grietas y otros defectos superficiales de los componentes de AM, (v) puede proporcionar una superficie totalmente perfeccionada de las piezas de AM metálicas. En la siguiente Fig. 6.1, vemos cómo sería un esquema del proceso, y algunos detalles de este.

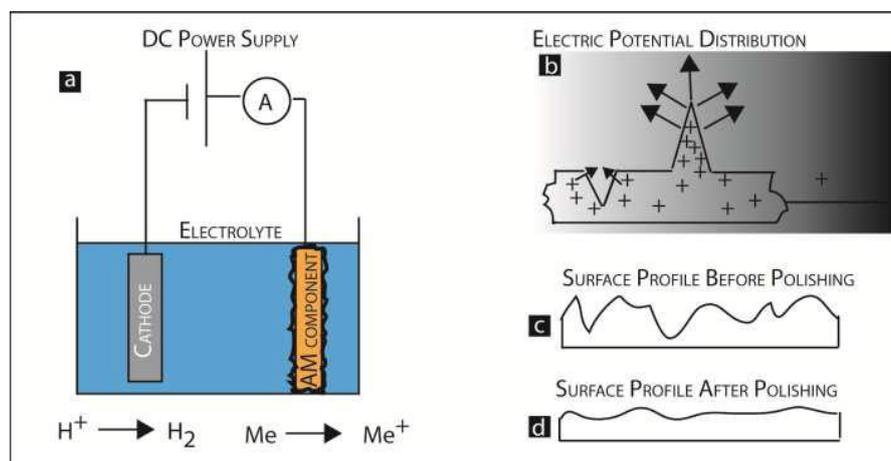


Fig. 6. 1 a) Esquema de una instalación de electropulido. b) Concentración del campo eléctrico de los iones alrededor de los picos y los valles de un componente de AM. c) Superficie rugosa. d) Superficie más lisa tras el electropulido.

6.2 Experimentación

Los ensayos en los que más nos vamos a basar se van enfocar el acero 316 con un alto grado en carbono (>6%). Este tipo de acero se usa mucho en aplicaciones críticas y puede ser ampliamente beneficioso para la tecnología de AM. Para ello nos basaremos en el estudio del acabado superficial el cual va a depender de una serie de factores dentro de las técnicas de electropulido para mejorar su eficacia como: temperatura, composición del electrolito y tiempo de proceso [7, 10]. Buscar una correcta combinación de los parámetros de electropulido puede ser una tarea que pueda suponer un reto [12]. A continuación, vamos a dar paso a ver una serie de ensayos para optimizar el proceso de electropulido en un componente de acero 316 de alto contenido en carbono de AM.

El estudio del electropulido de la superficie en esta experimentación está basado en muestras de acero 316 de AM. Estas muestras se realizan en máquinas de AM. Un ejemplo de este tipo de máquinas puede ser la denominada EOSINT. Como material base se usa polvo de acero 316 con el que posteriormente se realizan las piezas metálicas de AM. Las partículas de polvo tienen un tamaño > 50 μ m. La típica composición de los componentes de AM y el polvo de este

material del que se forma, es de: 17-19% de cromo, 13-15% de níquel, 6-8% de carbono, 2-3% de molibdeno, y lo demás de hierro. También se puede tener en cuenta el grosor de las capas de las que se forman estas piezas de AM, un ejemplo para el grosor puede ser de 20 μm .

Para la investigación del proceso de electropulido llevado a cabo para reducir la rugosidad y mejorar la textura superficial los factores más importantes pueden ser: tiempo de proceso, temperatura, agitación del electrolito y composición del electrolito [7, 12]. Más adelante se hará un estudio más detallado de estos factores, de cómo afectan al proceso, cuáles son los más destacados a tener en cuenta y cómo son las mejores condiciones de estos para optimizar el proceso.

6.2.1 Descripción del ensayo

Para el procedimiento de experimentación, realizaremos el proceso de electropulido un vaso de precipitados con ácido como electrolito, la composición del electrolito consiste en un 85% de ácido fosfórico y un 15% de ácido sulfúrico. El proceso de electropulido se lleva a cabo a una temperatura de $75 \pm 2^\circ C$. Se coloca un contra electrodo o 'cátodo' de plomo en este caso, se podría usar otro tipo de metal que fuera apropiado. La superficie del metal contra electrodo o el cátodo, se coloca por encima de la propia muestra de AM que va ser usada para realiza ensayo. Tanto el contraelectrodo como la muestra usada de AM tienen que estar sumergidas en el electrolito y conectadas a la corriente, según lo indicado anteriormente en este trabajo. Durante el proceso mantenemos una densidad de corriente de unos $60 \frac{A}{dm^2}$ durante unos 30 mins. Los parámetros óptimos del electropulido se pueden determinar de estudios anteriores [11, 18, 20]. Para comprobar la efectividad del método se llevan a cabo las medidas de rugosidad, que más adelante se explicarán con más detalle. Los ensayos tanto para muestras hechas mediante AM como para muestras convencionales se hacen de la misma manera, así que se pasará a explicar posteriormente y de manera más detallada todos los procedimientos y todo lo que implica el estudio de estos ensayos.

7. Estudio del electropulido

Hasta ahora en los primeros apartados de este trabajo, se ha explicado la fundamentación y los principios básicos en los que se basa este fenómeno el cual se usa como un proceso de acabado superficial para metales en la industria. Ahora vamos a centrarnos en la explicación más detallada del mismo y en todos los aspectos particulares que involucran a este proceso y cómo afectan sobre el material al cual se le va a someter.

7.1 Curva de polarización

Uno de los aspectos más importantes de los que hay que tener en cuenta a la hora de llevar a cabo el proceso sería llevar el control del voltaje aplicado en relación con la corriente a la que se va a realizar el proceso. Para ello nos vamos a servir de una gráfica en la cual se muestra esta relación, entre el voltaje y la corriente suministrados. Para ello normalmente se utiliza una fuente de energía en la cual va a poderse regular la tensión que queremos suministrar al proceso y conforme a esta tensión irá en relación la corriente suministrada. A esta gráfica se le denomina curva de polarización, Fig. 7.1.

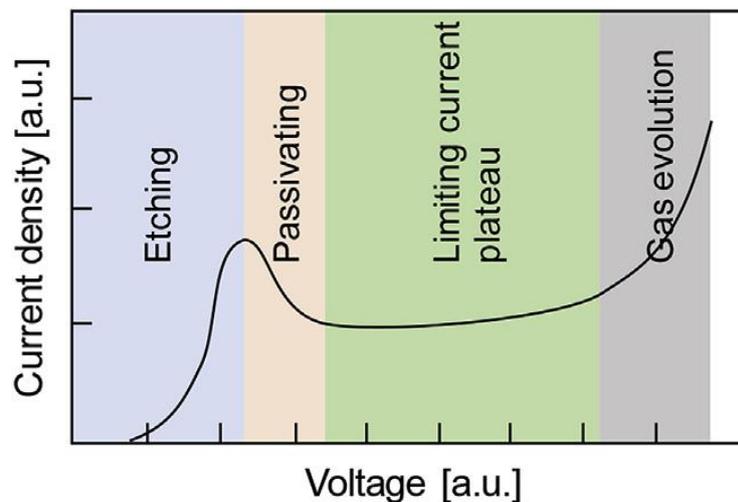


Fig. 7. 1 Curva de polarización.

Como se puede apreciar, en esta curva se diferencian una serie de regiones, las cuales tienen que ver con cómo se lleva a cabo el proceso en cada fase.

La primera región, en la cual se ve como crece la corriente sube exponencialmente, es la fase en la que el proceso comienza a realizarse, y es la encargada de que el material de la capa superficial de la pieza de trabajo comience a arrancarse, y de esta manera el proceso de electropulido empieza a hacerse efectivo.

A medida que va aumentando la tensión, y el proceso va haciéndose efectivo, se va formando una capa viscosa alrededor de la superficie de la pieza de trabajo. Esta capa va a ser la encargada de la pasivación del material durante

este proceso, ya que actúa de forma similar a una resistencia, haciendo así que la corriente se limite, y con ello disminuya hasta que se estabiliza en la siguiente región, llamada Limiting Current Plateau.

En esta región es en donde los estudios muestran que es más efectivo llevar a cabo todo el proceso de electropulido.

Si se sigue aumentando la tensión llegará a un punto en el que esta capa viscosa que hace que la corriente este estabilizada, se rompa, y de nuevo comience a subir la corriente exponencialmente como en el principio.

7.2 Capa viscosa

A continuación vamos a hablar sobre varias teorías de esta capa viscosa propuestas por diferentes autores.

La primera teoría sobre la capa viscosa fue propuesta por Jacquet para describir el mecanismo de eliminación de material en el EP. Aunque la teoría era demasiado simple para explicar el complicado proceso de EP, proporcionó un nuevo horizonte para este y sirvió como base para crear los fundamentos y seguir con su desarrollo. La Fig. 7.2 muestra el diagrama esquemático de la cpa viscosa.

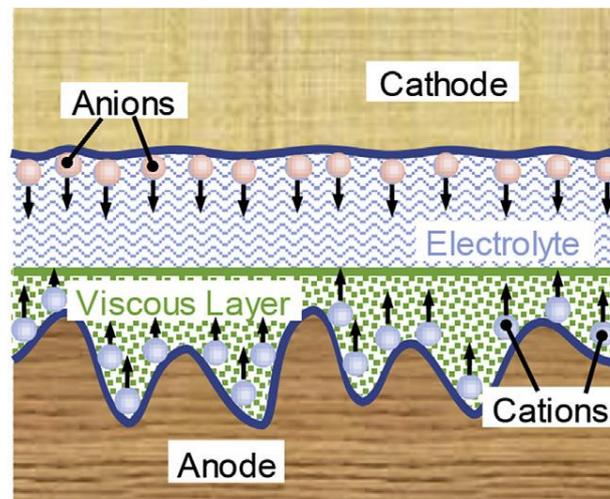


Fig. 7.2 Capa viscosa adyacente al ánodo.

La capa viscosa se forma sobre de la pieza de trabajo a causa de la disolución de los productos. Esta capa podría limitar la cantidad de material eliminado por el decrecimiento de la densidad de corriente a causa de la alta resistencia eléctrica que se genera. Jacquet asumió que la superficie de la capa viscosa que se encuentra en contacto con el electrolito, es plana como se muestra en la Fig. 7.3, esto quiere decir que esta capa es plana y que no toma la forma de los valles y los picos de la superficie de la pieza. Pero en la zona inferior esta capa viscosa es relativamente gruesa en la zona de los valles y la disolución del material, es decir, la cantidad de material que es arrancado en esa zona es menos cantidad ya que al ser la capa más gruesa tiene mayor resistencia eléctrica y circula peor la corriente, sin embargo, la capa viscosa es más delgada en las zonas de los

picos o en las zonas más protuberantes de la pieza y la disolución que se produce del material en esta zona será mayor ya que al tener menos resistencia por ser más delgada esta capa, permite circular más corriente y por lo tanto arranca más material, es decir, se produce una mayor disolución del material, lo que produce también una mayor cantidad de distribución del potencial. La diferencia de distribución del potencial entre las zonas de los valles y los picos genera un efecto de pulido debido a las diferentes velocidades de disolución del material.

Dubrovski y otros [16], mostró que la capa viscosa tiene un espesor de 1-2 mm y se forma de manera adyacente a la superficie de la pieza de trabajo, como se muestra en la Fig. 7.3

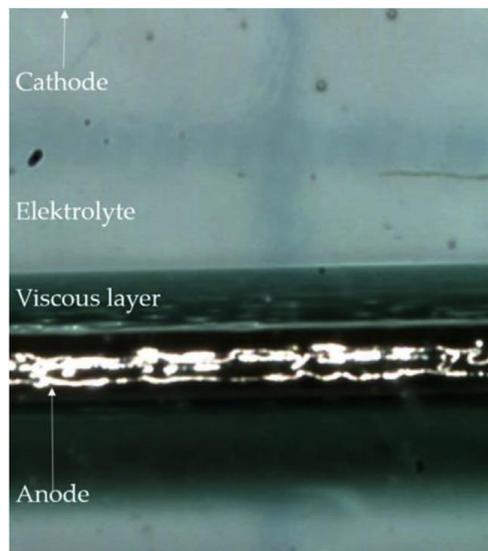


Fig. 7. 3 Capa viscosa adyacente al ánodo.

y el grosor de esta capa viscosa depende del potencial que inicia el proceso de EP, aplicado entre los electrodos. El transporte de los iones de metal desde la superficie del ánodo hacia el electrolito se cree que se limita principalmente por la capa viscosa, en esta teoría.

Hoar, propuso que una fina capa de pasivación se forma en la superficie del ánodo, y que esta capa es muy difícil que llegue a aumentar su grosor ya que se disolvería rápidamente en el electrolito [17, 19]. El material de la superficie de trabajo se disuelve en forma de óxido, luego este óxido metálico se disuelve en el electrolito. La capa de óxido normalmente se disuelve en forma de sal u oxisal. La teoría de Hoar se basa también en la teoría de 'la capa viscosa' de Jacquet. La capa viscosa se forma entre la capa de óxido y el electrolito que se diferencia de la teoría de Jacquet en la que la capa viscosa es formada entre la superficie del material y el propio electrolito.

La teoría de la limitación del transporte de masa para una disolución anódica se cree que es la responsable de que el proceso de EP se lleve a cabo. Esto requiere la presencia de un paso adicional, como la presencia de una película salina, que limita la concentración de los cationes metálicos en la superficie, o

una limitación de la difusión por el transporte de un aceptor molecular necesario para la solvatación. Estos dos mecanismos de transporte son el modelo de la película de sal y el modelo adsorbato aceptor como se muestra en la Fig. 7.3

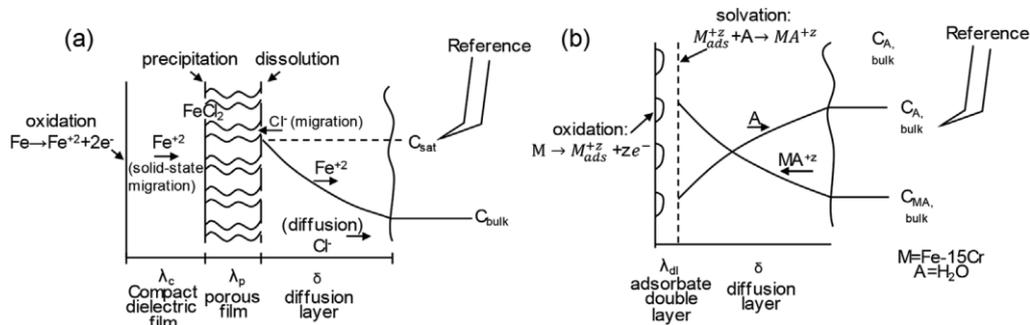


Fig. 7. 4 Esquema del a) modelo de la película de sal, b) modelo adsorbato aceptor.

Grimm y otros [20], propuso un modelo de doble capa salina las cuales se forman alrededor de la superficie del ánodo: una compacta y otra porosa, como se muestra en la Fig. 7.5 a) En la región de la capa porosa, los poros se llenan con la solución del electrolito (hasta la saturación de la concentración) y las cargas móviles llevan (aniones y cationes) el transporte de la corriente por migración en los poros. Para explicar la alta resistencia eléctrica de las películas de sal, en la capa porosa, se atribuye generalmente a la cantidad porosidad que tiene esta capa, siendo su espesor de varias micras. Y en la región compacta, se forma una barrera dieléctrica en la cual los cationes se transportan a través un estado sólido iónico en presencia de un alto campo eléctrico. A causa a la baja movilidad de los iones a través de la zona sólida de esta capa, la capa compacta se considera que tiene un espesor del orden de 10 nm, mucho más fina que la que corresponde a la capa porosa. Para terminar habría más cantidad de teorías propuestas por más autores, pero no serían de mayor interés. Simplemente con saber qué es la capa viscosa, de qué está formada, cuál es su cometido y las características principales es suficiente.

7.3 Principales factores del proceso

Generalmente, el suavizado de la superficie en el proceso de EP se supone que se realiza mediante dos procesos, 1) nivelación anódica (macro-suavizado) y abrillantado (micro-suavizado) [22]. El proceso anódico de nivelación, se refiere a la eliminación inicial de la mayor rugosidad superficial ($>1\mu m$) y es el resultado de la distribución de la diferencia de potencial entre los picos y los valles del perfil rugoso de la pieza. La mayor densidad de corriente en la zona más protuberante (en la zona de los picos) lleva a una alta tasa disolución local. En el proceso de abrillantado, se refiere a la eliminación de la rugosidad que sea ($<1\mu m$) y es el resultado de la supresión de los defectos superficiales y de la orientación cristalográfica sobre el proceso de disolución electroquímica. Es posible conseguir un efecto de nivelado anódico sin el proceso de efecto de abrillantado y viceversa mediante el control de los factores de proceso. Como el EP es un proceso muy complejo y hay muchos factores involucrados, no existe un conjunto

de parámetros únicos para varios materiales de piezas de trabajo. El proceso de EP está influenciado por factores como, la temperatura y composición del electrolito, el tiempo de pulido, la rugosidad inicial y otra serie de factores. De momento se va a hablar de los principales factores y los que más habría que tener en cuenta antes de los más específicos, para poder llevar a cabo el proceso en unas condiciones controladas.

Temperatura: en general en el proceso de EP, la temperatura del electrolito está directamente relacionada con el transporte de masa en el proceso de EP, ya que a baja temperatura causa una menor difusión de los iones de metal disueltos en él, desde la superficie del electrodo hacia los iones aceptores de la superficie del cátodo. La baja temperatura también reduce la solubilidad de los iones en la disolución, de modo que hace que también baje la densidad de corriente [24]. De otra forma un aumento en la temperatura del electrolito hace que este fluya mejor. También con el aumento de la temperatura la densidad de corriente también aumenta, y este aumento de la densidad de corriente ayuda a generar mejor efecto en el proceso de EP debido a que mejora la rugosidad superficial. Los resultados muestran que la zona de 'Limiting current plateau', vista en la curva de polarización, incrementa con un incremento en la temperatura desde 10°C a 30°C, pero en algunos casos cuando la temperatura sube de 40°C no se alcanza la zona de la meseta en la curva de polarización o 'Limiting current plateau' ya que la densidad de corriente sigue aumentando y no se mantiene constante en esa zona. Y esto es perjudicial ya que al aumentar continuamente la corriente esto hace que no llegue a crearse la capa viscosa la cual hace que se mantenga la superficie de la pieza de forma pasiva, de tal forma que al no crearse esta capa comienzan a crearse picaduras en el metal haciendo que el proceso de EP se descontrole por lo que esto ha de ser evitado.

Composición del electrolito: la principal función del electrolito consiste en actuar como una forma de transporte para la corriente, el calor y los productos de reacción. En un proceso de EP se pueden usar electrolitos orgánicos, inorgánicos o mezcla entre orgánicos e inorgánicos. Los electrolitos más conocidos son los usados para el proceso de EP en el acero inoxidable, estos electrolitos contienen normalmente sobre 50%-75% de peso en ácidos, sobre 5%-15% de agua desionizada. La mezcla ácida en los electrolitos consiste normalmente en una tasa de los componentes de 1:1 de ácido fosfórico y ácido sulfúrico o en 2:1 de los mismos. Sin embargo, dependiendo del tipo de metal que se vaya a tratar necesitaremos diferentes tipos de electrolitos, influenciando de manera directa estas propiedades de electrolitos sobre el efecto final del proceso de EP [29].

La tasa de volumen de ácido es de crítica importancia en el proceso de EP dependiendo de cada material. En el EP de un metal de prueba se vio que la rugosidad media (R_a) disminuyó después con el aumento de la concentración de ácido y debido a este aumento de la concentración se mostró un mejor efecto de pulido [30]. Para mostrar un ejemplo de cómo influye la concentración del ácido en el proceso de electropulido, se han hecho comprobaciones con una aleación

de metal dando como resultado las siguientes conclusiones, que se ven reflejadas en la siguiente Fig. 7.5.

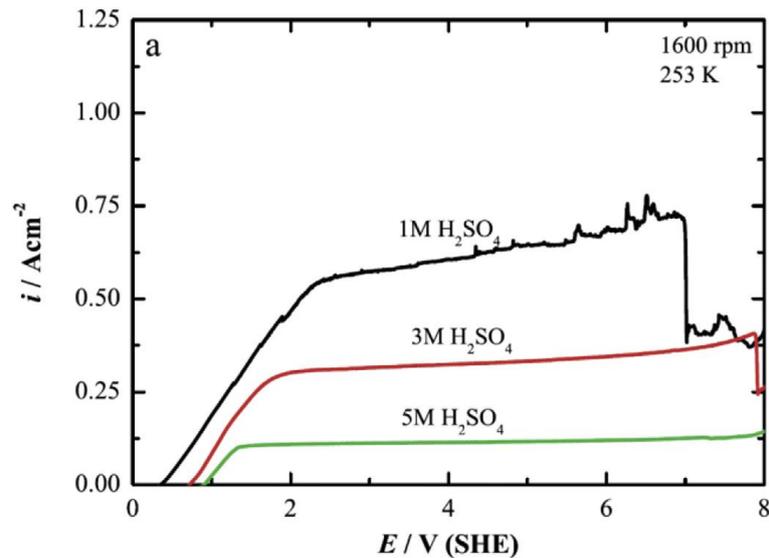


Fig. 7. 5 Variación de la densidad de corriente conforme a la concentración del ácido en el electrolito.

Vemos claramente que conforme disminuye la concentración del electrolito la densidad de corriente aumenta, de tal manera que la zona de la meseta o 'limiting current plateau' dependiendo en qué concentración se haya medido resulta que es en una zona de mayor o menor cantidad de densidad de corriente.

Tiempo de proceso: la rugosidad superficial de la pieza de trabajo tiende a mejorar a medida que el tiempo del proceso avanza con una disminución de la rugosidad más drástica al inicio del proceso, de tal manera que a medida que va transcurriendo este tiempo de proceso la tasa de disminución de la rugosidad va decreciendo, es decir, al inicio del proceso la rugosidad comienza a decrecer de una manera más drástica pero a medida que va pasando el tiempo de proceso esta disminución va siendo cada vez más leve.

Haidopoulos y otros [35] confirmaron que el detrimento exponencial de la rugosidad superficial mediante el aumento del tiempo de EP basado en resultados experimentales. Fig. 7.6 muestra la rugosidad media, R_a , versus la duración del tiempo de EP para el acero inoxidable 316. El parámetro de la rugosidad media, R_a , sigue una bajada exponencial para las escalas de $20 \mu m$ y $80 \mu m$, se puede apreciar en la gráfica como al inicio del tiempo de EP el descenso de la rugosidad media, R_a , se produce de una manera mucho más drástica que a medida que va pasando el tiempo de EP que tiende a disminuir cada vez menos esta rugosidad media, R_a , comportándose de forma asintótica.

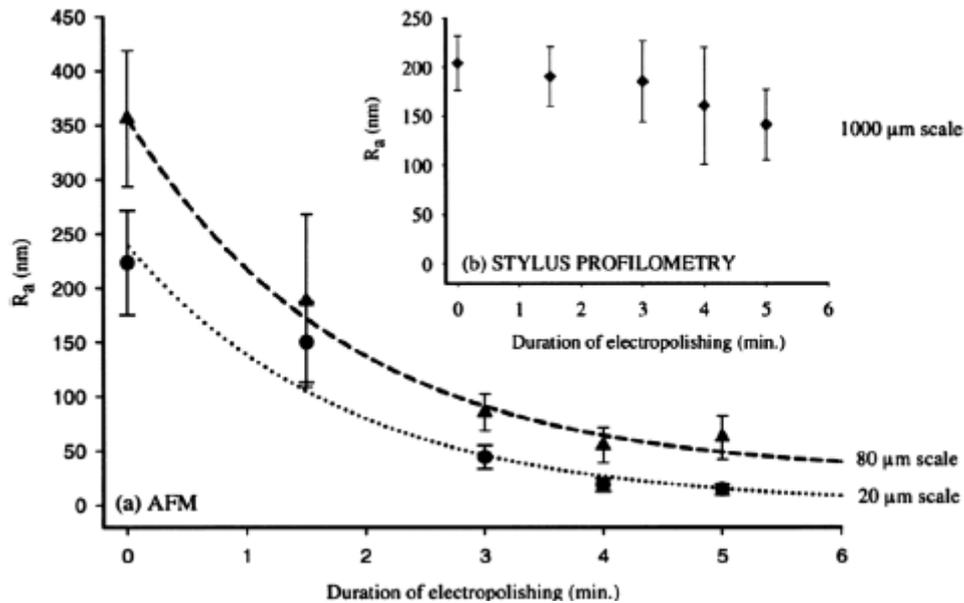


Fig. 7. 6 Comportamiento asintótico de la disminución de la rugosidad media, R_a , frente al tiempo de EP.

Todo esto sucede debido a que al inicio del EP las diferencias en las distribuciones de potencial entre los valles y los picos del perfil de la pieza a pulir son muy distintas, lo que provoca un pulido mucho más rápido que a medida que la superficie se va suavizando y ya no hay tanta diferencia entre los picos y los valles del perfil rugoso de la pieza, lo que hace que cada vez sea más lento el proceso de pulido.

En conclusión, la tasa de la variación de la rugosidad media es mucho mayor al inicio del EP que después de que lleve un tiempo el proceso de EP, es decir, la cantidad de rugosidad media que decrece es mucho mayor al principio del EP que a medida que va pasando el tiempo.

Rugosidad superficial inicial: otro factor que hay que tener en cuenta a la hora de mostrar el resultado final, es que la rugosidad superficial inicial influye de manera que si una pieza tiene mejor rugosidad inicial, la mejora va a ser mayor que en otra que la rugosidad inicial sea peor, por ejemplo, una pieza de $R_a = 1 \mu\text{m}$ va a mejorar rápidamente hasta $R_a = 0,5 \mu\text{m}$ en los primeros 50 s del proceso, mientras que después de estos 50 s la pieza ya no va a mejorar prácticamente nada, mientras que una pieza que tenga una $R_a = 2 \mu\text{m}$ inicial mejorará durante los primeros 300 s hasta $R_a = 0,98 \mu\text{m}$, y después de estos 300 s la pieza ya prácticamente no mostrará mejoría. De tal manera vemos que con una mejor rugosidad superficial inicial el proceso se lleva a cabo de una manera más rápida y mejora hasta una mejor rugosidad superficial límite que si la rugosidad inicial es peor o sea más rugosa, la pieza vemos que mejora más lentamente hasta una rugosidad superficial límite peor que en la de mejor rugosidad superficial.

Espacio interelectrónico: generalmente, la rugosidad de la superficie electropulida decrece con la reducción del espacio interelectrónico debido al aumento de la densidad de corriente. Sin embargo, en el caso de un espacio

interelectrónico más estrecho, normalmente puede darse el riesgo de la formación de picaduras cuando este espacio es menor de 0,5 mm que cuando este espacio es igual o supera a 1mm [25]. Esto es debido a que las picaduras se pueden formar en un cierto punto cuando este espacio interelectrónico es más estrecho y por el cual discorra una gran cantidad de densidad de corriente. Además, pueden ocasionarse marcas de 'descarga eléctrica' sobre la superficie en el caso de un espacio interelectrónico demasiado pequeño. También se ha observado en algunos casos de procesos de EP que la rugosidad superficial de la pieza de trabajo disminuyó, es decir, que el proceso fue más efectivo, al disminuir el espacio interelectrónico desde 2 mm hasta 1 mm. Sin embargo, en otras observaciones de procesos de EP donde el espacio interelectrónico fue de 0,5 mm a 0,3 mm, considerándose esto como un espacio muy estrecho, se observó que esto causaba un pulido inestable, es decir, creándose una superficie poco uniforme y resultando marcas a causa de las burbujas de hidrógeno. La formación de estas burbujas de gas hidrógeno es normal y se forman en la superficie del cátodo como ya se explicó anteriormente en el inicio del trabajo, pero al dejar muy poco espacio de separación entre los electrodos se rompe el equilibrio entre la formación y la explosión de estas burbujas, lo que provoca que estas se queden adheridas a la superficie de la pieza sin que exploten, antes de que se hayan formado las siguientes, causando así marcas en la superficie final. Consecuentemente, una separación interelectrónica apropiada ha de tenerse en cuenta para que se lleve a cabo de forma correcta el proceso.

Microestructura de la pieza de trabajo: en este punto se ha de tener en cuenta la forma en la que la pieza que se va a tratar ha sido manufacturada, ya que se han llevado a cabo comparaciones entre piezas hechas de acero inoxidable estándar manufacturados mediante métodos comunes y otras piezas de acero manufacturado mediante procesos de AM. Y los resultados se pueden ver en la Fig. 7.7 la cual muestra ejemplos de la morfología del acero 316 estándar y del acero AM 316 después de llevar a cabo el proceso de EP. En el caso de las muestras del AM 316 se ven totalmente diferentes que las muestras del acero estándar 316 ya que las muestras del AM316 presentan una alta microporosidad con microestructuras celulares dendríticas. Considerando así una mejor rugosidad superficial Ra en el caso del AM 316.

Otros factores: el uso de aditivos también puede ser beneficioso a la hora de mejorar el resultado del EP. Los aditivos se añaden al electrolito con el fin de mejorar la superficie de acabado, ya que con estos se pueden obtener resultados beneficiosos, para mejorar las zonas en las que el EP se lleva a cabo de una manera más dificultosa, como puede ser en la zona de los valles del perfil rugoso de la pieza, en la cual suele ser más difícil realizar el proceso, al añadir el aditivo esto puede mejorar ya que este se absorbe en la zona de los valles de la superficie rugosa mejorando así la capacidad del EP, en base a las características de estos aditivos como pueden ser la polaridad, solubilidad y viscosidad en el electrolito.

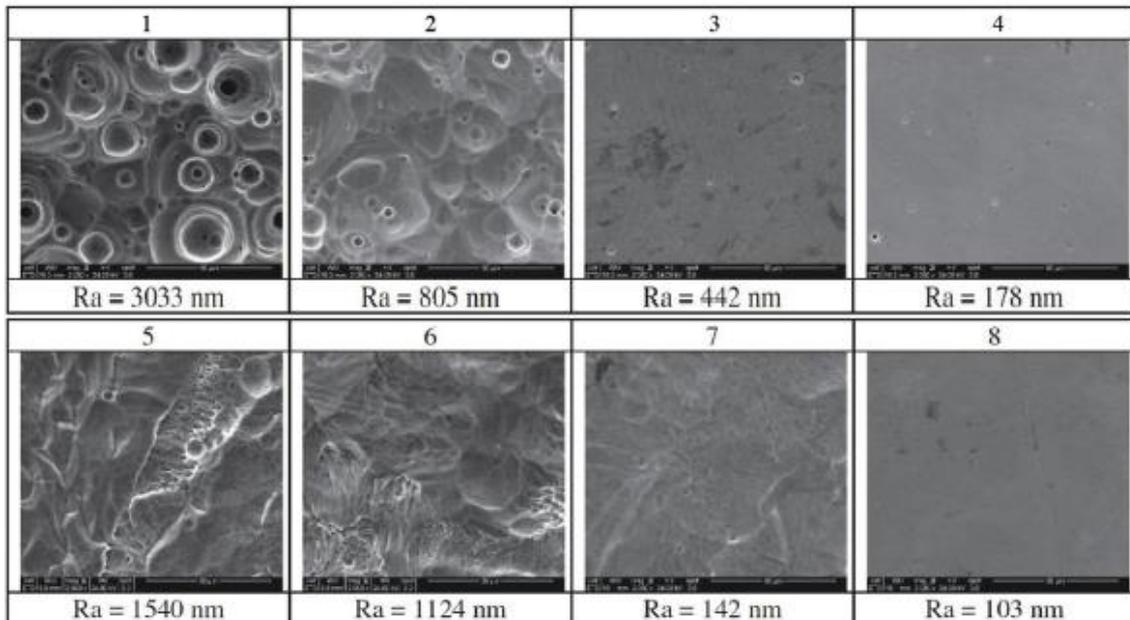


Fig. 7. 7 Arriba se muestra el AM 316 desde el inicio hasta el final del proceso, y en las imágenes de debajo el 316 estándar en el mismo orden.

7.4 Material de la pieza de trabajo

El EP se puede aplicar a la mayoría de los metales conductores, como el cobre, titanio, acero inoxidable, Inconel (aleación de níquel y cromo) y sus aleaciones. Los primeros desarrollos de la técnica de EP, fueron usadas principalmente en el pulido del acero inoxidable y en la actualidad la industria del acero inoxidable todavía sigue utilizando las técnicas de EP para mejorar las cualidades superficiales, es decir, mejorar su rugosidad y mejorar las propiedades anticorrosivas de los materiales. El método de EP ha sido usado cada vez en más cantidad de materiales con el incremento de los requerimientos de la industria a causa de sus ventajas, como su simplicidad y capacidad de adaptarse a piezas de formas complejas. Como en este trabajo está centrado hacia el acero a pesar de que se puede aplicar a otros muchos materiales solamente hablaré un poco más de cómo es el uso del EP en el acero.

Acero inoxidable: el electropulido (EP) del acero inoxidable normalmente usa bajos voltajes con altas cantidades de densidad de corriente, y normalmente consiste en tres pasos Fig. 7.8

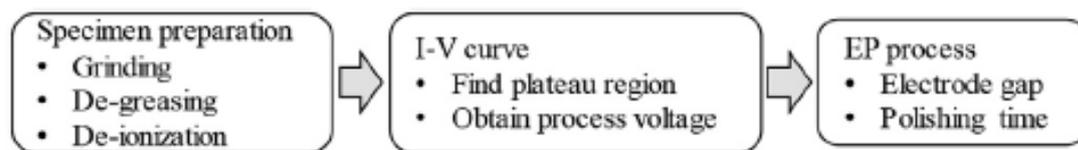


Fig. 7. 8 Diagrama de flujo del EP del acero inoxidable.

La pieza de trabajo inicialmente se desbasta para quitar los desperfectos y las capas deformadas de otros procesos anteriores de mecanizado. La rugosidad superficial inicial influye en el efecto del EP y afecta al tiempo de procesado.

Después se mide la curva de densidad de corriente-voltaje, la llamada curva de polarización. El voltaje de proceso y la densidad de corriente correspondiente se seleccionan en la llamada región de 'limiting current plateau' o la zona de la meseta en la curva de polarización. Después de obtener el voltaje de proceso, el espacio interelectródico y el tiempo de pulido se determinan normalmente mediante resultados experimentales.

El montaje experimental que ha de llevarse a cabo para hacer estos experimentos sobre el acero inoxidable se hablará de ello más adelante.

En este punto, sobre el acero inoxidable aparte de todas las mejoras sobre la rugosidad superficial de las que ya se han hablado anteriormente, conviene puntualizar otro tipo de ventaja que se obtiene, con más detalle cómo es la mejora de las propiedades anticorrosivas de la superficie sobre el metal de trabajo, en este caso el acero inoxidable. La resistencia a la corrosión de este acero inoxidable de la familia 316 antes y después del proceso de EP han sido investigadas por Lee y Lai [30]. El mayor componente de la capa superficial original de óxido formado en el acero inoxidable, la cual es la que hace de protección al resto del material, contiene Cr_2O_3 y Fe_2O_3 en una proporción de 0,97, siendo el Fe_2O_3 en el que mayor cantidad se encuentra. Después del tratamiento de EP, el Cr_2O_3 se convierte en el componente de la capa pasiva de óxido, el cual se encuentra en mayor cantidad de estos dos anteriores, incrementando así la proporción anterior de Cr_2O_3 y Fe_2O_3 a 2.58, esto hace que el metal tenga una capa pasiva de óxido más gruesa ofreciendo así así una mejora notable en la resistencia general a la corrosión y potencial de por picaduras. Además, a diferencia del mecanizado tradicional no se daña la superficie exterior para mejorar el acabado superficial, sino que este tratamiento además de mejorar su aspecto mejora las propiedades de las capas anticorrosivas de las piezas el proceso de EP.

7.5 Usos y aplicaciones

Como ya se dijo anteriormente este proceso es muy útil para aplicaciones en las que haya que ejecutar operaciones de acabado superficial para piezas de trabajo con formas complejas en su diseño, por ejemplo, tambores para lavadoras de acero inoxidable, instrumentos quirúrgicos de acero inoxidable, industria aeroespacial y más aplicaciones por eso el EP se usa ampliamente en la industria como operación de acabado superficial. Comparándolo con el pulido mecánico, el EP mejora la rugosidad superficial y no genera tensiones residuales ni causa daños en las capas superficiales. La Fig. 7.9 muestra en detalle el resultado de las siguientes operaciones de acabado: a) rectificado mecánico, b) pulido mecánico, c) electropulido (EP). El rectificado mecánico causa daños en las capas superficiales induciendo así a esfuerzos tensionales en dichas capas. Una superficie pulida mecánicamente involucra grietas microscópicas, tensiones, trozos de metal residuales e incrustaciones abrasivas. En cambio, con el EP esto no sucede, se puede observar la estructura original de la superficie del metal.

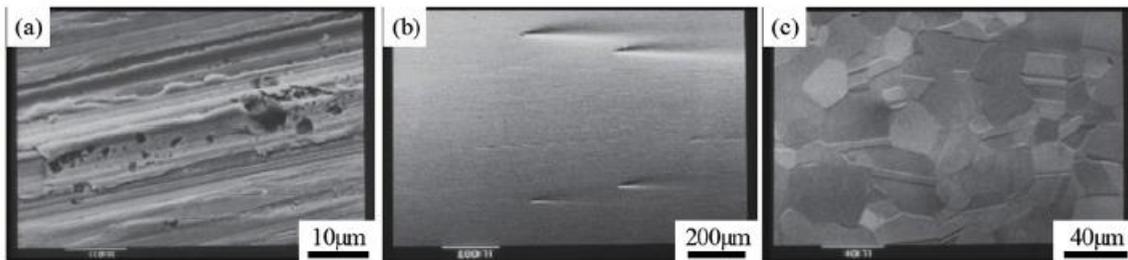


Fig. 7. 9 a) Rectificado mecánico, b) pulido mecánico, c) electropulido (EP).

En la Fig. 7.10 se puede observar las curvas de densidad de corriente-voltaje de diferentes superficies tratadas. La curva correspondiente al rectificado mecánico muestra el peor comportamiento a la corrosión y tiene el potencial de ruptura más bajo debido a la capa superficial dañada. En la curva que corresponde al pulido mecánico se puede observar un punto bastante más alto del potencial ruptura. Sin embargo, la resistencia a la corrosión aumenta más allá de las otras dos curvas para los otros dos métodos dichos, en la curva correspondiente del EP, ya que la capa de óxido protectora inicial se ha cambiado por otra nueva y de mayor grosor y más homogénea lo que le da una mejor resistencia a la corrosión [32]. También a causa de su nueva composición como ya se comentó antes en el apartado de materiales tratados para el acero inoxidable, cómo cambia la composición de esta capa de óxido final. Entonces, en la actualidad el EP es ampliamente usado para las operaciones de acabado, pasivación y desbarbado en el acero inoxidable y en otras aleaciones metálicas. Sin embargo, comparado con el proceso EP, el rectificado y el pulido mecánico tienen una tasa mayor de eliminación de material y es posible pulir materiales no conductores.

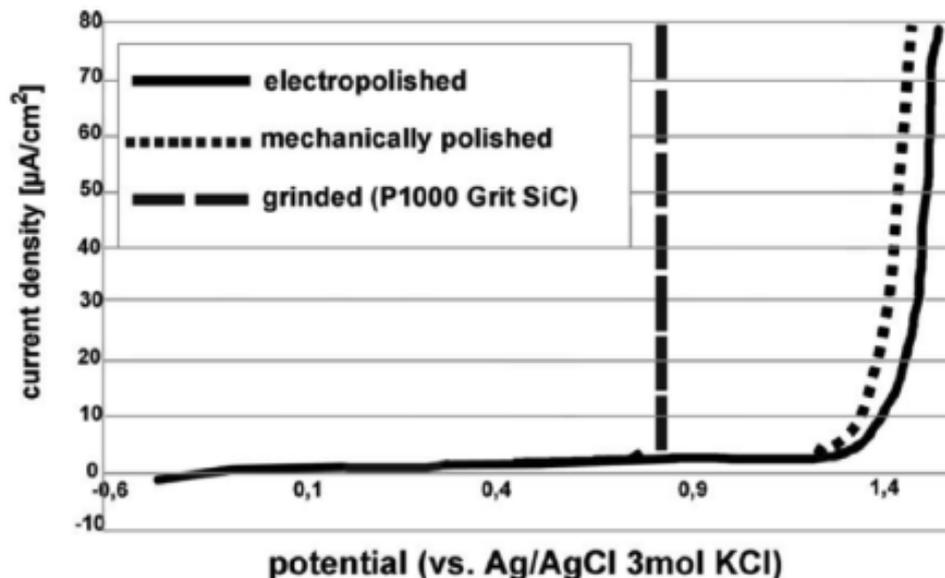


Fig. 7. 10 Curvas de densidad de corriente-voltaje para comprobarla resistencia a la corrosión de un metal para diferentes tipos de procesos marcados con las líneas en la imagen.

8. Parte experimental

En la experimentación llevada a cabo se han hecho una serie de ensayos con diferentes tipos de electrolito para el acero AISI 316L como pieza de trabajo. En los cuales se han medido siempre las curvas de polarización ya descritas anteriormente, en las que se muestra la densidad de corriente vs voltaje. De los cuales hemos obtenido una serie de conclusiones, que son las que nos van a indicar cómo llevar de la manera más óptima posible este proceso de EP. Como pueden ser, densidad de corriente a la que se tiene que llevar a cabo el proceso, tipo de electrolito más apropiado, en este caso para el acero AISI 316L, tiempo al que debe de estar sometida la pieza de trabajo bajo una cantidad determinada de corriente para obtener así el mejor resultado posible, separación del contra electrodo o espacio interelectródico a la pieza de trabajo, cantidad de superficie efectiva de la pieza a pulir en comparación con la intensidad de corriente y ver cómo afecta esta superficie a la intensidad, temperatura del electrolito, cantidad de recirculación de electrolito. Todo ello nos ha servido para ver cuál han sido los mejores resultados bajo las condiciones más óptimas a las que se puede llevar este proceso, y así obtener los mejores resultados posibles.

8.1 Montaje tórico experimental

El montaje experimental, se compone de una parte eléctrica, la cual se encarga de suministrar la intensidad o la corriente al proceso y otra parte de recirculación del electrolito a través de la celda anódica.

La parte eléctrica es la encargada de suministrar la intensidad al proceso, mediante una fuente de alimentación, en la cual se puede variar el voltaje del proceso y de esta manera también varía la intensidad suministrada, esta fuente de alimentación también se encarga de convertir la corriente alterna de la red a corriente continua, ya que en este proceso se lleva a cabo con corriente continua. La conexión de la parte eléctrica se trata de una conexión muy sencilla, en la cual podemos distinguir los dos polos de la fuente, positivo y negativo, los cuales van conectados; uno de ellos, que sería el polo positivo va conectado al ánodo o a la pieza en cuestión, que como ya se explicó antes la pieza del proceso de EP actúa como si fuera el ánodo de una celda electrolítica, y el otro polo, que es el polo negativo iría conectado al cátodo de la celda electrolítica que en este caso es el contra electrodo.

Luego está la parte de la recirculación, que es la encargada de suministrar el electrolito y refrescarlo de la celda electrolítica, mediante una bomba peristáltica, el montaje de este circuito es muy sencillo también. Cuenta con un depósito en el cual se almacena el electrolito que se va a usar para el proceso, de este depósito se deja caer por gravedad hacia la celda electrolítica, y de esta celda sale el electrolito impulsado también por la gravedad que dejaba caer al

electrolito del depósito, y de ahí con la ayuda de la bomba peristáltica se evacúa otra vez de nuevo hacia el depósito anterior, en el cual se coloca una especie de filtro para que no pasen las impurezas de la pieza que está siendo sometida al proceso de EP y del depósito vuelve otra vez a hacer el mismo circuito.

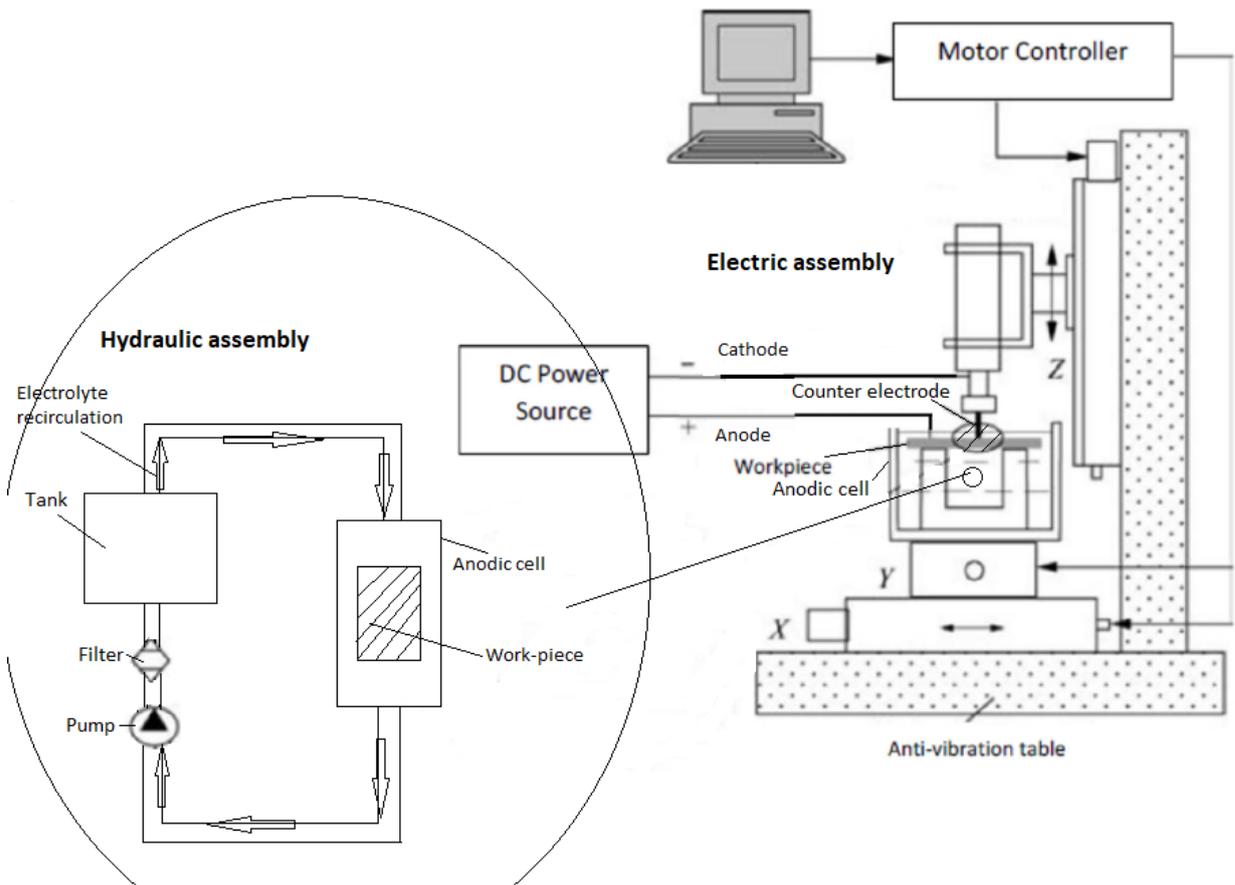


Fig. 8. 1 Montaje experimental.

8.2 Montaje llevado a cabo en el laboratorio

Como ya se dijo antes, es un montaje bastante sencillo que consta de pocos elementos, pero que todos ellos han de estar correctamente dispuestos para que se lleva a cabo de una forma eficiente el proceso de EP.

Aquí simplemente se va a llevar a cabo una descripción de cada elemento y para qué sirve, sin explicar ninguna fundamentación teórica ni principio de cómo se lleva a cabo el EP, todo esto ya se ha explicado anteriormente con más detalle.

Lo primero de todo sería conectar el circuito eléctrico del que se constituye este experimento, con el que se lleva a cabo la parte eléctrica del proceso. Los componentes de este circuito son:



Fig. 8. 2 Fuente de alimentación regulable.

Esta es la encargada de suministrar la energía eléctrica al proceso, se trata de una fuente de alimentación la cual convierte la electricidad alterna de la red en electricidad continua, permitiendo variar el voltaje y con ellos la intensidad que se suministra al proceso. El modo de conexión es el polo positivo a la pieza de trabajo o ánodo y el polo negativo al cátodo o contra electrodo.

Luego el siguiente paso sería conectar los cables a los elementos de la celda electrolítica. Este proceso se ha hecho con cable de conexión tipo banana y en forma de cocodrilo para poder hacer conexiones más rápidas, sin necesidad de soldar con estaño ni empalmar cables. Cada polo de la fuente se conecta al elemento correcto de la celda electrolítica.

La celda electrolítica es el lugar en el que se produce el proceso de EP, el cual se ha explicado ya con detalle anteriormente, se puede ver en la Fig. 8.3.

Como ya se ha dicho antes el contra electrodo se encuentra sujeto por una herramienta llamada IEG, como se puede apreciar en la Fig. 8.4.

Ahora se pasaría a realizar la parte encargada de hacer circular el electrolito, también se trata de una instalación muy sencilla. Se conecta un racor desde el depósito de electrolito hacia la celda, después se hace pasar el electrolito hacia esta de manera que tiene dos conductos a los cuales van conectados los racores en serie uno es el encargado de que entre el electrolito y el otro se encarga de evacuar al electrolito, después en serie con todo lo anterior iría conectada la bomba peristáltica la cual haces las veces de dar impulso al electrolito para que vuelva hacia el depósito de salida, se conecta también un filtro para eliminar cualquier tipo de impureza producida en el proceso de EP procedente de la pieza de proceso. Esta instalación la podemos ver en la Fig. 8.5.

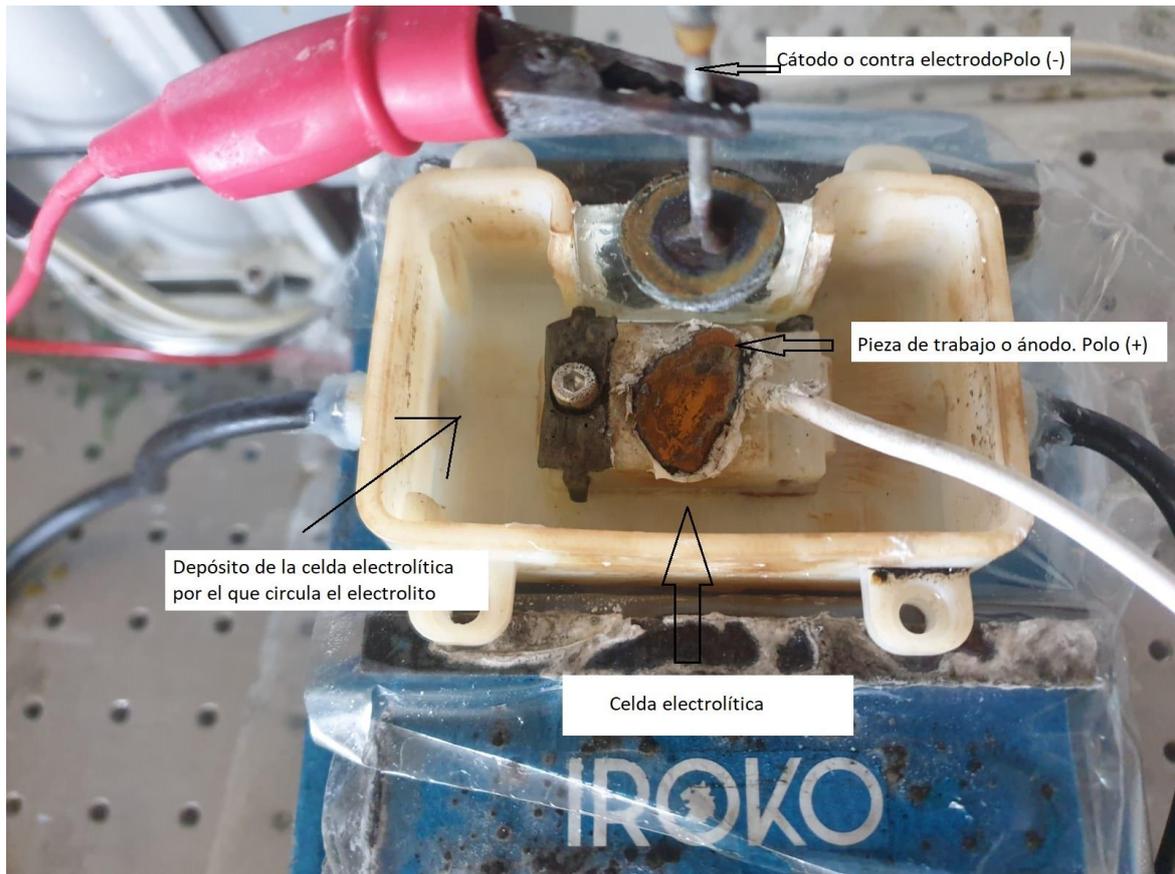


Fig. 8. 3 Celda electrolítica.



Fig. 8. 4 IEG

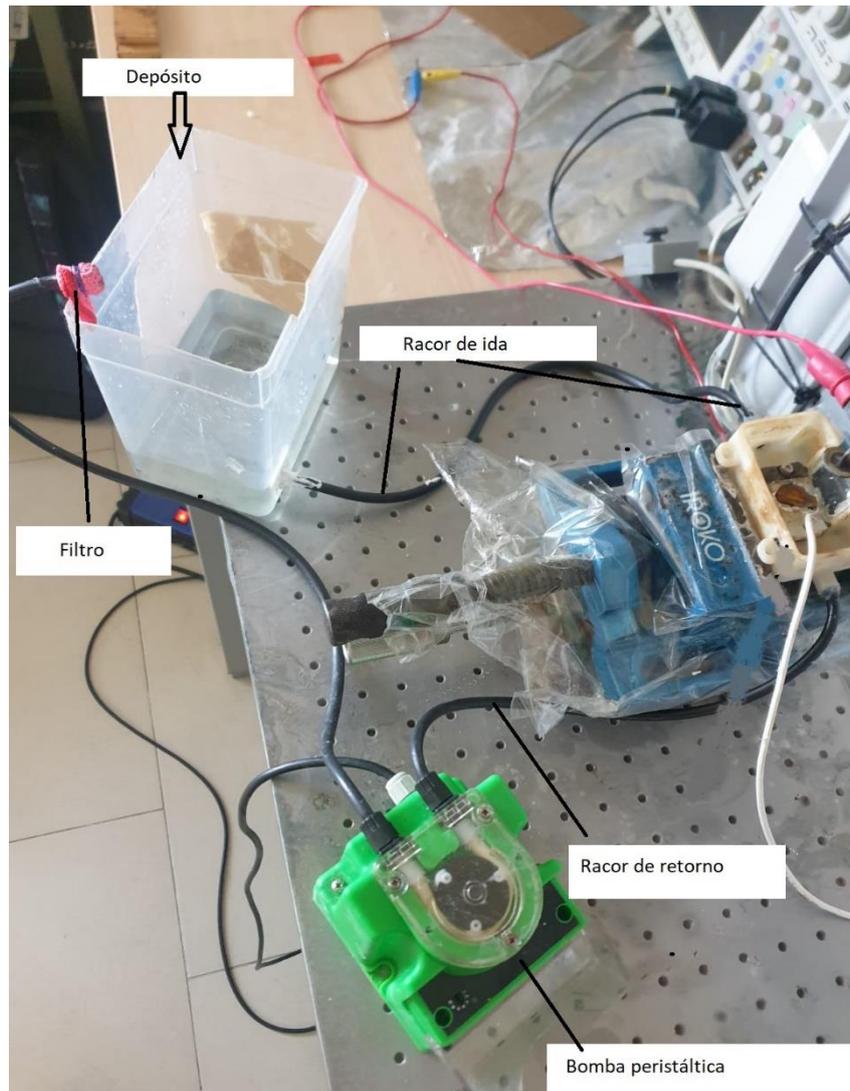


Fig. 8. 5 Circuito del electrolito.

8.3 Factores tenidos en cuenta para los ensayos

Para llevar a cabo los ensayos hemos ido probando con diferentes tipos de electrolitos, unos han sido disoluciones acuosas y al final mezclas de ácidos. Obteniendo así diferentes tipos de datos en cada ensayo con los diferentes electrolitos. Con cada tipo de electrolito se ha ido observando cómo varía la corriente, la cantidad de corriente que se ha obtenido, así como los rangos de corrientes a diferentes voltajes. Con esto hemos ido estudiando en base a las comprobaciones cuál sería la mejor cantidad de corriente para llevar a cabo el proceso de EP, así como el tiempo más óptimo a esa cantidad determinada de corriente para obtener los mejores resultados en el acabado final de cada pieza comprobado.

También hemos comprobado dentro de las mismas piezas y del mismo material, cómo varía esta corriente de proceso con diferentes cantidades efectivas del área superficial. Para ello hemos cubierto a diferentes cantidades de área con materiales no conductores de electricidad, dejando así diferentes cantidades de áreas descubiertas, para que solamente actúa en esa zona el proceso. Con ello

se hemos visto que varía la cantidad de corriente, como bien indica la fórmula de las leyes de Faraday en la que el área es un factor a tener en cuenta.

$$m = \frac{A * i * t}{z * F}$$

Otro factor que se ha de tener en cuenta, es la distancia del contra electrodo o del cátodo a la pieza de trabajo. Como ya se explicó anteriormente en el apartado 7.3 de este trabajo, el espacio interelectródico o 'gap' en inglés, tiene que ser controlado para que no se produzcan efectos no deseados, todo ello está explicado en el punto 7.3. Nosotros, en base a todos estos estudios explicados anteriormente, siempre elegimos un espacio interelectródico prudencial promedio desde 1 mm como mínimo hasta 2 mm máximo. Todo esto con la ayuda del IEG, el cual está conectado a un ordenador y se controla mediante un programa que utiliza el código G, que sería lo que usan también la impresoras 3D para programar sus movimientos, en nuestro caso simplemente lo usamos para poder desplazar la herramienta del cátodo o contra electrodo en el sentido del eje z (como está indicado en la Fig. 8.1), es decir, movimiento vertical de precisión tomando como referencia el punto de contacto entre el contra electrodo o cátodo y la pieza, lo movemos hacia arriba a una distancia desde 1 mm hasta 2 mm.

La forma del cátodo o del contra electrodo también la tuvimos en cuenta, para nuestros ensayos mayormente se utilizó un contra electrodo el cual tenía en su punta una terminación en forma de moneda unida al contra electrodo mediante soldadura, este contra electrodo resultó ser bastante efectivo en las piezas que tenían una superficie plana sin protuberancias. Pero en alguna ocasión al realizar el proceso de EP, cuando la pieza presentaba una protuberancia un poco notable, el contra electrodo plano no era capaz de hacer el efecto deseado para la zona en cuestión, por lo que en un ensayo, decidimos colocar un contra electrodo que solamente tenía la forma de punta sin la terminación plana, obteniendo así mejor resultado en la zona en la que se tenía que hacer el proceso de EP en la hendidura de la pieza ya que al no tener la zona plana este contra electrodo se podía introducir mejor en esta zona hueca y como simplemente era una forma de punta hacía que el electrolito circulara mejor alrededor de la zona entre el contra electrodo y la pieza obteniendo así bastante mejor resultado final en esta zona interior de la protuberancia, se mostrará luego más detalladamente.

8.4 Resultados de los ensayos

Para realizar estos ensayos nos hemos servido del montaje anterior, y hemos ido probando con diferentes tipos de electrolitos hasta dar con la mejor solución, en ese caso, para el AISI 316.

1) Los primeros ensayos han sido con una disolución de H_2SO_4 , con el electrolito en recirculación, variando el porcentaje en volumen de ácido y la separación del contra electrodo mediante el IEG.

Resultados:

a) Electrolito: H_2SO_4 16% en V (recirculación), IEG= 1 mm

Tensión (V)	Intensidad (mA)
2	190
3	548
4	980
5	1470
6	2037
7	2520
8	3050
9	5

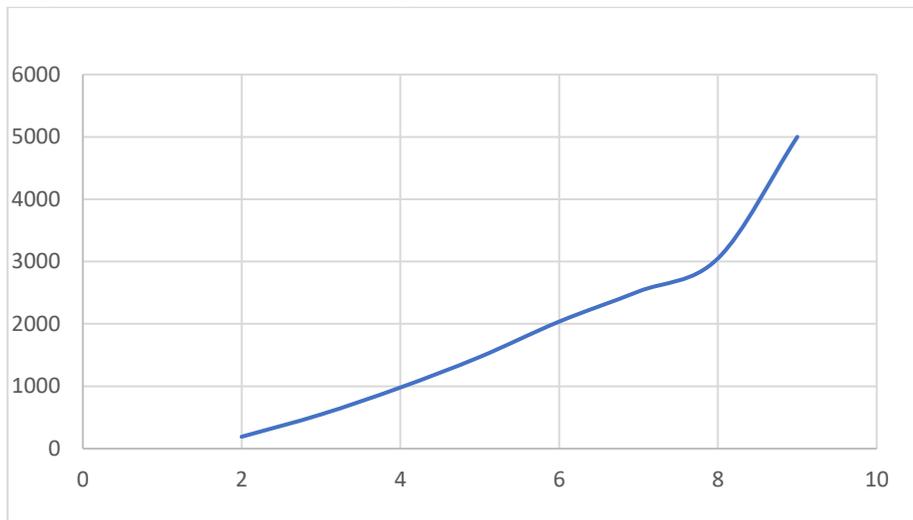


Gráfico 8. 1

b) Electrolito: H_2SO_4 5% en V (recirculación),

IEG= 2 mm

Tensión (V)	Intensidad (mA)
1	
2	40
3	324
4	780
5	1200
6	1780
7	2360
8	2830
9	3310
10	3810

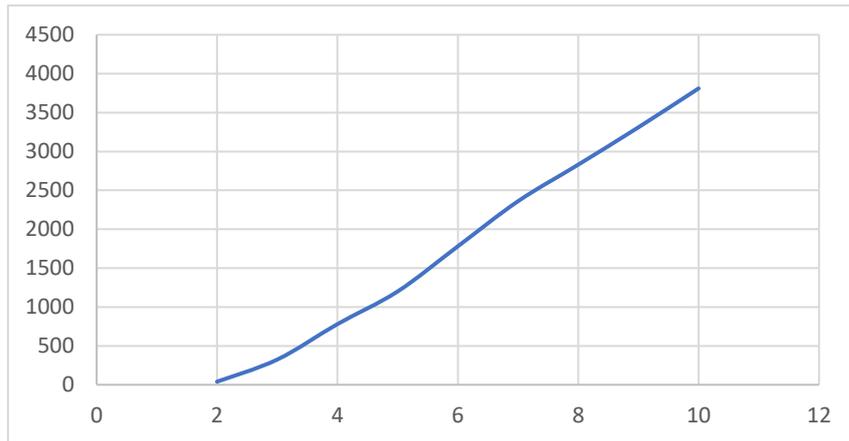


Gráfico 8. 2

Después de 10 min. puliendo los resultados obtenidos no fueron los esperados, ya que la pieza no se pulió correctamente. La superficie no quedó con brillo y además quedó bastante rugosa, solamente se produjo arranque de material sin resultado aparente. Y con respecto a las curvas de polarización, se llegó al tope de la corriente sin llegar a la zona de pasivación.

- 2) Ahora pasamos a usar ácido orto fosfórico H_3PO_4 en una disolución del 5%.

Electrolito: H_3PO_4 al 5% Vol.(30mL H_3PO_4 /600mLdisolucion), IEG= 1 mm

Tensión (V)	Intensidad (mA)
1	
2	21
3	165
4	380
5	610
6	840
7	1060
8	1290
9	1490
10	1720
11	1950
12	2180
13	2400
14	2640
15	2890
16	3130
17	3500
18	3900
19	4180
20	4600

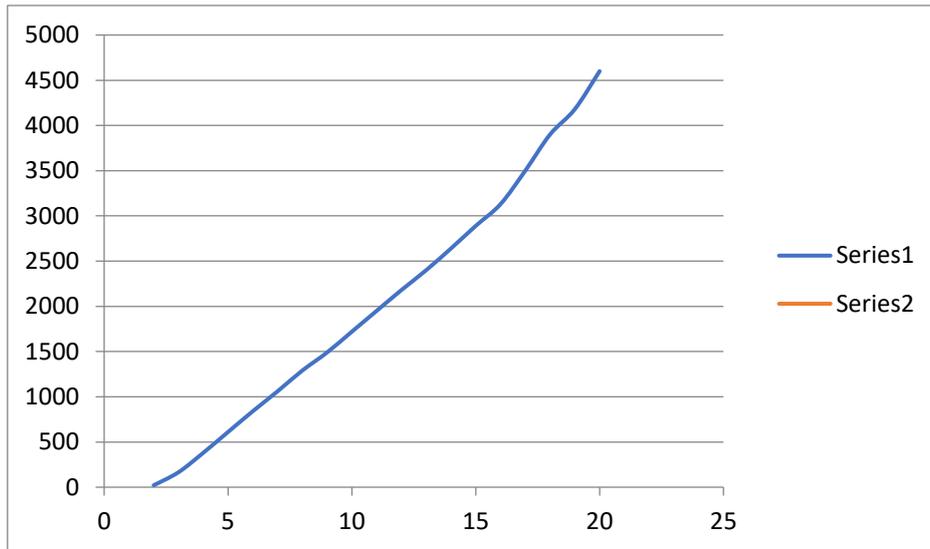


Gráfico 8. 3

Luego se fue probando con el mismo electrolito, pero con diferentes porcentajes en volumen de disolución, se dejó pulir durante un tiempo de 15 minutos aproximadamente a una intensidad relativamente baja, sobre los 320 mA. Y los resultados fueron casi idénticos a los de los ensayos anteriores, de tal manera que no se obtuvieron las características deseadas, ni brillo espejo, ni una superficie lo suficientemente lisa.

- 3) Cambiamos el electrolito, y ponemos una disolución salina de 5% en masa de nitrato de sodio NaNO_3 .

Electrolito disolución salina del 5% en masa de nitrato de sodio NaNO_3 y agua

Tensión (V)	Intensidad (mA)
1	
2	
3	7
4	98
5	197
6	320
7	425
8	530
9	645
10	750
11	860
12	980
13	1100
14	1225
15	1360
16	1500
17	1625

18	1810
19	2030
20	2340
21	2820
22	3160
23	3620
24	4020

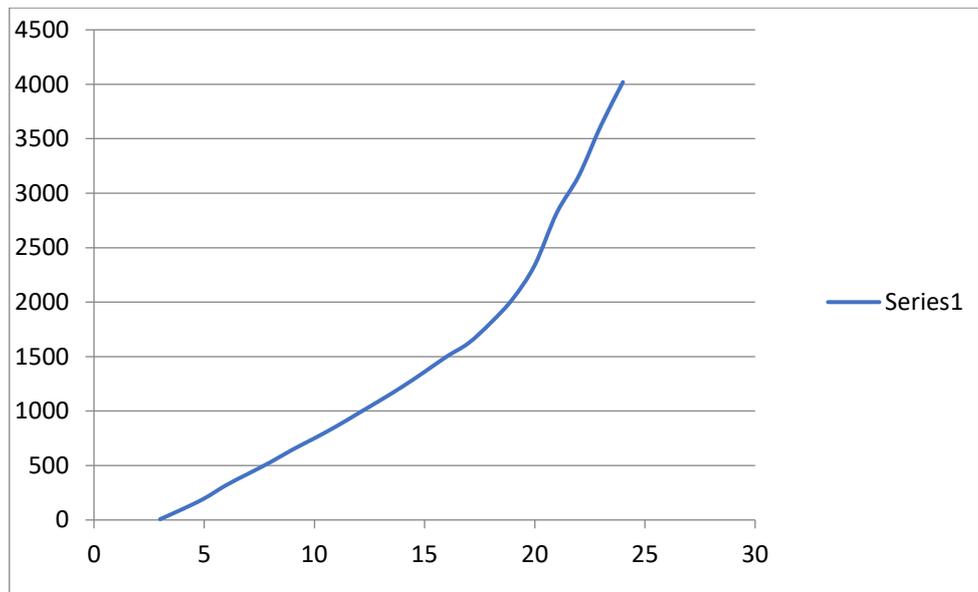


Gráfico 8. 4

Los resultados del acabado de la pieza fueron prácticamente los mismos que en los anteriores ensayos, es decir que no se llegó al objetivo que buscábamos, el único cambio es que la corriente del ensayo tarda más en subir y esto permite dar una mayor gama de intensidades hasta que llega al límite de la fuente que son 5 A aproximadamente.

- Ahora cambiamos el electrolito y ponemos una disolución de ácido acético $\text{CH}_3\text{=COOH}$, variando también los porcentajes en volumen de las disoluciones, de tal manera que se obtienen los siguientes resultados. Solamente pongo el resultado de una de ellas ya que han sido todos muy similares.

60 mL $\text{CH}_3\text{=COOH}$ 600 mL de disolución) 10%
en Vol.

Tension (V)	Intensidad (mA)
1	
2	
3	
4	1
5	8
6	17
7	24

8	30
9	37
10	42
11	52
12	57
13	63
14	73
15	79
16	83
17	88
18	102
19	107
20	112
21	110
22	125
23	135
24	140
25	140
26	140
27	141
28	160
29	160
30	177
31	168
32	176
33	192
34	215
35	220
36	215
37	222
38	258
39	247
40	225

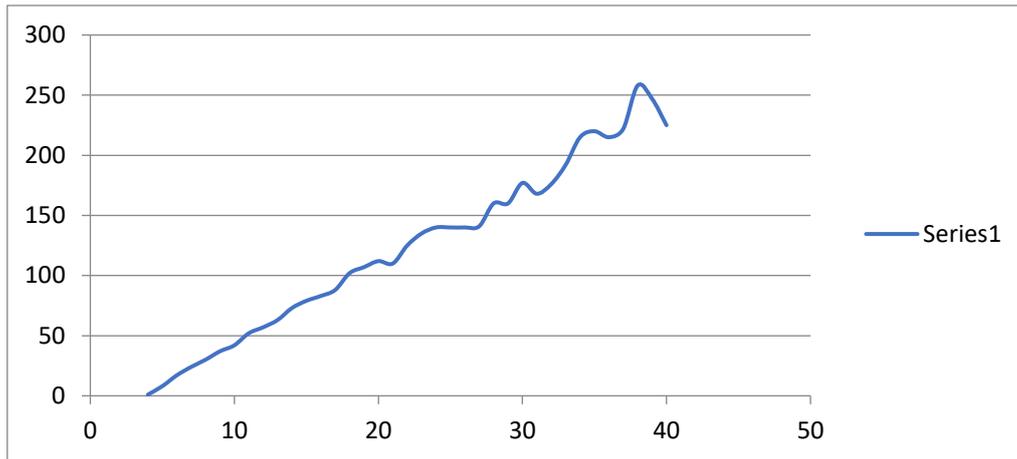


Gráfico 8. 5

De nuevo el resultado ha sido no deseado. Como se puede apreciar vemos la intensidad tarda mucho más en subir, tanto que ni siquiera llega hasta el valor máximo de la intensidad que permite dar a la fuente de tensión.

- 5) Ponemos un electrolito formado por una disolución de NaCl, en el cual hemos ido variando los valores de molaridad comprobándolos para, 1 molar, 0,5 molar y 0,1 molar, de tal manera que el único valor de estos anteriores que ha producido algún cambio interesante en los resultados y en la gráfica ha sido el de 0,1 molar. Obteniendo así de nuevo los siguientes valores de tensión y de intensidad, dando como resultados los siguientes datos.

0.1molar (3,3 g de soluto)
en 600 mL de disolución

Tensión (V)	Intensidad (mA)
1	
2	28
3	75
4	132
5	193
6	261
7	329
8	405
9	490
10	568
11	644
12	721
13	1040
14	1130
15	1274
16	1450
17	1671

18	1705
19	1350
20	2078
21	2078
22	2168
23	2244
24	2428
25	2225
26	2756
27	3073
28	2324
29	2362
30	2468
31	2601
32	2400
33	3045
34	3522
35	3095
36	3026
37	3025
38	3492
39	3000
40	2700
41	2957
42	2975
43	2823
44	2560
45	2807
46	3200
47	3013
48	2485
49	3022
50	3135
51	3257
52	3208
53	3059
54	3011
55	3014
56	3083
57	3014
58	3003
59	3000
60	3000
61	3000
62	3000
63	3000

64	3000
65	3000
66	3000
67	3000
68	3000
69	3000
70	3000
71	3000
72	3000

Y dando como resultado la siguiente gráfica

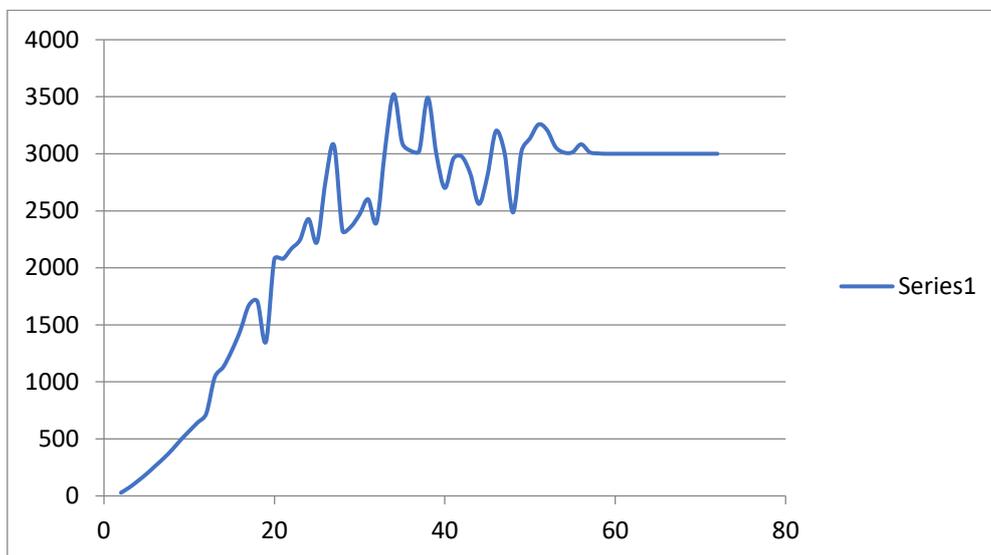


Gráfico 8. 6

Y como resultados, puede apreciar en los datos que al igual que en los anteriores permite dar una mayor gama de intensidades para cada voltaje ya que alno producirse tanta cantidad de corriente se puede aumentar más la tensión de la fuente. En este caso como vimos que la fuente principal llegaba hasta el tope de su voltaje, pero la corriente aún podía seguir aumentando, decidimos conectar otra fuente en serie con la principal de tal manera que nos pudiéramos aumentar la tensión ya al estar en serie las tensiones de las dos fuentes se suman, pero la corriente sigue siendo igual, así pudimos llegar hasta el tope de las dos fuentes que era de 70V, para ver si así llegábamos a la zona de pasivación en la curva de polarización. A pesar de encontrar la zona pasiva, como ya explicó con anterioridad esto es producido por la formación del film de óxido en la superficie de la pieza haciendo que esto produzca una mayor resistencia y no deje subir más la corriente, por lo que la corriente no aumentaba más de los 3000mA. A

causa del uso de este electrolito se produjo demasiado arranque de material y al final la pieza se fundió del todo.

6) Etilenglicol más NaCl a 0,5 molar.

Tension(v)	Intensidad (mA)
1	
2	
3	28
4	40
5	45
6	51
7	57
8	60
9	68
10	116
11	127
12	142
13	158
14	170
15	160
16	160
17	180
18	267
19	310
20	315
21	390
22	415
23	480
24	470
25	600
26	620
27	700
28	760
29	740
30	833
31	1030
32	1120
33	1200
34	1300
35	1400
36	1600
37	1700
38	1500

39	1700
40	1800
41	1500
42	1300
43	1000
44	1400
45	1000
46	1500
47	1400
48	1300
49	1370
50	1140
51	880
52	741
53	720
54	684
55	685
56	1000
57	925
58	760
59	1200
60	1115
61	1040
62	980
63	850
64	760
65	715
66	700
67	680
68	685
69	692
70	684
71	706
72	684

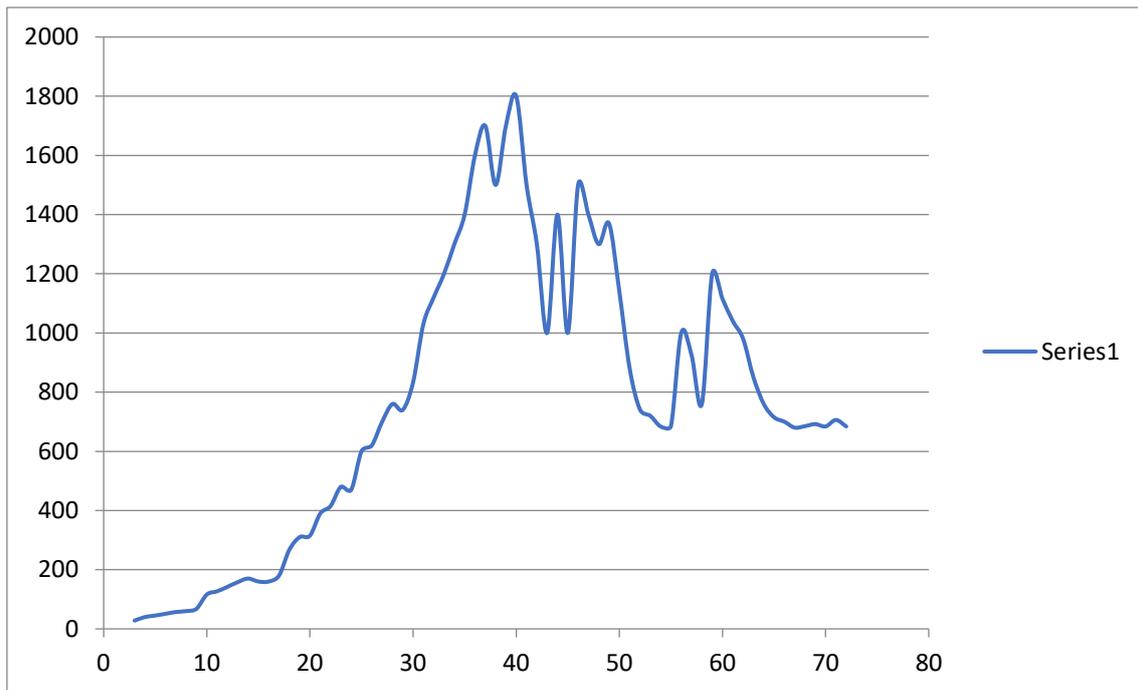


Gráfico 8. 7

El resultado final fue muy parecido al anterior de tal manera que se produjo mucho arranque de material y la pieza se fundió por completo, estando solamente 10 minutos a 72V y 700mA, a causa de que es poca corriente para el proceso y se ha producido tanto arranque de material es porque el electrolito no es el adecuado para el AISI 316.

- 7) Ahora ya pasamos a la mezcla de ácidos la cual está formada por, un 15% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y un 85% ácido orto fosfórico (H_3PO_4). Y con la mitad de la pieza cubierta por silicona para que no haga efecto en ese trozo el EP. Y se obtienen los siguientes resultados. La pieza es derivada de un corte mediante sierra, la cual tiene bastante rugosidad a causa de la sierra, pero el acabado no es mate del todo.

Tensión(v) Intensidad (mA)

1	
2	
3	61
4	258
5	536
6	850
7	1351
8	2040
9	2890
10	4100
11	4985

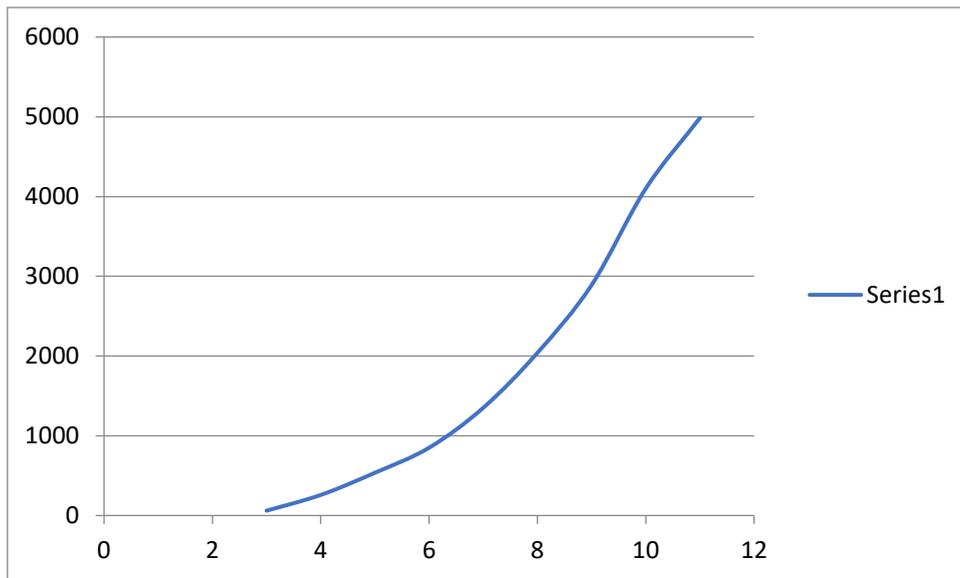


Gráfico 8. 8

Se puede apreciar cómo ha aumentado muy drásticamente la intensidad con rangos de tensión mucho más bajos que en los anteriores ensayos, lo cual ha hecho que se obtenga menos cantidad de voltajes ya que la fuente ha llegado mucho más rápido a su límite que son alrededor de 5000 mA. Después de hacer estas mediciones lo dejamos puliendo unos 15 minutos a un valor de intensidad media, sobre 2000 mA. Y el resultado que se obtiene en este ensayo se ve que es mucho mejor que en los anteriores llegando prácticamente a alcanzar los objetivos que se desean al aplicar el EP, en los resultados se verá la diferencia de las piezas antes y después de pulir, imágenes detalladas hechas mediante microscopio y las medidas de rugosidad R_a obtenidas, antes y después del pulido.

- 8) En este ensayo hemos cambiado la pieza por otra con acabado inicial también rugoso y en mate derivado de un corte por láser, para comprobar cómo varía el efecto del EP y si este es efectivo para este acabado inicial. Resultando buen acabado superficial como en las anteriores, bajando considerablemente la rugosidad y quedando buen brillo prácticamente espejo. Luego veremos con más detalle la diferencia entre el acabado inicial y el final después del EP en imágenes. Aquí las gráficas y los valores medidos eran prácticamente los mismos que la anterior así que no se sacaron gráficas.
- 9) En este ensayo decidimos cubrir $\frac{3}{4}$ partes de la pieza para ver cómo afecta esto a la curva de polarización. En teoría la intensidad debería de variar por lo ya explicado anteriormente en las leyes de Faraday, ya que estas dependen del área al que se aplica estas leyes. El material de la pieza sería el mismo, AISI 316, y el acabado inicial de la pieza es el de corte mediante sierra como en el primer ensayo. Al realizar el ensayo vemos al estar $\frac{3}{4}$ partes cubiertas de la pieza, vemos que la intensidad no varía tanto como cabría de esperar, así que los resultados finales de las gráficas

serían similares a los de los anteriores ensayos. Y a causa de que se hemos cubierto la pieza $\frac{3}{4}$ partes, en la cavidad que ha quedado libre de la silicona, el electrolito no fluye bien y queda estancado, de manera que el resultado final tras el proceso de EP, vemos que solamente se pule la pieza por el borde de la cavidad. Entonces decidimos cambiar el contra electrodo y colocar uno de tipo 'aguja', ya que el que tiene la terminación en forma de moneda no puede acceder a la cavidad que ha quedado descubierta, probamos a dejar la pieza puliendo de nuevo sobre 15 minutos, de tal manera que el contra electrodo de tipo 'aguja' quede sumergido dentro de la cavidad que ha quedado descubierta, pero con una separación prudente de la superficie del fondo de esta. Entonces en el resultado de este cambio vemos que el electrolito puede circular mejor por dentro de la cavidad descubierta de tal manera que se produce una mejor recirculación provocando así que refresque mejor el electrolito en dicha cavidad, de tal manera que el resultado final de la superficie del fondo queda mucho mejor que antes. Los resultados de las gráficas el tiempo de pulido y la intensidad de este es la misma que antes 2000mA, durante 15 minutos aproximadamente.

- 10) En este ensayo seguimos con el mismo material, con el mismo acabado inicial del corte por sierra de la pieza y con la mitad de la pieza cubierta. Pero decidimos ahora cambiar el electrodo de mayor superficie de tipo moneda en su terminación, por el de aguja. De tal manera que ahora reducimos drásticamente la superficie efectiva en la cual tiene lugar el EP, ya que ahora el electrodo de aguja tiene mucha menos superficie y obtenemos los siguientes resultados.

Tensión(v)	Intensidad (mA)
1	-
2	-
3	116
4	217
5	334
6	478
7	587
8	802
9	1018
10	1228
11	1485
12	1945
13	2294
14	3200
15	4560

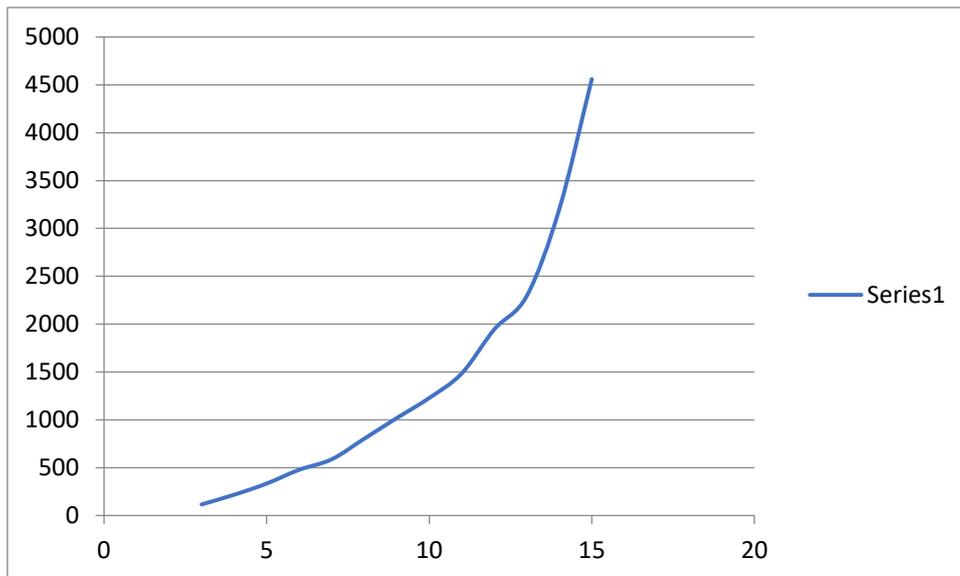


Gráfico 8. 9

Podemos observar en los valores obtenidos de intensidad, cómo ahora se ha reducido ligeramente el incremento de esta por cada voltio que subimos, de tal manera que ahora le cuesta subir un poco más, por lo que nos permite así tener una gama un poco más amplia de valores de intensidad hasta llegar al tope de fuente. A parte de este cambio en la intensidad que es causado por la leyes de Faraday, en las cuales interviene el área efectivo del metal que está siendo procesado, ya explicadas anteriormente, vemos que el resultado final del proceso no ha sido lo suficientemente bueno en términos de rugosidad ya que en términos de brillo si se ha notado un cambio notable, por lo que decidimos volver a pulir la misma pieza ya procesada pero con el contra electrodo de superficie plana en forma de moneda que se ajusta mejor a la pieza que se está procesando.

- 11) Ahora en este ensayo ya con el contra electrodo plano volvemos a someter a la pieza de antes al EP, para ver si así somos capaces de eliminar esa rugosidad que quedó del ensayo anterior. Y efectivamente vemos que sí se elimina quedando la superficie mucho más lisa, entonces aquí vemos cómo afecta la forma del contra electrodo al resultado final, y en este caso ha sido mejor usar un contra electrodo que se ajuste mejor a la forma plana de la pieza que se está procesando que uno que no tenga la misma forma.

Tensión (V)	Intensidad (mA)
1	
2	78
3	256
4	556
5	856
6	1241
7	1600
8	2256

9	3075
10	3568
11	4750

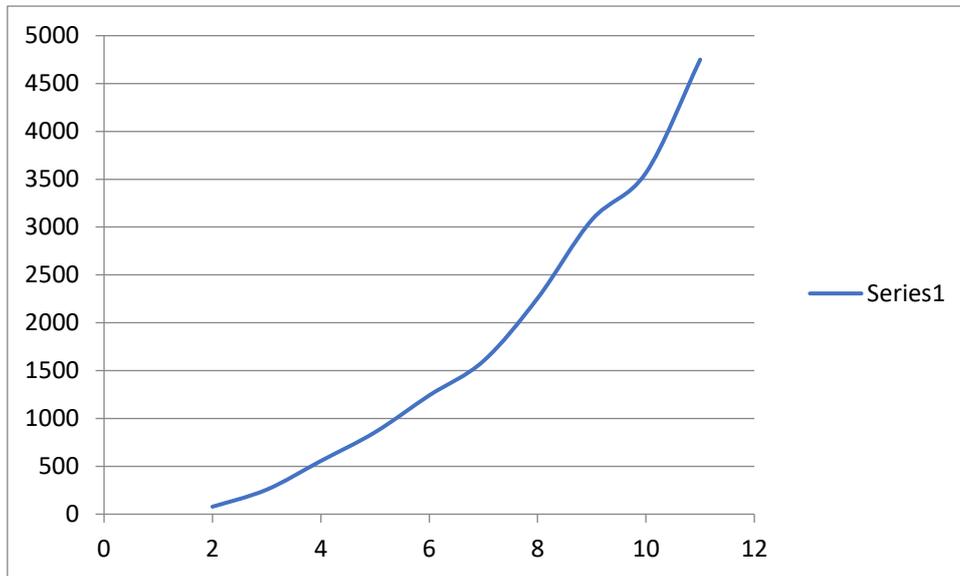


Gráfico 8. 10

Vemos cómo vuelven a reestablecerse otra vez los valores de intensidad, haciendo que al tener mayor superficie la corriente se incremente de manera notable por cada voltio que subimos.

Otra aclaración que me gustaría dejar, es que el electrolito se ha de renovar cada cierta cantidad de usos, ya que este coge muchos residuos. Una buena manera de ver cuándo hay que renovarlo es cuando vemos que este se oscurece lo suficiente para indicarnos que ya ha llegado al tope de usos, entonces sería hora de volver a renovarlo.

- 12) Para este ensayo ya cambiamos el electrolito, es decir, lo renovamos, pero sigue teniendo la misma composición. En este ensayo nos vamos a centrar más a fondo en cómo afecta la intensidad y el tiempo de proceso, al resultado final, que serían los factores más notables a tener en cuenta en el EP. La pieza vuelve a tener las mismas características de acabado que en los anteriores ensayos derivada de un corte por sierra, el mismo material, la mitad de la superficie cubierta y el contra electrodo es el de terminación plana en forma de moneda. Medimos los datos de tensión e intensidad y obtenemos los siguientes resultados para la curva de polarización.

Tensión(v)	Intensidad (mA)
1	
2	44
3	142
4	350
5	620

6	900	
7	1280	35 min.
8	1600	
9	2350	
10	2800	7 min.
11	3700	
12	4900	

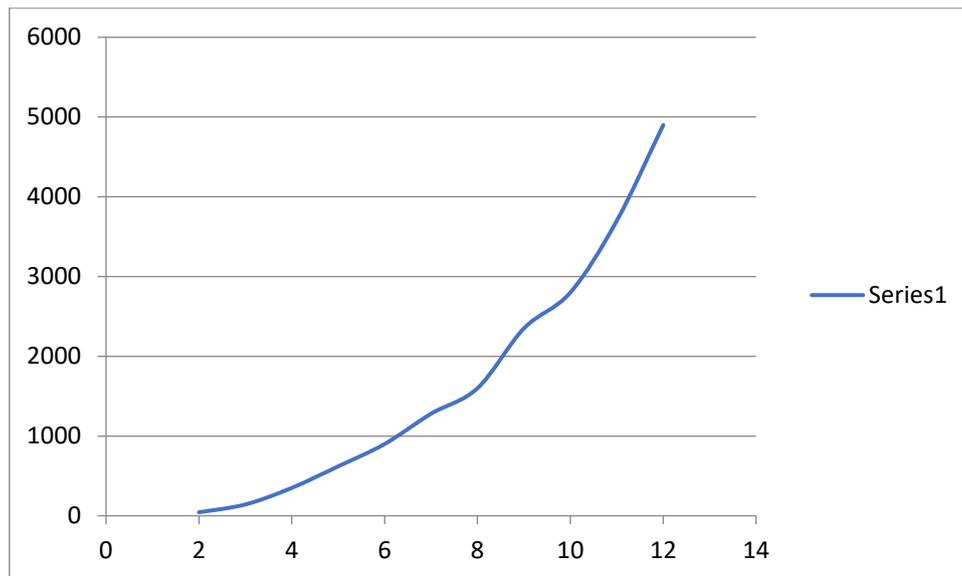


Gráfico 8. 11

- a) Para la primera prueba de tiempo e intensidad, dejo puliendo la pieza a 1000 mA durante 35 min. Después de este tiempo vemos que no se ha arrancado casi nada de material, aunque el brillo final parece bueno, pero con bastante rugosidad.
- b) En este ensayo vuelvo a poner la pieza a pulir, pero en esta ocasión la dejo a 3000 mA durante 7 min. Y entonces vemos que el resultado final ha quedado más liso y con mejor apariencia.

La conclusión sería que para este tipo de material AISI 316 es mejor, poner una mayor cantidad de corriente y dejarlo durante menos tiempo.

9. Conclusiones y resultados

Después de haber realizado todos los ensayos anteriores, hemos obtenido una serie de piezas finales en las cuales medimos y comparamos la rugosidad Ra con un rugosímetro, antes de realizar el proceso de EP y después para así poder ver si realmente hemos obtenido mejores resultados en la rugosidad Ra y así poder comprobar no solamente la apariencia de las piezas en términos de brillo y acabado superficial sino también la efectividad del proceso en base a su rugosidad Ra , de la cual hablaremos a continuación.

9.1 Parámetros de rugosidad

Desde el punto de vista de la ciencia e ingeniería de materiales, la topografía se ocupa de la descripción del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie. Uno de los conceptos que se usan en topografía para describir la irregularidad de las superficies es el de rugosidad. Tanto en aplicaciones industriales como en la vida cotidiana, el grado de rugosidad de la superficie es importante, en ocasiones es deseable tener una rugosidad 'alta' y en otras ocasiones no. En algunos casos se busca que la superficie del producto terminado presente un mínimo de rugosidad, ya que esto le da brillo, mejor apariencia y disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, reduciendo el fenómeno de desgaste y la corrosión y erosión de dichos materiales.

El método más usado en la industria para cuantificar la rugosidad se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro. El tratamiento estadístico de los datos obtenidos permite determinar parámetros como la rugosidad rms R_{rms} y la rugosidad promedio Ra .

El perfilómetro o rugosímetro es el equipo más utilizado en la industria en general para medir la rugosidad de componentes comunes de ingeniería. El principio de operación de este equipo es simple: una fina punta en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas y se registran o grafican, como se muestra en las siguientes Fig. 9.1 y Fig. 9.2.

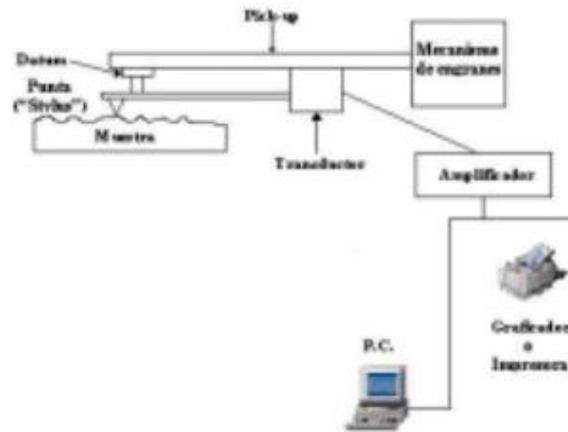


Fig. 9. 1 Principio de operación

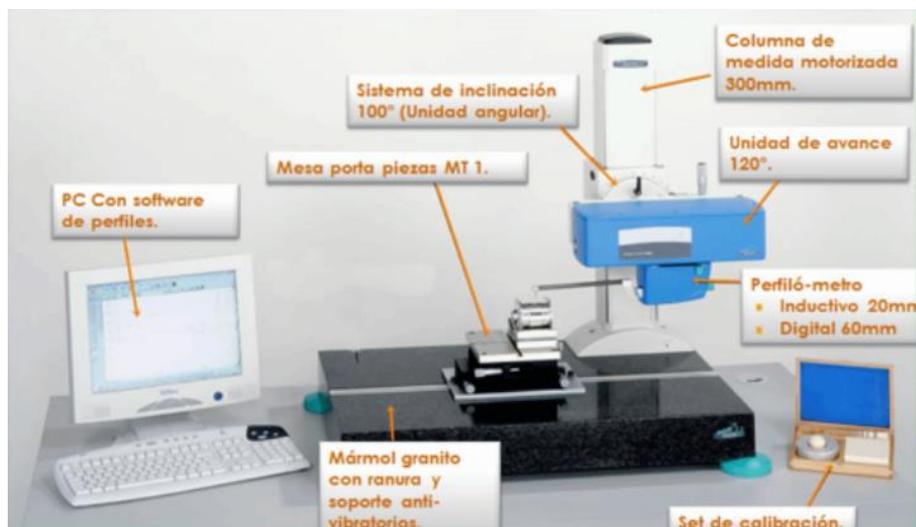


Fig. 9. 2 Componentes de un rugosímetro perfilométrico.

Un parámetro muy importante de estos equipos es la forma y el radio de la punta, ya que esta influye de forma importante en la resolución lateral de las mediciones. Típicamente se utilizan puntas con radios de algunos micrómetros, $2\mu m$ es un valor común. Aunque la resolución vertical es generalmente menor que el radio de las puntas, no pueden detectarse con alta precisión valores de rugosidad menores al radio de la punta. En general, una punta burda o desgastada resulta en valores de rugosidad más bajos que los obtenidos usando puntas finas.

Los parámetros utilizados para medir o cuantificar la rugosidad pueden interpretarse como parámetros propios de la distribución estadística de alturas del perfil o superficie bajo análisis. Conviene distinguir entre la rugosidad propiamente dicha y otros componentes de la textura o morfología como la ondulación, la curvatura y la inclinación o tendencia. En la Fig. 9.3 puede observarse que una superficie puede poseer curvatura y/o ondulación periódica o aperiódica, estos componentes deben eliminarse o extraerse antes de cuantificar la rugosidad. La Fig. 9.3 ilustra los cuatro órdenes de defectos topográficos que distinguen algunos autores. La desviación del perfil respecto a

la forma esperada se considera el defecto de primer orden. La ondulación periódica a nivel mesoscópico y macroscópico se considera defecto de segundo orden mientras que la estrías pertenecen al tercer orden. En cuarto orden se tienen los defectos aperiódicos.

Los parámetros de rugosidad más usados en ingeniería son la rugosidad promedio, R_a y la rugosidad rms R_{rms} . R_a es el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas $y(x)$ medidas a partir de la línea central, Fig. 9.4. Matemáticamente R_a se define como: $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$, donde L es la longitud de muestreo. A su vez R_{rms} se define como: $R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [y(x)]^2 dx}$ y representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, es la desviación estándar de la distribución estadística de las alturas, que a su vez es la raíz cuadrada de la varianza o segundo momento respecta a la media.

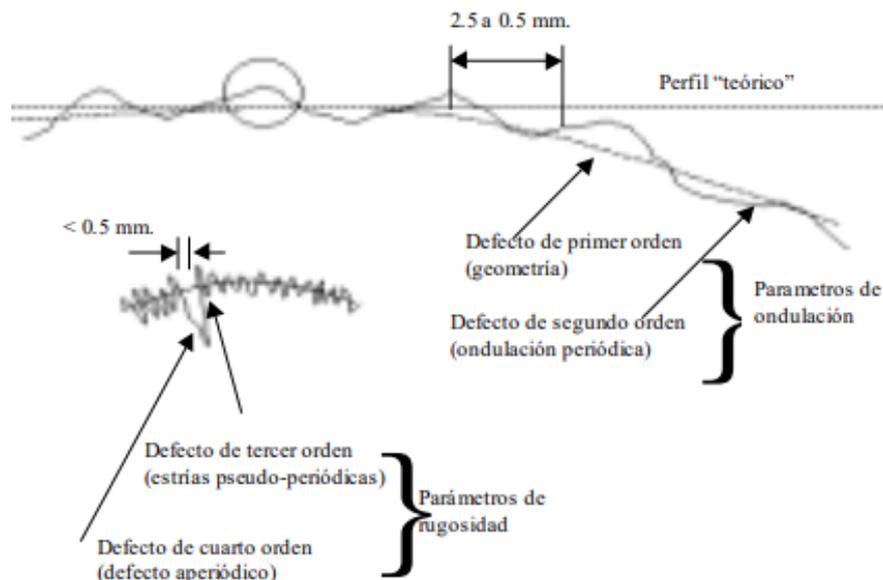


Fig. 9. 3 Los cuatro primeros órdenes de defectos topográficos en una superficie con curvatura y ondulación.

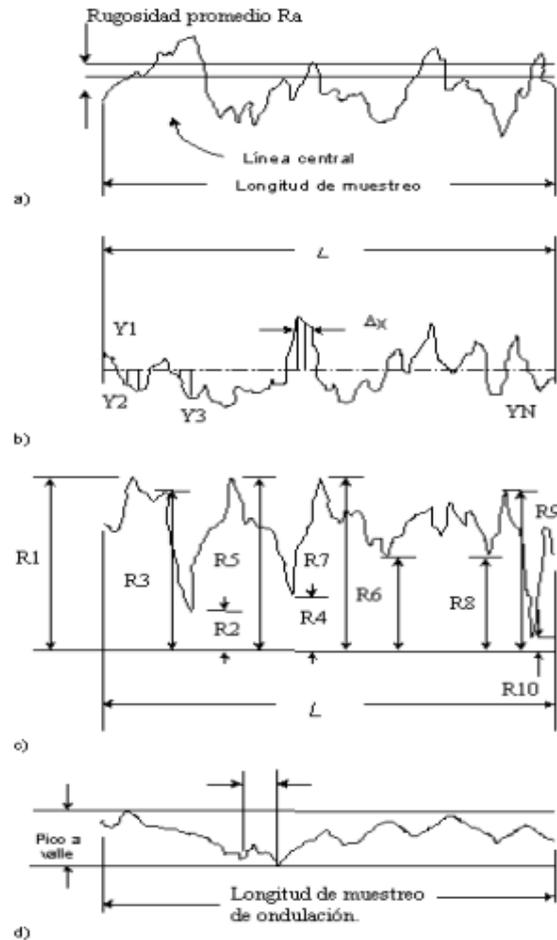


Fig. 9. 4 Designación de algunos parámetros de rugosidad.

Otro parámetro que también se suele usar, aunque menos, sería el R_t , el cual nos da la distancia entre el pico más alto y valle más profundo en la longitud de evaluación, el cual se muestra en Fig. 9.5.

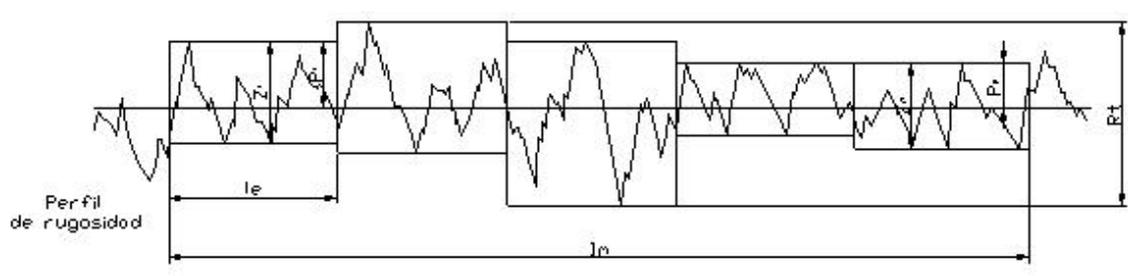


Fig. 9. 5 Parámetros R_t .

En la pieza que voy a utilizar para dar a ver el efecto que tiene el proceso de EP sobre una superficie inicial sin tratar, medimos con un perfilómetro los datos de rugosidad R_a y R_t . Sería la pieza 2 de todas las muestras obtenidas de los ensayos realizados.

Los valores que nos ha arrojado el rugosímetro son los siguientes:

		Valor medido	Long. Evaluac(le):
Rugosidad 2D	AnalRugosi_1 Ra	1,2859	0,8
Rugosidad 2D	AnalRugosi_1 Rt	14,2479	0,8

Tabla 9. 1 Pieza 2 parte rugosa.

		Valor medido	Long. Evaluac(le):
Rugosidad 2D	AnalRugosi_1 Ra	0,7351	0,8
Rugosidad 2D	AnalRugosi_1 Rt	9,5745	0,8

Tabla 9. 2 Pieza 2 parte lisa.

Como se puede ver en los datos obtenidos por el rugosímetro los valores de rugosidad Ra y Rt han disminuido considerablemente, de la parte rugosa sin realizar el proceso como de la parte lisa tras haber realizado el proceso de EP.

9.2 Resultados y conclusiones

Como conclusiones finales hemos visto que el electrolito más efectivo para el acero AISI 316, que es con el que hemos estado ensayando en todas las muestras, sería la mezcla de ácido orto fosfórico al 15% y de ácido sulfúrico al 85%. Que es el electrolito que se ha usado en los últimos ensayos mostrados en el punto 8 anterior, a partir del ensayo 7 en adelante, y en la que se puede ver todos los resultados obtenidos. Ya que aparte de obtener mejores resultados en base a la rugosidad y claramente visibles también ha quedado un aspecto superficial con un acabado con efecto brillo espejo que es el buscado después de llevar a cabo este proceso.

A continuación, se mostrará una serie de imágenes. De la pieza con la parte sin procesar, es decir, la parte rugosa y la parte en la que se ha llevado a cabo el proceso, y otras imágenes en las que se muestra con más detalle, el aspecto inicial antes de llevar a cabo el proceso y el aspecto final después de llevar a cabo el EP hechas con un microscopio óptico con cámara digital.

Así es cómo se vería la pieza, en la parte de arriba sin llevar a cabo el proceso, y en la parte de abajo después de haber hecho el proceso de EP, en la cual podemos ver el arranque de material producido y del que ya se habló anteriormente, así como el resultado en base a la obtención de brillo espejo deseado y la reducción de la rugosidad superficial.

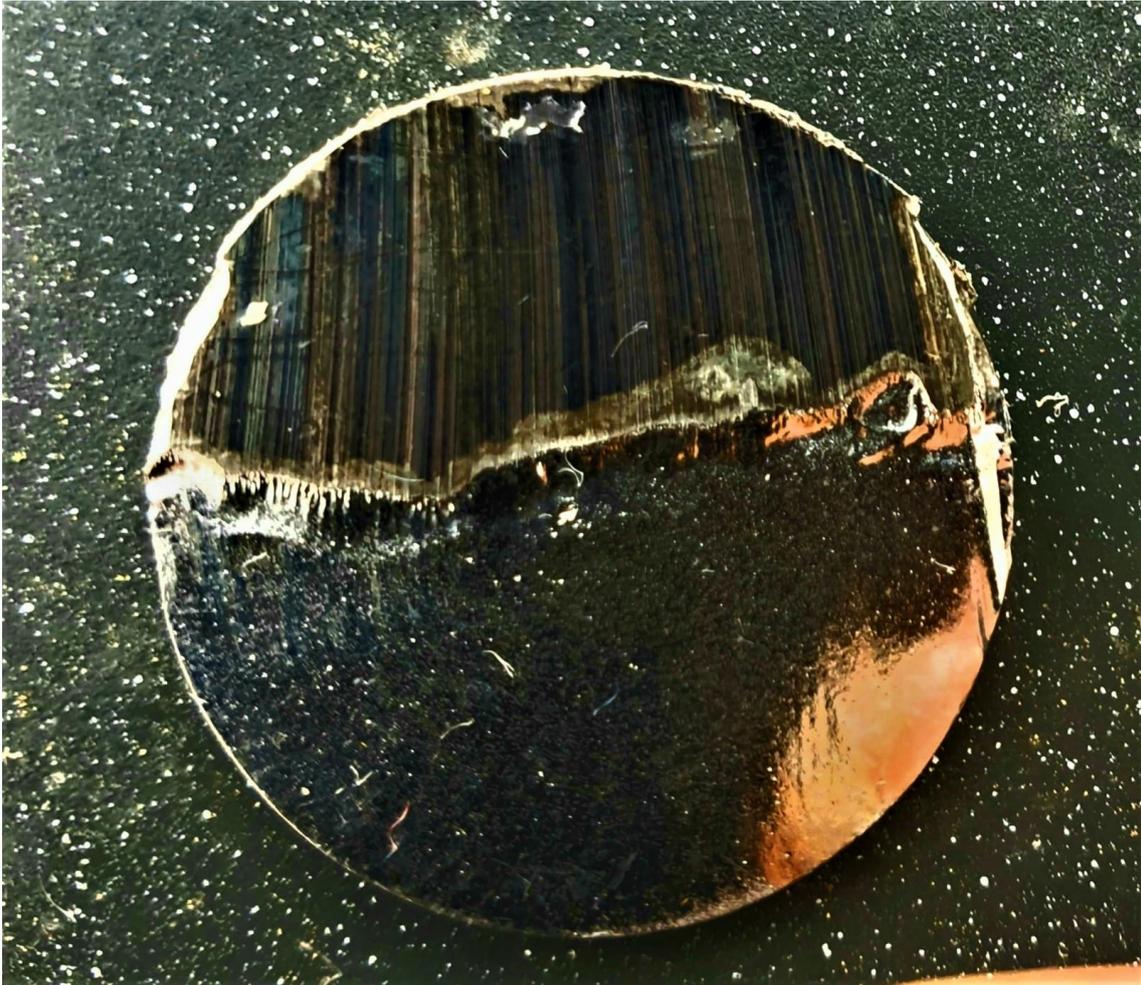


Fig. 9. 6 Imagen de la pieza procesada.

En las siguientes imágenes se mostrará cómo que da la pieza con más detalle, gracias a un microscopio óptico con cámara digital, el cual se encuentra conectado a un ordenador para así poder ver con claridad y procesar las imágenes tomadas, por medio de un programa específico del propio microscopio, sería un microscopio de marca Leica el cual ya trae un programa específico para su uso.



Fig. 9. 7 Imagen de cómo se lleva a cabo el análisis mediante el microscopio óptico.

Se ha tenido que ajustar la altura de la pieza y de la óptica del microscopio, para que el dispositivo pudiera tomar la imagen con nitidez.

Las siguientes imágenes muestran el detalle de la pieza como ya se dijo antes, tanto su parte rugosa como la parte pulida.

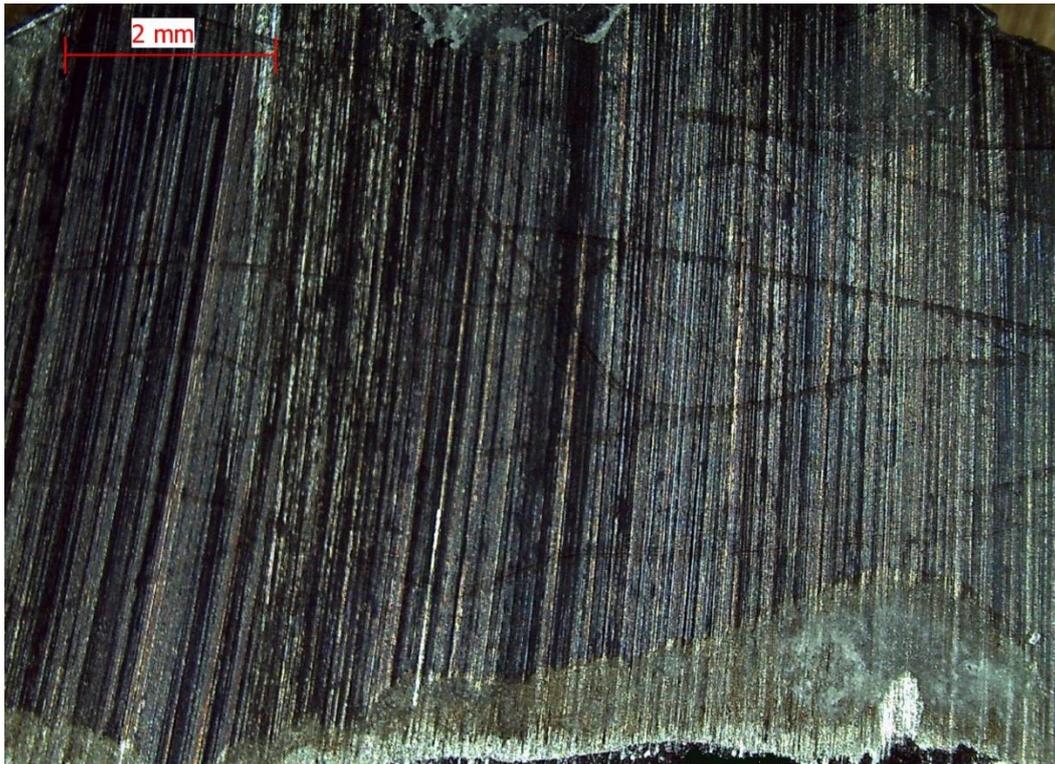


Fig. 9. 8 Imagen de la parte rugosa de la pieza tomada con el microscopio óptico.



Fig. 9. 9 Imagen de la parte lisa de la pieza tomada con el microscopio óptico.

Podemos apreciar perfectamente como desaparece el perfil rugoso de la pieza inicial, quedando visiblemente mucho más lisa y con brillo espejo en el acabado superficial final.

10. Bibliografía

A. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, CRC Press, 1974

Departamento de Ingeniería Metalúrgica – Universidad de Santiago de Chile
Capítulo 15: Electrometalurgia 202 CAPÍTULO 15: ELECTROMETALURGIA

BOCKRIS, J. **Electroquímica moderna. Volumen 1.** ed. Barcelona: Editorial Reverté, 2019. 680 p

BOCKRIS, J. **Electroquímica moderna. Volumen 2.** ed. Barcelona: Editorial Reverté, 2019. 876 p

Mark A. Atwater, MATERIALS AND MANUFACTURING McGrawHills

A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies

Mostafa Yakouta*, M. A. Elbestawib and Stephen C. Veldhuis
Department of Mechanical Engineering, McMaster University
1280 Main Street West, Hamilton, ON L8S 4L7, Canada

10.1 Referencias

[1] H. Sasahara, "The effect on fatigue life of residual stress and surface hardness resulting from different cutting conditions of 0.45% C steel," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 45, pp. 131-136, 2005.

[2] M. Suraratchai, J. Limido, C. Mabru, and R. Chieragatti, "Modelling the influence of machined surface roughness on the fatigue life of aluminium alloy," *International Journal of fatigue*, vol. 30, pp. 2119-2126, 2008.

[3] M. Ranjbar-Far, J. Absi, G. Mariaux, and F. Dubois, "Simulation of the effect of material properties and interface roughness on the stress distribution in thermal barrier coatings using finite element method," *Materials & Design*, vol. 31, pp. 772-781, 2010.

[5] H. Zhao, J. Van Humbeeck, J. Sohler, and I. De Scheerder, "Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents," *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, vol. 13, pp. 911-916, Oct 2002.

[6] F. Nazneen, P. Galvin, D. W. M. Arrigan, M. Thompson, P. Benvenuto, and G. Herzog, "Electropolishing of

medical-grade stainless steel in preparation for surface nano-texturing," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, pp. 1389-1397, Apr 2012.

[7] D. Landolt, "Fundamental-aspects of electropolishing," *Electrochimica Acta*, vol. 32, pp. 1-11, Jan 1987.

[8] T. Hryniewicz, K. Rokosz, and R. Rokicki, "Electrochemical and XPS studies of AISI 316L stainless steel after electropolishing in a magnetic field," *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 2676-2681, Sep 2008.

[9] S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E. C. Davis, and S. Omanovic, "Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: Towards the improvement of biocompatibility," *Corrosion Science*, vol. 87, pp. 89-100, Oct 2014.

[10] V. Urlea and V. Brailovski, "Electropolishing and electropolishing-related allowances for IN625 alloy components fabricated by laser powder-bed fusion," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 92, pp. 4487-4499, Oct 2017.

[11] S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E.C. Davis, S. Omanovic, Electrochemical polishing as a 316L stainless steel surface treatment method: towards the improvement of biocompatibility, *Corrosion Sci.* 87 (2014) 89.

[12] C.-C. Lin and C.-C. Hu, "Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 3356-3363, Mar 10 2008.

[16] O. Dubrovski, S. Tietze, A. Zigelman, K.S. Drese, G. Lindner, O. Manor, Choice-the enhancement of ion transport in an electrochemical cell using high frequency vibration for the electropolishing of copper, *J. Electrochem. Soc.* 165 (5) (2018) E236–E244.

[17] T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, Mechanism of electropolishing, *Nature* 165 (4185) (1950) 64–65.

[18] C. Rotty, M.L. Doche, A. Mandroyan, J.Y. Hihn, G. Montavon, V. Moutarlier, Comparison of electropolishing behaviours of TSC, ALM and cast 316L stainless steel in H₃PO₄/H₂SO₄, *J. Surf. Interfaces Mater.* 6 (2017) 170.

[19] T.P. Hoar, T.W. Farthing, Solid films on electropolishing anodes, *Nature* 169 (4295) (1952) 324–325.

- [20] D. Brent, T.A. Saunders, F.G. Moreno and P. Tyagi: Taguchi Design of Experiment for the Optimization of Electrochemical Polishing of Metal Additive Manufacturing Components, in ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (American Society of Mechanical Engineers2016), pp. V002T02A014.
- [22] W.J. McTegart, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press, London, 1956.
- [24] X. Zhao, S.G. Corcoran, M.J. Kelley, Sulfuric acid-methanol electrolytes as an alternative to sulfuric-hydrofluoric acid mixtures for electropolishing of niobium, J. Appl. Electrochem. 41 (6) (2011) 633–643.
- [25] H. Ramasawmy, L. Blunt, Investigation of the effect of electrochemical polishing on EDM surfaces, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 31 (11–12) (2007)
- [28] D. Ma, S. Li, C. Liang, Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions, Corros. Sci. 51 (4) (2009) 713–718.
- [29] D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, Electrochim. Acta 32 (1) (1987) 1–11.
- [30] S.C. Chang, J.M. Shieh, C.C. Huang, B.T. Dai, M.S. Feng, Pattern effects on planarization efficiency of Cu electropolishing, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (12R) (2002) 7332–7337
- [30] S.J. Lee, J.J. Lai, The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel, J. Mater. Process. Technol. 140 (1) (2003) 206–210.
- [35] M. Haidopoulos, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, G. Laroche, D. Mantovani, Development of an optimized electrochemical process for subsequent coating of 316 stainless-steel for stent applications, J. Mater. Sci. Mater. Med. 17 (7) (2006) 647–657.