

Evaluación de la microestructura y la capacidad protectora de recubrimientos de Cr_2O_3
depositados mediante proyección térmica por llama en un acero AISI-SAE 1020

Howard Dubany Nuñez Celis

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Codirector

Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A DIOS por todas sus bendiciones, amor y oportunidades que me ha brindado durante mi existencia, trayendo a mi vida siempre lo mejor y demostrándome que las casualidades son perfectas y que todo siempre podrá ir a mejor.

A mi padre MARLON DARIO NUÑEZ RAMIREZ por su ejemplo, esfuerzo, amor, sabiduría con la que me instruyó hasta el día de hoy con su arduo apoyo en mi formación profesional e integral.

A mi madre CLAUDIA JULIANA CELIS MARQUEZ por su amor incondicional, desveladas, sacrificios, sonrisas, comprensión, consejos y apoyo brindado a lo largo de mi vida. Se que siempre podré contar con ustedes.

A mi hermano DYLAN DAVID NUÑEZ CELIS, a quien espero mi Dios le habrá puertas y caminos durante toda su vida llevándolo a ser un gran hombre y a lograr todos sus sueños al luchar con su espíritu de esfuerzo y dedicación, siempre hay algo por lo cual brillar.

A mi nono ALFONSO CELIS PEDRAZA, cuyos consejos y amor atesoro cada día de mi vida y sé que desde el cielo me acompañará en este y en cada uno de los logros que llegue a alcanzar.

A mis nonos LEONILDE MARQUEZ, LUIS NUÑEZ y ROSALBA RAMIREZ por su apoyo en mi crianza, confiar siempre en mí y su increíble amor.

A mis amigos de la universidad CARLOS POSSO, MAURE MUÑOZ, ALEJANDRA GARCÍA, DANIELA TARAZONA, STEVEN GONZALEZ, FABIAN CORREDOR y JUAN BOHORQUEZ por su compañía en esta última etapa de mi formación profesional y consejos, que me demostraron que todo se puede lograr si se está rodeado de la gente correcta.

A mis amigos del colegio FELIPE ARDILA, JUAN VIVIESCAS, DIDIER MONSALVE y WILSON SERRANO por todos los años de amistad y buenos momentos compartidos, que me permitieron ver que hay amistades que quiero mantener sin importar el momento y lugar.

A todos los que mencioné y los que faltaron, solo me queda decirles gracias, los llevaré siempre presente.

Howard Dubany Nuñez Celis.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por sus servicios prestados en especial al MSc Carlos Alberto Chacón por las imágenes tomadas de SEM.

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) por el préstamo de su equipo de medida de ángulo de contacto y sus instalaciones.

A Juan Domingo y Sergio González, por su tiempo en el préstamo de laboratorio y su experiencia brindada a lo largo de este proyecto.

Al Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT) por el préstamo de sus instalaciones y sus equipos para el desarrollo de este proyecto.

A la Directora de Escuela, Sandra Judith García Vergara, por el préstamo de los laboratorios de docencia de Metalografía y Microscopía.

A Mauricio Rincón Ortiz y Andrés Giovanni González Hernández por su paciencia, comprensión, asesoramiento, enseñanzas, buena disposición y acompañamiento durante el desarrollo de este proyecto y mi formación profesional.

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	17
1.1 Objetivo General	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. Marco teórico	18
2.1 Antecedentes	18
2.2 Óxido de cromo.....	20
2.3 Proyección térmica.....	21
2.4 Características de los recubrimientos a partir de proyección térmica.....	22
2.5 Resistencia a la corrosión.....	24
3. Metodología experimental	25
3.1 Caracterización de los polvos cerámicos	25
3.2 Preparación de muestras	26
3.3 Elaboración del recubrimiento	26
3.4 Caracterización microestructural	28
3.5 Caracterización electroquímica.....	30
3.6. Ángulo de contacto	31
4. Resultados y análisis	31

4.1. Caracterización del sustrato y de los polvos de Cr_2O_3	31
4.2 Microestructura de los recubrimientos.....	35
4.3 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos.	38
4.4 Ángulo de contacto	45
5. Conclusiones	47
6. Recomendaciones	49
Referencias bibliográficas.....	50
Apéndices.....	54

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Codificación de las muestras recubiertas.....	28
Tabla 2. Parámetros del proceso de elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por llama.....	28
Tabla 3. Composición química del sustrato.....	32
Tabla 4. Espesor y porosidad promedio de los recubrimientos de Cr_2O_3	37
Tabla 5. Valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos de los ensayos de EIS a diferentes tiempos de exposición.....	40
Tabla 6. Parámetros obtenidos por pruebas potenciodinámicas de muestras expuestas a solución de 3,5% en peso de NaCl durante 672 h.	44

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Representación de la formación del recubrimiento por medio de proyección térmica con polvos.	22
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X, representativos de los polvos cerámicos y del recubrimiento de Cr_2O_3	33
Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos.	34
Figura 4. Micrografías SEM de los polvos cerámicos utilizados en la proyección térmica.	34
Figura 5. Micrografías de la sección transversal y la superficie de los recubrimientos generados por proyección térmica.	37
Figura 6. Circuito equivalente para pruebas de EIS de recubrimientos elaborados por proyección térmica por llama ensayados en solución de 3,5% en peso de NaCl.	39
Figura 7. Gráficos de Nyquist de los ensayos realizados a los recubrimientos de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición	41
Figura 8. Curva de Tafel de recubrimientos de Cr_2O_3 en solución de 3,5% en peso de NaCl.	43
Figura 9. Imágenes de las muestras O1 y N1 respectivamente con productos de corrosión luego de exposición a 672 h de solución de 3,5% en peso de NaCl.	45
Figura 10. Ángulo de contacto generado por gotas de solución de 3,5% en peso de NaCl sobre recubrimientos de Cr_2O_3 generados por proyección térmica	46

Figura 11. Fotografías de la muestras de acero luego del proceso de proyección térmica por llama con Cr_2O_3	54
Figura 12. Diagramas de Bode de ángulo de fase vs frecuencia generados por las pruebas de EIS de los recubrimiento de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición en una solución de 3,5% en peso de NaCl.	55
Figura 13. Diagramas de Bode del módulo de impedancia $ Z $ vs frecuencia generados por las pruebas de EIS de los recubrimiento de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición en una solución de 3,5% en peso de NaCl.	56
Figura 14. Micrografías por SEM y difractogramas de las muestras recubiertas con Cr_2O_3 con productos de corrosión luego de las pruebas de caracterización electroquímica.....	57

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Imágenes de las muestras de acero recubiertas por proyección térmica.	54
Apéndice B. Pruebas electroquímicas de los recubrimientos de Cr ₂ O ₃	55
Apéndice C. Micrografías SEM y análisis EDS de los productos de corrosión.	57

Glosario

EDS: Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

DRX: Difracción de rayos X.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

Cr₂O₃: Óxido de cromo.

Splat: Pieza básica de construcción estructural de los recubrimientos por proyección térmica.

Resumen

TÍTULO: Evaluación de la microestructura y la capacidad protectora de recubrimientos de Cr_2O_3 depositados mediante proyección térmica por llama en un acero AISI-SAE 1020*

AUTOR: NUÑEZ CELIS, Howard Dubany **

PALABRAS CLAVE: Proyección térmica, resistencia a la corrosión, Cr_2O_3 , recubrimientos, microestructura.

DESCRIPCIÓN:

Se elaboraron recubrimientos de Cr_2O_3 usando la técnica de proyección térmica por llama y dos relaciones de gases diferentes, generando así dos tipos de llamas; se determinaron las características y propiedades que estas impartían en los recubrimientos al momento de formar las respectivas capas protectoras. Los recubrimientos presentaron espesores de capa de $114,9 \mu\text{m}$ y $214,6 \mu\text{m}$ para las muestras oxidante y neutra respectivamente. Se determinaron porcentajes de porosidad de 4,47% y 2,54%, obteniendo la mayor porosidad la muestra neutra debido a la insuficiente fusión de las partículas de óxido durante el proceso de proyección, lo cual dio lugar a la formación de una capa heterogénea y menos compacta. La microestructura está constituida por splats y microgrietas superficiales, producto de la expansión térmica generada en el proceso de solidificación. Se valoró su capacidad protectora como recubrimiento tipo barrera frente a un medio corrosivo de 3,5% en peso de NaCl, durante 672 h de exposición continua, por medio de técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y método de Extrapolación de Tafel, hallando que el recubrimiento de la muestra oxidante presentaba una mayor resistencia a la corrosión dada resistencia a la polarización ($5857,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) al estar expuesto durante 366 h ante la solución salina y su velocidad de corrosión fue tres veces menor ($0,05 \text{ mmpy}$) a aquella en los recubrimientos elaborados con la otra llama. La muestra neutra presentó mayor cantidad de productos de corrosión visibles sobre la superficie del recubrimiento, debido a un transporte desde la superficie del sustrato de producto de corrosión a través de los poros interconectados. Finalmente se determinó que la muestra fabricada por llama oxidante presentaba un ángulo de contacto ($64,8^\circ$), mayor que el alcanzado por la neutra (35°) evidenciando un comportamiento de menor afinidad entre la superficie y la solución.

* Trabajo de Grado en modalidad de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Mauricio Rincón Ortiz Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales Codirector Andrés Giovanni González Hernández Doctor en Ingeniería

Abstract

TITLE: Evaluation of the microstructure and protective capacity of Cr₂O₃ coatings deposited by thermal flame spray on an AISI-SAE 1020 steel*

AUTHOR: NUÑEZ CELIS, Howard Dubany**

KEYWORDS: Thermal spray, corrosion strength, Cr₂O₃, coatings, microstructure.

DESCRIPTION:

Cr₂O₃ coatings were developed using the flame thermal spray technique and two different gas ratios, thus generating two types of flames; the characteristics and properties of the coatings at the time of forming the respective protective layers were determined. The coatings showed layer thicknesses of 114,9 μm and 214,6 μm for oxidant and neutral samples respectively. Porosity percentages of 4,47% and 2,54% were determined, obtaining the greatest porosity the neutral sample due to the insufficient fusion of the oxide particles during the projection process, which resulted in the formation of a heterogeneous and less compact layer. The microstructure is made up of splats and superficial microcracks, product of the thermal expansion generated in the solidification process. Its protective capacity was evaluated as a barrier-type coating against a corrosive medium of 3.5% by weight of NaCl, during 672 h of continuous exposure, by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy techniques and Tafel Extrapolation method, finding that the coating of the oxidizing sample was more resistant to corrosion given its resistance to polarization (5857.9 Ω*cm²) when exposed to the saline solution for 366 h and its corrosion rate was three times lower (0.05 mmpy) to that in coatings made with the other flame. The neutral sample exhibited more corrosion products visible on the surface of the coating, due to a transport from the surface of the corrosion product substrate through the interconnected pores. Finally, it was determined that the sample produced by oxidizing flame had a contact angle (64,8°), greater than that achieved in the neutral (35,0°), showing a behavior of less affinity between the surface and the solution.

* Degree research Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Mauricio Rincón Ortiz Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales Codirector Andrés Giovanni González Hernández Doctor en Ingeniería

Introducción

Desde que se comenzaron a usar los materiales metálicos para la construcción de estructuras y componentes el mundo ha visto a la corrosión como un problema que debe ser manejado con gran cuidado dado el alto impacto que tiene sobre las economías nacionales alcanzando niveles de costos del 5 % del Producto Interno Bruto (PIB)(Cuervo Tafur, Delgado Lastra, Herrera builes, & Arroyave Posada, 1998). Al analizar el caso colombiano se encuentra que las medidas adoptadas para enfrentar la corrosión son leves frente a aquellas presentadas en otros países; casos como se aprecian en la costa atlántica la cual presenta un 42,85% de activos empresariales sometidos a corrosión, sin embargo, por contraparte la cantidad de inversión para el control de la corrosión de estos mismos tan solo alcanza valores de 0,53% (Cuervo Tafur et al., 1998). Las estrategias actuales entonces se han encaminado a la inversión de dinero, tiempo y esfuerzos para estudiar opciones dirigidas a revertir las cifras de costos por corrosión anuales (Salinas, 2010).

Los materiales cerámicos se están adecuando y compitiendo con soluciones tradicionales vinculando la llamada ingeniería de superficie debido a los altos costos de materiales avanzados y requerimientos de ciclo de vida de sistemas de alto desempeño. Las tecnologías de capas rociadas vienen siendo utilizadas como soluciones a problemas de desgaste, corrosión a alta temperatura u degradación (Meneses, Velásquez, & Marulanda, 2007).

Los sistemas de proyección térmica por combustión son sistemas económicos y altamente eficientes que permiten efectuar la deposición de polvos de materiales cerámicos como lo es el

Cr_2O_3 , material que genera muy buena resistencia a la abrasión y erosión (GALVE & ISALGUÉ, 2017).

Por lo tanto, en este estudio se pretende evaluar la posibilidad de utilizar materiales económicamente más viables como lo es el acero AISI-SAE 1020 aplicando un revestimiento por rociado térmico por llama de polvo cerámico de Cr_2O_3 con el fin determinar sus propiedades superficiales y resistencia a la corrosión.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General.

Evaluar la microestructura y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de Cr_2O_3 producidos por proyección térmica por llama oxiacetilénica expuestos a una solución de 3,5 % p/p de NaCl a diferentes tiempos de exposición usando técnicas electroquímicas y de caracterización microestructural.

1.2 Objetivos Específicos.

Evaluar la morfología y composición química de los polvos de Cr_2O_3 empleados como material de aporte para la producción de los recubrimientos.

Determinar las velocidades de corrosión de los sustratos de acero AISI-SAE 1020 protegidos con recubrimientos de Cr_2O_3 mediante el uso de técnicas electroquímicas.

Evaluar el efecto de dos relaciones de gases ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$) en el proceso de proyección térmica en relación con la microestructura y capacidad protectora de los recubrimientos de Cr_2O_3 .

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

Se ha estudiado la microestructura y propiedades de recubrimientos de óxido de cromo depositados por proyección por plasma en los cuales fue evaluada su adherencia y resistencia al desgaste comparándolos con otros con tratamiento de granallado con hielo seco donde se pudo detectar que este último tratamiento genera un efecto significativo de disminución sobre la porosidad del recubrimiento de 6,6% a 2,0% y una mejora en la adhesión del sustrato y el recubrimiento de 13 MPa a 33 MPa (S. Dong, Song, Hansz, Liao, & Coddet, 2013).

Entorno al uso de óxido de cromo como material a depositar Dimate y col. (Dimate Castellanos, Olaya Flórez, & Alfonso Orjuela, 2017) investigaron la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos sobre sustratos de bronce fosforado modificando la morfología superficial de los sustratos logrando valores de rugosidad superficial de $19,8\mu\text{m}$, revelando que aquellas superficies preparadas por granallado presentaron la mejor resistencia a la corrosión alcanzando los 10 kOhms (Dimate Castellanos, Olaya Flórez, & Alfonso Orjuela, 2017).

En otras investigaciones, se han realizado análisis térmicos de pistones de motor Diesel recubiertos con Cr_2O_3 usando técnicas de simulación dada la baja conductividad térmica frente a la de otros materiales cerámicos, donde se evidenció que la región recubierta por el pistón producía un aumento de la temperatura al ser comparada con la región sin recubrir, manteniendo la

temperatura en este y reduciendo la fatiga térmica en otros sectores del pistón (Sachit, Nandish, & Mallikarjun, 2018).

Babu y col. (Babu, Sen, Jyothirmayi, Krishna, & Rao, 2018) estudiaron la influencia de la microestructura sobre la resistencia al desgaste y el comportamiento a la corrosión de recubrimientos de Cr_2O_3 por proyección plasma y recubrimientos de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ con proyección por detonación los cuales fueron depositados sobre sustratos de Ti-6Al-4V sometidos a pruebas electroquímicas utilizando un electrolito de NaCl al 3,5% durante 48 h de inmersión alcanzando velocidades de corrosión de 0,75 mpy y 0,24 mpy, respectivamente (Babu, Sen, Jyothirmayi, Krishna, & Rao, 2018).

Förg y col. estudiaron la deposición de óxidos de cromo y carburos de cromo como recubrimientos sobre un acero inoxidable con un flujo de deposición de 50 g/min con uso de la técnica High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS) a partir de una suspensión de Cr_3C_2 al 20% en peso en un estabilizador orgánico con pH de 9,6 logrando recubrimientos de espesor 27,6 μm en una combinación de dos fases (Cr_2O_3 y Cr_7C_3) producto de la oxidación durante la proyección de las partículas y generando una microestructura del tipo laminar con eficiencias de deposición en aquellas muestras con mayor temperatura superficial evitando el exceso de oxígeno y una cantidad menor de gas (Förg, Blum, Killinger, Moreno Nicolás, & Gadow, 2018).

Investigadores como Pinzón y col. estudiaron la protección a la corrosión de recubrimientos cerámicos de alúmina-titania sobre acero al carbono usando proyección térmica por llama variando el porcentaje de TiO_2 , utilizando un electrolito de NaCl 3,5% en peso. Este estudio determinó que aquellos recubrimientos elaborados con llama oxidante generan recubrimientos más compactos (157 μm), además del efecto de los óxidos que emergen a la superficie del recubrimiento y actúan como barreras de difusión para estabilizar las capas e incrementar la resistencia a la corrosión,

mayor que la del cromo duro (Pinzón, Urrego, González-Hernández, Rincón Ortiz, & Vargas Galvis, 2018).

Dong y col (Z. Dong et al., 2019) estudiaron el efecto del cromado en la microestructura y las propiedades anticorrosivas obteniendo una capa de 75 μm de espesor, compuesta por una solución sólida de Fe-Cr y carburos de cromo precipitados, microestructura que evitó la picadura del acero por los iones Cl^- . Logrando capas con menor densidad de corriente de corrosión ($0.066 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) aplicando un tratamiento térmico a 1200°C durante 30 min evidenciando una mejora en su propiedad anticorrosiva desencadenada por la microestructura homogénea y la microestructura superficial (Z. Dong et al., 2019).

2.2 Óxido de cromo

El óxido de cromo es un material que, dada su gran resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y alta dureza presenta propiedades importantes para aplicaciones que requieran elevadas características tribológicas, siendo utilizado como recubrimiento en componentes para microelectrónica y como aislante cerámico en partes de la industria aeronáutica (He, Li, Ji, Liu, & Chen, 2019). Por otro lado, este material posee características químicas que lo hacen inerte, es decir (Dimate Castellanos et al., 2017).

El óxido de cromo posee una temperatura de fusión (2535°C) por lo cual es necesaria el uso de técnicas que superen estas temperaturas para de esa manera fundir las partículas cerámicas.

El óxido de cromo ha sido utilizado como una segunda fase en adición a recubrimientos de base Al_2O_3 , logrando de esta manera mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos en

aplicaciones de blindaje mejorando la densificación del cerámico que es directamente proporcional a su valor de módulo elástico (Kafkaslıoğlu Yıldız, Yılmaz, & Tür, 2019).

2.3 Proyección térmica

La tecnología de proyección térmica comprende un grupo de sistemas para la aplicación de recubrimientos que proporcionan a la superficie una protección o mejora como también el uso de esta técnica para la reparación de piezas o componentes (Morales, Olaya, & Rojas, 2012).

El proceso de formación de la capa del recubrimiento se da cuando partículas finas dispersas son fundidas, suavizadas y aceleradas a velocidades entre los 50-1000 m/s generando una deformación de las gotas al impactar la superficie produciendo delgadas capas o laminillas, llamadas "splats" (International & Society, 2004).

La partícula choca con el sustrato y se esparce sobre este debido a una alta energía cinética y térmica. El sustrato actúa como canal para la liberación del calor y produce un frente de solidificación que se extiende hacia el exterior de la capa formada como se observa en la Figura 1, generándose un splat o montículo de material por el cual fluye el material hasta que se logra una total liberación del calor, produciéndose la solidificación y finalmente estableciendo un anclaje entre la partícula proyectada y el sustrato, según su preparación superficial (Morales et al., 2012). Las partículas siguientes se unen entre sí a partir de anclaje mecánico y en algunos casos, el proceso de sinterización puede unificar el depósito. Los espacios de aire atrapado entre los splats dan lugar a cierta porosidad en el recubrimiento. Esta porosidad puede ser evitada al trabajar al vacío gracias a que aumenta la velocidad de las partículas y de esa manera lograr generar capas más densas.

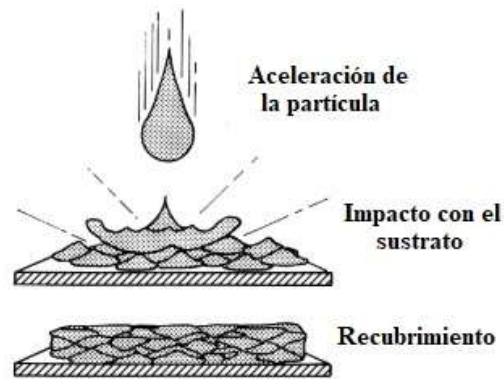


Figura 1. Representación de la formación del recubrimiento por medio de proyección térmica con polvos.(International & Society, 2004)

Los mecanismos por los cuales se adhieren las partículas son :1) Unión mecánica (Choque entre la partícula fundida y a rugosidad de la superficie), 2) Unión metalúrgica (Zona de compuesto intermedio entre el material proyectado y el sustrato) y 3) Unión física (Debido a las fuerzas de Van der Waals entre el depósito y sustrato) (Morales et al., 2012).

Los procesos de rociado térmico han sido optimizados para obtener recubrimientos con propiedades dadas de acuerdo con una serie de especificaciones. El paso inicial es la elección de los parámetros relacionados como la materia prima, el flujo de alimentación y la morfología de los polvos (Pierlot, Pawlowski, Bigan, & Chagnon, 2008).

2.4 Características de los recubrimientos a partir de proyección térmica

Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica poseen una gran aplicabilidad dado que protegen al sustrato del medio mejorando la resistencia a la corrosión, desgaste y al mismo tiempo que pueden ser utilizados como barreras térmicas, según la naturaleza del material de recubrimiento. La determinación de las propiedades mecánicas por separado del sustrato es un

proceso complejo debido a los pequeños espesores y la dificultad de remover el recubrimiento de la superficie manteniendo su integridad (J.M.Guilemany, J.M.Miguel, & Vizcaíno, 2002).

Las capas elaboradas por protección térmica poseen una alta porosidad, que produce una reducción significativa las propiedades de las deposiciones, por lo que es necesario obtener una disminución de la porosidad generando una mayor vida de servicio del recubrimiento aplicado a los componentes (S. Dong et al., 2013).

La adhesión es muy importante para determinar la vida entre el sustrato y el recubrimiento, y esta depende de la superficie de preparación, la distribución de esfuerzos residuales en y sobre el recubrimiento. Dado que los recubrimientos poseen una naturaleza cerámica su falla puede ocurrir de manera sencilla en la interfaz, razón por la cual no debe existir una gran diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del sustrato metálico y el recubrimiento cerámico, estos deben estar apropiadamente unidos para que puedan proteger correctamente los componentes en servicio.

La resistencia al desgaste del recubrimiento cerámico puede ser solamente lograda si el sustrato se encuentra correctamente adherido, caso contrario podría darse un desgaste acelerado del sustrato debido al desprendimiento de la capa cerámica (S. Dong et al., 2013).

El uso de polvos nanoestructurados disminuye los tamaños de los defectos y los tamaños de grano. Un tamaño de grano fino podría suprimir la transformación de fases y la aparición de microgrietas. Una microestructura compuesta de splats y partículas parcialmente fundidas mejora la resistencia a la fractura del recubrimiento debido a que estas últimas pueden detener la propagación de las grietas (S. Dong et al., 2013).

2.5 Resistencia a la corrosión

El contacto del medio ambiente sobre los metales generalmente da lugar a un proceso de corrosión produciéndose un deterioro del metal a partir de una serie de reacciones químicas y electroquímicas superficiales (Salinas, 2010). Una forma de frenar la degradación de los metales y generar una protección en ellos es mediante el uso de recubrimientos a partir de un “efecto barrera” que retarde la penetración del medio corrosivo hacia la interfase metal-recubrimiento (Montoya, Vargas, & J.A. Calderón, 2009).

El rociado térmico es una técnica de alta importancia en el área de la ingeniería de superficies debido a sus aportes de protección anticorrosivas de piezas con las cuales se logra un aumento de la vida útil y disminución del mantenimiento debido a su menor desgaste y deterioro. Cuando se requiere que los recubrimientos tengan buena resistencia a la corrosión se hace esencial minimizar la producción de grietas y poros en el recubrimiento lo cual se logra utilizando un ligante entre las partículas cerámicas y de mayor resistencia a sustrato con la finalidad de aislar el sustrato del medio corrosivo (Montoya et al., 2009).

3. Metodología experimental

3.1 Caracterización de los polvos cerámicos

Los polvos cerámicos corresponden al equipo de polvos MEC 707TM y fueron usados como materia prima para manufactura de los recubrimientos. A estos se les realizó una caracterización para determinar la distribución granulométrica, la forma de las partículas y las fases cristalinas presentes.

La determinación de la distribución granulométrica fue realizada en el equipo Master Sizer 3000TM en húmedo, el cual funciona a partir de la utilización de la difracción laser. Para ello se utilizó una pequeña muestra de polvo que fue dispersada en un vaso de precipitado con 200 ml de agua destilada; el equipo genera rayos láser a partir de los cuales puede obtener la información necesaria para la determinación de un radio promedio de las partículas allí dispersas, generando un diagrama de distribución de tamaño de partícula.

La morfología de las partículas del polvo cerámico fue analizada en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) QUANTA FEG 650 con alto vacío y un voltaje de aceleración de 15 kV a partir del cual se analizó la forma de las partículas, haciendo uso de los detectores Everhart Thornley detector (ETD), antes del proceso de proyección lo cual afecta el proceso dada la velocidad del calentamiento de estas y la esfericidad que estas logren alcanzar durante el tiempo de residencia en la llama oxiacetilénica. Se hizo uso del detector EDAX APOLO X con resolución de 126,1 eV con el fin de determinar la composición química de las partículas allí presentes.

Se utilizó el equipo de Difracción de Rayos X (DRX) mediante el detector Lineal LynxEye con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos y luego de la proyección.

3.2 Preparación de muestras.

Como sustratos fueron utilizadas barras de acero al carbono de 25,4 mm de diámetro y 8 mm de altura. Se determinó la composición química del material base mediante Espectrometría de Emisión Óptica (OES) con un equipo Thermo Scientific ARL 3460 Metals Analyzer. Los sustratos fueron preparados desbastando su superficie hasta un lija #300 de SiC con el fin de homogeneizar la zona de deposición. Luego, se les realizó proceso de granallado con partículas de óxido de aluminio marrón #36 con el fin de eliminar óxidos y otras impurezas superficiales, como también obtener una rugosidad y el perfil de anclaje para manera lograr una adhesión entre las partículas proyectadas y el sustrato. La rugosidad superficial obtenida por el proceso de granallado fue medida mediante el Rugosímetro TR 100.

3.3 Elaboración del recubrimiento

Los recubrimientos de Cr_2O_3 fueron elaborados mediante proyección térmica por combustión utilizando el equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II a partir del cual, con dos relaciones de mezcla de O_2 y C_2H_2 se alcanzaron dos tipos de llamas diferentes; la primera denominada OXIDANTE, dada por una relación de oxígeno/acetileno de 35/40, mientras que la segunda llama, denominada NEUTRA, se utilizó una relación de oxígeno/acetileno de 25/40. La denominación como neutra de la segunda llama fue hecha para efectos del presente

trabajo, sin embargo, para verificarla se deben medir los flujos masicos de acetileno y oxigeno con otros dispositivos.

Para ambos casos fue utilizado un distribuidor de polvos PF-700 en el cual se mantuvo una velocidad de rotación del cilindro de distribución de 14,22 rpm logrando obtener un flujo de polvo de 21,08 g/min. El flujo de aire y de nitrógeno también fue constate siendo un valor de 20 psi para ambos. Los polvos cerámicos fueron precalentados durante 45 minutos a 105°C con el fin de eliminar cualquier humedad residual presente en ellos y lograr emitir un flujo constante en el distribuidor de polvos y en las mangueras de distribución.

El manejo del equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II se logró utilizado el software AMC 4030 a partir del cual se generó una rutina de movimiento para el brazo mecánico XY y de esa manera depositar recubrimientos homogéneos sobre la superficie del sustrato.

Los sustratos fueron ubicados perpendicularmente a 90 mm de distancia de la antorcha, distancia desde la cual fueron proyectadas las partículas. Antes del proceso de proyección se generaron 2 pases de precalentamiento, con su respectiva llama, sobre los sustratos; luego se procedió a depositar 3 capas de recubrimiento de Cr_2O_3 a una velocidad promedio del brazo mecánico de 50 mm/s y una aceleración promedio de 200 mm/s²; finalizando con un pase de post calentamiento de los recubrimientos y dejando las muestras enfriar al aire durante media hora. Los códigos asignados a las muestras y los parámetros utilizados para elaborar los recubrimientos son descritos en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

Tabla 1.

Codificación de las muestras recubiertas.

Condición de llama	Código de la Muestra
Oxidante	O1
Neutra	N1

Tabla 2.

Parámetros del proceso de elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por llama.

Parámetro	Tipo de llama	
	Oxidante	Neutra
Presión de aire [psi]	20	20
Presión de oxígeno [psi]	35	25
Presión de acetileno [psi]	40	40
Presión de nitrógeno [psi]	20	20
Distancia de proyección [mm]	90	90
Velocidad de barrido [mm/s]	50	50
Aceleración de barrido [mm/s ²]	200	200
Flujo de distribución [g/min]	21,06	21,06
Frecuencia de rotación [rpm]	14,22	14,22

3.4 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de los recubrimientos fue realizada en las muestras O1 y N1 recubiertas. Estas fueron montadas en resina epóxica manteniendo una relación resina-catalizador 4:1 y se dejaron secar durante 24 h en su respectivo molde.

Luego del montaje las muestras fueron cortadas utilizando el equipo ISOMET Buhler, el cual maneja un disco de diamante permitiendo de esa manera realizar un corte con gran exactitud para mantener la estructura y adherencia del recubrimiento sobre las muestras. Posterior a ello se realizó el desbaste de las muestras en lijas #120 de SiC hasta #1500 de SiC con el fin de eliminar las líneas

residuales del corte. El proceso de pulido se realizó con pasta de diamante de 3 y 1 μm , respectivamente, utilizando aceite de oliva como agente lubricante entre el paño de pulido y la muestra con el fin de evitar sobre calentamiento por fricción entre las partículas abrasivas y la muestra a preparar; el uso de la pasta de diamante fue requerido gracias a la superior calidad final que esta genera sobre la muestra y debido a la gran resistencia al desgaste que posee el Cr_2O_3 . El anterior procedimiento de preparación metalográfica se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM E1920 (ASTM, 2016).

Los análisis realizados a la sección transversal de las muestras recubiertas fueron realizados utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) donde se determinó el espesor real de la capa recubierta, su microestructura, porosidad y a partir del uso del sensor EDAX APOLO X, la composición química en el mismo. La porosidad presente en el recubrimiento fue determinada por análisis de imagen de acuerdo con la norma ASTM E2109 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014).

En las muestras designadas O1 y N1 se realizó el análisis de la microestructura superficial del recubrimiento, a partir del uso del SEM e igualmente se realizó análisis a la composición química del recubrimiento al hacer uso de la técnica Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDS).

Por otro lado, las muestras O1 y N1, posteriormente a las pruebas electroquímicas, fueron analizadas superficialmente a partir de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) luego de aplicarse un recubrimiento delgado de oro con el fin de permitir una correcta visualización del área a analizar; esta caracterización se hizo transcurridas las 672 h de la caracterización electroquímica con el fin de evidenciar productos de la corrosión en las muestras, y la naturaleza química de estos a partir del uso del detector EDAX APOLO X.

3.5 Caracterización electroquímica

La capacidad protectora de los recubrimientos fue evaluada en las muestras designadas como O1 y N1 haciendo uso del potenciostato/galvanostato GAMRY Interface 1000TM acoplado en una celda electroquímica la cual consistía en :1) El sustrato de acero recubierto con Cr₂O₃ usado como electrodo de trabajo, 2) Un contraelectrodo de platino, 3) Un Electrodo Calomel Saturado (ECS) usado como electrodo de referencia y 4) Un electrolito acuoso de 3,5 % p/p de NaCl. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de 1 cm² correspondiente a una zona recubierta completamente de la muestra a analizar.

Con el fin de determinar la habilidad para evitar la penetración del electrolito hacia el sustrato fue realizada la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) siguiendo lo estipulado en la norma ASTM G106-89 (ASTM International, 2015). Se aplicó una señal de potencial sinusoidal de 10 mV el cual fue aplicado con frecuencias que variaron entre 100 kHz y 0,001 Hz. Los ensayos fueron llevados a cabo con intervalos de 168 h entre las cuales se mantuvo expuesta la superficie del recubrimiento al electrolito hasta completar un total de 672 h de exposición, tiempo en el que se realizaron las pruebas potenciodinámicas, debido al carácter destructivo que conllevan estas. Los ensayos potenciodinámicos se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM G59 (ASTM International, 2014) aplicando un voltaje inicial de -0,3 V hasta un voltaje final de + 0,3 V sobre el potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de escaneo de 0,167 mV/s, para de esa manera obtener las respectivas curvas de polarización y los parámetros cinéticos.

El software EC-LABTM se usó como herramienta de apoyo para ajustar los datos experimentales de las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a los modelos planteados.

3.6. Ángulo de contacto

Para la medición del ángulo de contacto generado entre las muestras O1 y N1 recubiertas con Cr_2O_3 se hizo uso del sistema de medición de ángulo de contacto basado en video Dataphysics OCA 15 EC utilizando como líquido de medición la solución al 3,5 % en peso de NaCl con el fin estudiar y medir la respuesta superficial que poseía el recubrimiento al entrar en contacto con esta solución. Se utilizaron los recubrimientos elaborados a partir de diferentes llamas; la velocidad de dosificación utilizado para el goteo fue de 0,10 $\mu\text{L/s}$.

4. Resultados y análisis

Los resultados de las respectivas pruebas y sus análisis fueron divididos en 4 secciones donde se presenta la caracterización del sustrato y de los polvos cerámicos, la caracterización microestructural de los recubrimientos, la evaluación de la resistencia a la corrosión de las capas y la medida del ángulo de contacto obtenido entre los dos tipos de capas depositadas sobre los sustratos.

4.1. Caracterización del sustrato y de los polvos de Cr_2O_3

A partir del análisis de composición química efectuado en el sustrato de acero se pudo determinar y verificar que este correspondía a un acero AISI-SAE 1020, el cual es un acero de bajo carbono

dado que su porcentaje es menor al 0,25% como se muestra en la Tabla 3, es útil para aplicaciones generales y posee alta soldabilidad, además de ser un acero económico (Dwivedi, Lepková, & Becker, 2017).

Tabla 3.

Composición química del sustrato.

Muestra	Composición química elemental (%peso)				
	C	Mn	S	P	Si
Sustrato	0,23	0,56	2,00E-04	9,00E-03	0,21
Acero AISI-SAE 1020	0,18-0,23	0,3-0,6	0,05 máx	0,04 máx	0,15-0,3

La rugosidad inducida sobre la superficie de los recubrimientos a partir del proceso de granallado fue de $3,38 \pm 0,21 \mu\text{m}$, esta rugosidad resulta útil para generar un correcto perfil de anclaje entre las partículas proyectadas y el área a depositar.

Por otro lado, la evaluación de las partículas por medio del difractograma se logró determinar los patrones de difracción de los polvos permitiendo evidenciar que los polvos son policristalinos reproduciéndose las fases cristalinas correspondientes a Cr_2O_3 (Eskolaíta) como se muestra en la Figura 2 y las cuales corresponden al sistema romboédrico del Cr_2O_3 carta JCPDS No:04-001-9278 (Babu et al., 2018). De igual manera se evidencia la presencia de las mismas fases cristalinas en el recubrimiento ya depositado como se muestra en la Figura 2, por lo cual el proceso de proyección no generó un cambio cristalino en el material al depositar. Las muestras luego del proceso de recubrimiento pueden observarse en el Apéndice A, donde se aprecia el cambio de coloración que identifica a cada llama.

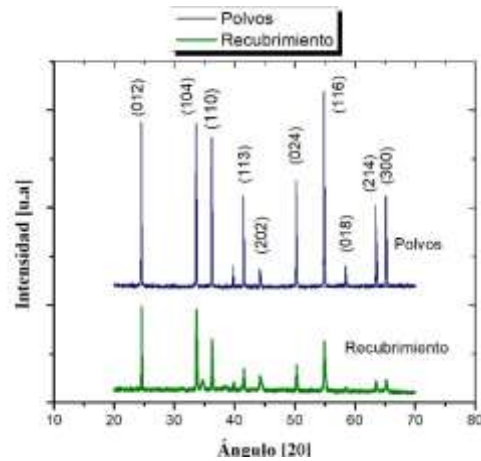


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X, representativos de los polvos cerámicos y del recubrimiento de Cr₂O₃.

La determinación de la distribución de tamaño de partícula permitió observar una homogeneidad entre el tamaño de partículas como se muestra en la Figura 3, formando una distribución de Gauss y obteniendo un $d_{10}=13,6 \mu\text{m}$, $d_{50}=26,7 \mu\text{m}$ y $d_{90}=51,8 \mu\text{m}$, siendo este un aspecto muy importante dado que el tamaño de partícula tiene un gran efecto en el enlace entre las gotas de depósito y el sustrato además de la homogeneidad de la formación del recubrimiento disminuyendo la porosidad. Además al disminuir el tamaño de partícula, se genera una mejor resistencia a la corrosión dada su menor porosidad y mejor resistencia de unión (Yusoff, Ghazali, Isa, Daud, & Muchtar, 2013).

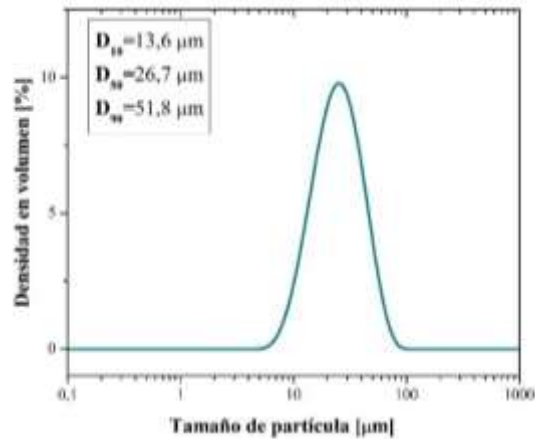


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos cerámicos.

Para la correcta caracterización de los polvos cerámicos se evaluó la morfología que estos poseen a partir del SEM, como se observa en la Figura 4, a partir del cual pudo determinarse que estas poseen una morfología irregular no angular con bordes suavizados y se observa la presencia de aglomerados partículas dado el proceso de fabricación de estos polvos. La morfología no angular presente se debe a su método de fabricación (por molienda) o al desgaste ocasionado entre ellas mismas dado que al poseer elevada dureza y resistencia al desgaste está generando de esa manera un roce abrasivo entre las partículas similar al proceso de molienda autógena (GALVE & ISALGUÉ, 2017).

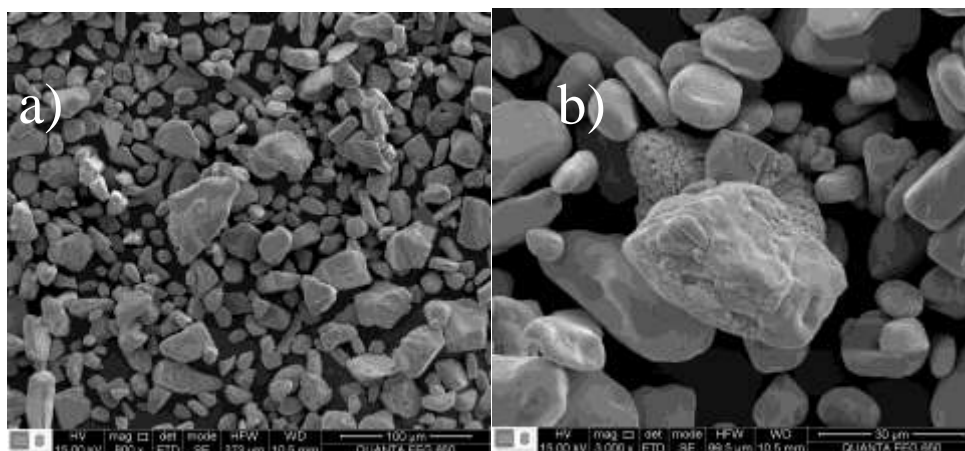


Figura 4. Micrografías SEM de los polvos cerámicos utilizados en la proyección térmica.

4.2 Microestructura de los recubrimientos.

La estructura generada en la sección transversal del recubrimiento de la muestra O1 , como se observa en la Figura 5a, está compuesta por la formación de una estructura tipo laminar con microgrietas y porosidades generadas por gases atrapados entre material de depósito, falta de unión entre partículas proyectadas y falta de fusión del polvo lo cual proporciona la formación de espacios vacíos o faltas de enlace (Yusoff et al., 2013). Esta se debe al proceso en que las gotas fundidas impactan el sustrato a alta velocidad lo que conlleva al aplastamiento de la mismas, proceso que continua hasta que se hayan depositado las partículas faltantes para la formación de la capa (Dorfman, 2018).

En la Figura 5b puede observarse la mayor heterogeneidad presente en la sección transversal del recubrimiento de la muestra N1 debido a que las partículas impactan en estado fundido y semi fundido dado que el óxido de cromo tiene una temperatura de fusión de 2535°C , aspecto que puede ser equilibrado con una correcta distribución de tamaño de partículas dado que entre menor sea el tamaño, estas requerirán una menor energía térmica y un menor tiempo de vuelo para fundirse completamente (Pinzón et al., 2018)

En la superficie del recubrimiento O1 y N1, como se presenta en la Figura 5c y Figura 5d respectivamente, se evidencian los denominados “splats” producto del esparcimiento de la gota sobre la superficie preparada al impactar siendo la pieza básica de construcción estructural de los recubrimientos por proyección térmica. Las partículas antes de impactar con el sustrato tienden a ser esféricas debido a su proceso de fusión y aumento de energía cinética, por lo tanto es posible observar secciones en las cuales se vea un esparcimiento homogéneo desde el centro de los splats (International & Society, 2004).

Al observar la Figura 5, se pueden detectar una serie de grietas superficiales sobre los splats debido a la contracción térmica durante el proceso de solidificación (Dimate Castellanos et al., 2017), en ambas capas recubiertas; sin embargo la muestra N1 (Figura 5d) posee una mayor cantidad de microgrietas visibles lo cual corrobora el hecho de que las partículas no se encuentren totalmente fundidas al momento de impactar y se generen microgrietas en toda su estructura; se observa la formación de cristales, debido a la solidificación, en la superficie del recubrimiento. La muestra O1 (Figura 5c) presenta una estructura más compacta generada por splats de menor tamaño con pequeñas microgrietas debido a la naturaleza frágil del material de recubrimiento.

Los espesores promedio de capa obtenidos en las muestras O1 y N1 se pueden observar en la Tabla 4 a partir de la cual es posible apreciar que los mayores espesores de capa fueron generados en la muestra N1, la cual fue elaborada utilizando una llama denominada neutra de tal manera que el espesor es 1,86 veces mayor que el generado en la muestra O1. Este fenómeno es debido a que a pesar que la llama neutra sea aquella que alcance la mayor temperatura, esta posee una zona primaria de menor longitud, la cual es la zona más caliente en la llama y es producida por la reacción química entre el oxígeno y el acetileno, a diferencia de la llama oxidante la cual posee una zona más amplia permitiendo de esa manera que a partir de un tiempo de vuelo o residencia de la partículas dentro de la llama estas puedan fundirse en mayor cantidad generando splats más delgados debido a su menor viscosidad (Cadavid, Parra, & Vargas-Galvis, 2016).

De igual manera, la Tabla 4 presenta los porcentajes de porosidad obtenidos utilizando el software de análisis de imagen *Image J* a partir del cual se pudo determinar que los recubrimientos generados por la llama oxidante (Muestra O1) fueron aquellos con una menor porosidad (2,54%) debido a la alta tasa de fusión de partículas que al impactar contra los sustratos llenan los espacios entre capas proyectadas mejorando la compactación (International & Society, 2004).

Tabla 4.

Espesor y porosidad promedio de los recubrimientos de Cr₂O₃.

Muestras	Espesor promedio (μm)	Desviación estándar del espesor (μm)	Porosidad promedio (%)	Desviación estándar de la porosidad (%)
O1	114,95	10,96	2,54	1,02
N1	214,60	1,41	4,47	0,43

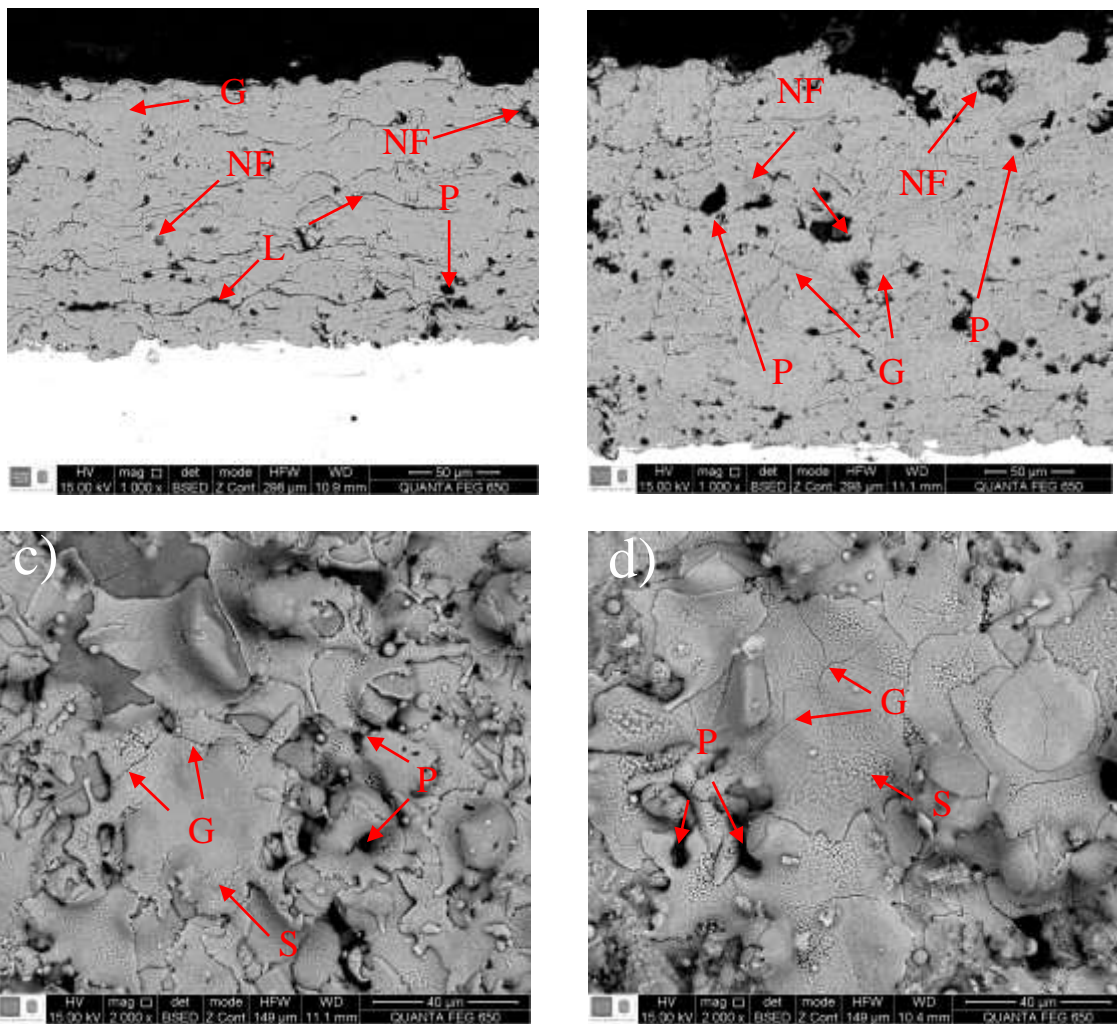


Figura 5. Micrografías de la sección transversal y la superficie de los recubrimientos generados por proyección térmica. P: Porosidad, G: Microgrieta, NF: Partícula no fundida, L: Lamel, S: Splat. (a) Sección transversal muestra O1, (b) Sección transversal muestra N1, (c) Superficie muestra O1, (d) Superficie Muestra N1.

4.3 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos

La caracterización de la capacidad protectora de los recubrimientos fue evaluada en primera instancia a partir de los resultados obtenidos por ensayos EIS luego de 24, 168, 336, 504 y 672 h de exposición continua en un electrolito de 3,5% en peso de NaCl a partir del cual se obtuvieron las gráficas de Nyquist en la Figura 7 y las gráficas de Bode (Ver el Apéndice B).

A partir del estudio de las gráficas de Nyquist fue posible determinar diferentes parámetros, como la resistencia a la polarización (R_p), siendo esta proporcional a la resistencia a la corrosión y está dado por la formación de una tendencia semicircular en la impedancia cuando se evalúan a bajas frecuencias. Esta además provee información de la estimación del recubrimiento, proporcionando información de la velocidad de los procesos que allí ocurren y cual de todos ellos controla el proceso de deterioro (Bedoya Lora, F. E. & Calderón Gutiérrez, 2012).

Los gráficos de Nyquist son representados por los componentes real Z' e imaginario Z'' de la impedancia, a diferencia de los gráficos de Bode los cuales identifican claramente la frecuencia y de esa manera brindan toda la información acerca del ensayo de EIS, son presentados principalmente en torno al módulo de la impedancia $|Z|$ vs frecuencia y menos (-) ángulo de fase vs frecuencia.

Con el fin de explicar los procesos de corrosión que se producen en los recubrimientos cerámicos realizados por proyección térmica varios autores (Vargas, Ageorges, Fauchais, López, & Calderon, 2013)(Pinzón et al., 2018)(Babu et al., 2018), han propuesto varios circuitos equivalentes siendo el que se presenta en la Figura 6 el más utilizado y el cual fue utilizado para determinar los parámetros en el mismo.

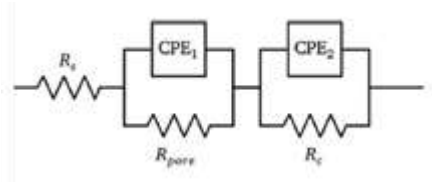


Figura 6. Circuito equivalente para pruebas de EIS de recubrimientos elaborados por proyección térmica por llama ensayados en solución de 3,5% en peso de NaCl (Pinzón et al., 2018).

Los resultados de EIS presentaron dos bucles, el primero muy pequeño a altas frecuencias y el segundo muy grande a bajas frecuencias como se muestra en la Figura 7.

Haciendo uso del circuito equivalente, propuesto anteriormente en la Figura 6, fue posible ajustar los resultados con el fin de determinar los parámetros presentes en el circuito. El circuito posee tres resistencias: la resistencia de la solución (R_s), la resistencia al flujo de corriente a través de los poros (R_{pore}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_c). La resistencia a la polarización del recubrimiento se definió como la suma de R_{pore} y R_c . De igual manera el circuito contiene dos elementos de fase constante, CPE1 y CPE2 que se relacionan con el recubrimiento y el sustrato respectivamente, en lugar de capacitores ideales con el fin de mejorar el ajuste en la simulación dado que la morfología de estos recubrimientos es muy heterogénea dada la porosidad y las microgrietas presentes en la microestructura (Pinzón et al., 2018). El ajuste en las pruebas fue determinado obteniendo un valor de χ^2 , definido como el cuadrado de la desviación estándar entre el dato original y el dato ajustado, del orden de 10^{-2} como mínimo.

Los resultados de resistencia a la polarización obtenidos de las pruebas de EIS de los recubrimientos de las muestras O1 y N1 se muestran en la Tabla 5 y de igual manera las curvas de Nyquist se presentan en la Figura 7.

Tabla 5.

Valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos de los ensayos de EIS a diferentes tiempos de exposición.

Muestra	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
	24 h	168 h	336 h	504 h	672 h
O1	5010,8	5206,4	5857,9	5636,4	5449,1
N1	1415,8	1645,6	1884,0	2059,4	1946,6

El comportamiento de las gráficas de Nyquist de la Figura 7 permite determinar el carácter más protector que posee el recubrimiento de la muestra O1 frente a la muestra N1 durante cada ensayo logrando una resistencia del más del doble en todos los tiempos de ensayo como se puede corroborar en la Tabla 5 antes descrita. El comportamiento de la resistencia a la polarización del recubrimiento se incrementa hasta llegar a su valor máximo ($5857,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a las 336 horas de exposición (Ver Fig.7c) y disminuyendo progresivamente posterior a ello; este comportamiento lo comparte la muestra N1, sin embargo, esta incrementa su resistencia a la polarización hasta las 504 horas ($2059,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Ver Fig. 7d) y luego procede a disminuir su valor. Este comportamiento se le atribuye a un aumento del grado de permeabilidad en los recubrimientos después de transcurrido los diferentes tiempos.

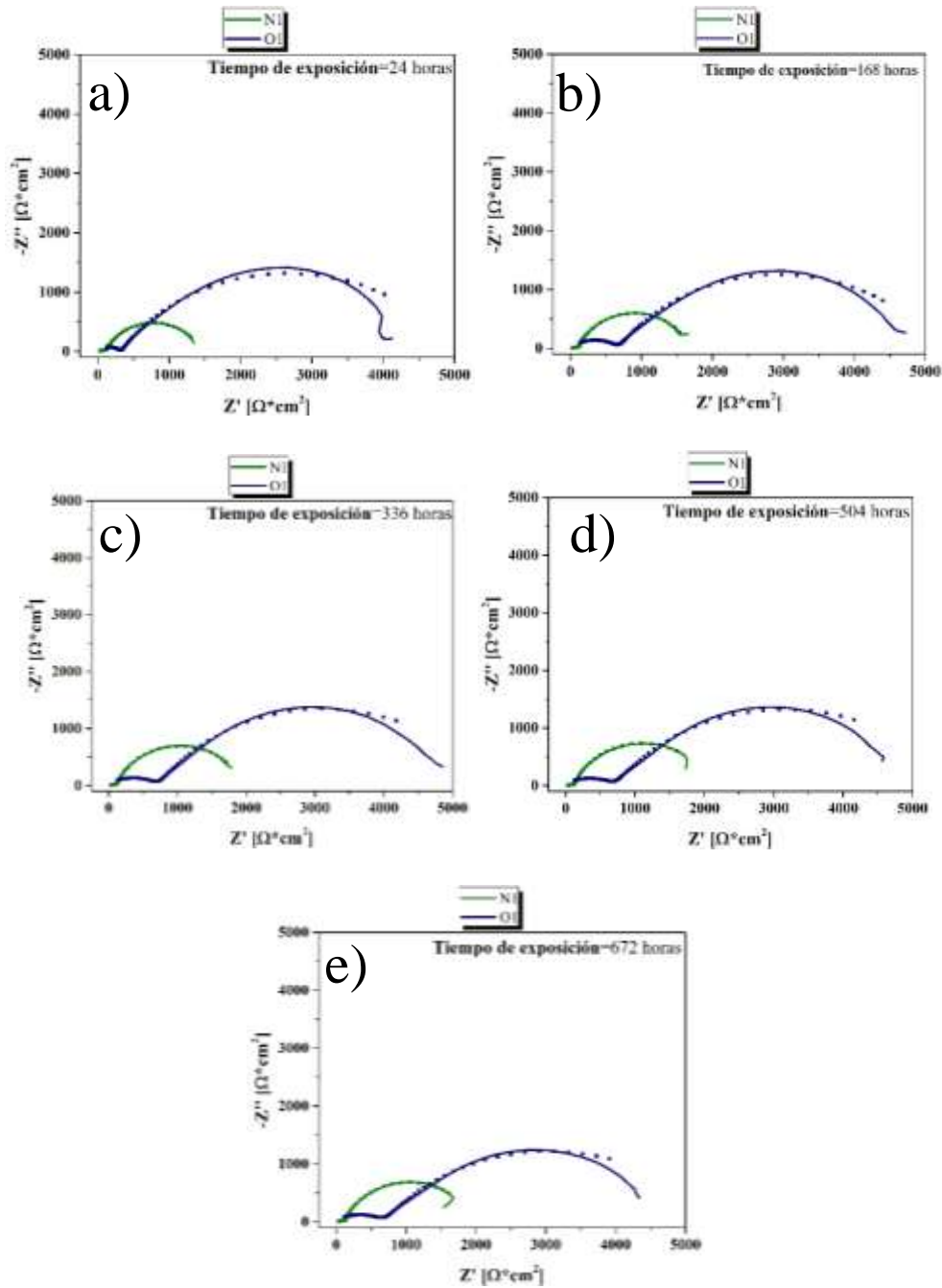


Figura 7. Gráficos de Nyquist de los ensayos realizados a los recubrimientos de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición. (a) 24 h de exposición, (b) 168 h de exposición, (c) 336 h de exposición, (d) 504 h de exposición y (e) 672 h de exposición.

Por otro lado para determinar la resistencia a la polarización de los recubrimientos fue necesario hallar el módulo de la impedancia $|Z|$ a la más baja frecuencia del ensayo (0,001 Hz) y de acuerdo

a los gráficos de Bode (Ver Apéndice B) y se observa que el mayor módulo de impedancia de la muestra O1 fue de $4866 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a las 336 h de exposición el cual nos determina una buena resistencia a la corrosión, sin embargo este presenta su mayor ángulo (36°) de fase a las 24 h de exposición tiempo del cual disminuye drásticamente y su bucle semicircular se desplaza a frecuencias más bajas lo que supone un proceso de corrosión en la interfaz recubrimiento-solución que posteriormente fue desacelerado. La muestra N1 presenta un mayor módulo de impedancia a las 336 h de exposición ($1811 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e igualmente su mayor ángulo de fase ($48,33^\circ$) el cual disminuye en los siguientes ensayos de manera progresiva al igual que un ligero desplazamiento de su bucle semicircular indicando un proceso de corrosión.

A partir de lo anteriormente mencionado, se puede considerar que los procesos de corrosión se aceleran luego de las 336 h de exposición, a lo que le precede la aparición de bajas cantidad de productos de corrosión a través de los poros y microgrietas de la estructura del recubrimiento; estos productos se terminan depositando en la superficie del recubrimiento y se pudieron observar por medio del SEM (Ver Apéndice C). Esta capa de óxido cumple la función de capa barrera y evita que continúe la difusión del ion cloruro (Tian, Wang, Zhang, & Yang, 2009).

Los resultados de las pruebas potenciodinámicas a partir del método de extrapolación por Tafel sobre los recubrimientos expuestos durante 672 h en solución de 3,5% en peso de NaCl se muestran en la Figura 8.

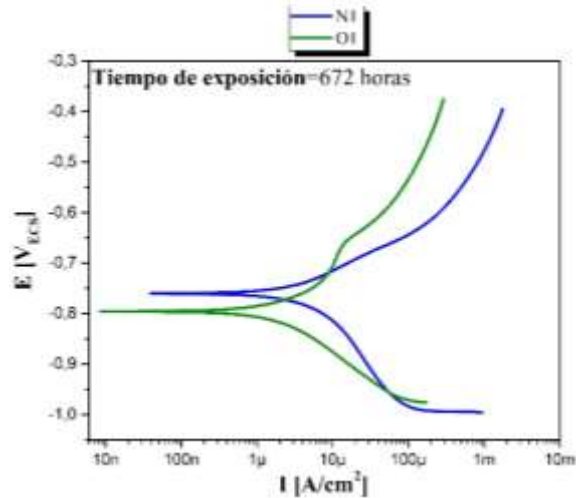


Figura 8. Curva de Tafel de recubrimientos de Cr_2O_3 en solución de 3,5% en peso de NaCl.

Para la determinación de las pendientes anódicas (β_A) y catódicas (β_C) se tomó un intervalo de 50 mV a partir del potencial de corrosión (E_{corr}), a partir del cual se las muestras fueron evaluadas por control por activación dada la similitud de los valores de las pendientes.

La muestra N1 obtuvo un valor de potencial de corrosión mucho más noble, es decir termodinámicamente se corroerá menos, sin embargo, la muestra O1 presenta la menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), luego de 672 h de exposición, lo cual es un indicio de que la cinética de los procesos de corrosión es mucho más lenta que en la muestra N1.

Los parámetros electroquímicos del proceso de disolución activa fueron determinados, al igual que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión de las muestras a partir de la ecuación de Stern-Geary (Jones, 1972).

Para el cálculo de la i_{corr} se utilizó la Ecuación 1.

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2,303 \cdot (\beta_A + \beta_C)} \frac{1}{R_P} = \frac{B}{R_P} \quad (1)$$

Una vez obtenida la densidad de corriente de corrosión fue posible determinar la velocidad de corrosión usando la Ecuación 2.

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{k \cdot i_{\text{corr}} \cdot EW}{\rho} \quad (2)$$

En donde B es la constante Stern-Geary, calculada de las pendiente catódica y anódica por el método de extrapolación de Tafel y Rp es la resistencia a la polarización calculada por los ensayos de EIS. El parámetro (i_{corr}) es la densidad de corriente de corrosión, (k) es la constante de Faraday ($3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{g} / \mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{year}$), (EW) es el peso equivalente =27,94 g/eq, y (ρ) es la densidad del material ($7,87 \text{ g/cm}^3$) (Pinzón et al., 2018). Los resultados obtenidos se presentan en la *Tabla 6*.

Tabla 6.

Parámetros obtenidos por pruebas potenciodinámicas de muestras expuestas a solución de 3,5% en peso de NaCl durante 672 h.

Muestra	Ecorr (mV)	icorr ($\mu\text{A/cm}^2$)	β_A (mV/dec)	β_C (mV/dec)	Velocidad de corrosión (mm/año)
O1	-796	4,10	99,40	106,50	0,05
N1	-760	15,53	105,20	205,20	0,18

Dados los resultados anteriores transcurridas las 672 h de exposición, se puede constatar que el recubrimiento de la muestra O1 posee una mayor capacidad de protección frente a la que brinda el de la muestra N1 dada su baja velocidad de corrosión la cual alcanza valores un poco superiores a los presentados por el cromo duro en 168 h de exposición ante la misma solución (Pinzón et al., 2018), presentando además como se observa en la Figura 8 de su curva anódica (Muestra O1) un ligero comportamiento de pasivación.

Como se muestra en la Figura 9, es apreciable la menor aparición de productos de corrosión sobre la superficie del recubrimiento en la muestra O1 (Ver Fig.9a), dada su mayor resistencia a la corrosión lo que se traduce en una menor velocidad de corrosión, dando lugar a una mayor efectividad como capa barrera para el transporte de los iones cloruro hasta la superficie del sustrato.

Es importante mencionar que el área de corrosión se ubica en el centro de la superficie del recubrimiento y tiene un área de 1 cm².



Figura 9. Imágenes de las muestras con productos de corrosión luego de exposición a 672 h de solución de 3,5% en peso de NaCl. (a) Muestra O1, (b) Muestra N1.

Finalmente, se observaron con el uso del SEM-EDS los productos de corrosión generados en los recubrimientos luego de las pruebas electroquímicas, donde se evidenció que estos emergen, desde la superficie del sustrato, a través de los poros y microgrietas en los recubrimientos, generando de esa manera una capa barrera de óxido de hierro (Ver Apéndice C) produciendo un llenado de algunos poros y grietas que evitan la difusión del ion cloruro. Sin embargo, en la muestra neutra se evidencia la presencia de una mayor cantidad de productos de corrosión, formados por óxidos de hierro principalmente, debido a su alta porosidad que evita la formación de una capa estable protectora del sustrato permitiendo la migración de los iones cloruro y una mayor corrosión del sustrato que la presentada en la muestra oxidante.

4.4 Ángulo de contacto

Finalmente para determinar el efecto de las características superficiales del recubrimiento en relación al contacto entre los agentes corrosivos y la superficie del recubrimiento, se evaluó el

ángulo de contacto entre estos, el cual es definido como la tangente entre la interfaz líquido-vapor donde se encuentra la superficie (Tejero-Martin, Rezvani Rad, McDonald, & Hussain, 2019), considerándose de esa manera aquellas superficies con ángulos de contacto mayores a 90° como hidrofóbicas. Las muestras O1 y N1 evaluadas presentaron un ángulo de contacto de $64,8^\circ$ y 35° respectivamente como se observa en la Figura 10. Este comportamiento se debe principalmente a que aquellos métodos que modifiquen la morfología de la superficie como lo es la proyección térmica, y aunque no se alcanzan niveles de hidrofobicidad, si es notable que la interacción entre el líquido y la superficie genera un mayor ángulo de contacto en la muestra O1 (Ver Fig. 10b) lo cual es atribuido a una menor rugosidad en la superficie debido a la presencia de splats bien fundidos con un alto grado de planicidad, a diferencia de los splats con un bajo grado de fusión en los recubrimientos elaborados a partir de la llama neutra. El efecto de este mayor ángulo de contacto entre la muestra O1 con respecto a la muestra N1, se relaciona de igual manera con la mejor resistencia a la corrosión que este presenta, dado que al menor contacto entre la superficie del recubrimiento y la solución disminuye la permeación de los iones cloruro a través de este. De esta forma, la muestra O1 presentó la mayor resistencia a la corrosión.

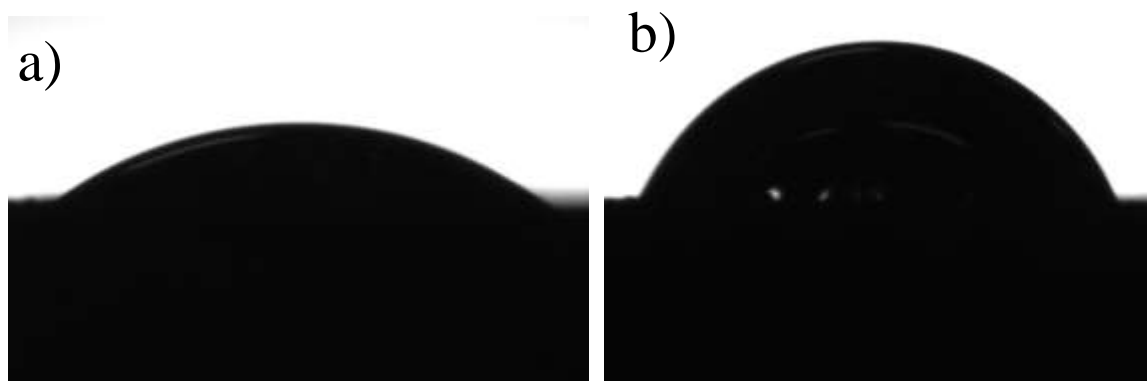


Figura 10. Ángulo de contacto generado por gotas de solución de 3,5% en peso de NaCl sobre recubrimientos de Cr_2O_3 generados por proyección térmica. (a) Muestra N1, (b) Muestra O1.

5. Conclusiones

Los polvos cerámicos utilizados como material a depositar estaban constituidos por Cr_2O_3 principalmente, además estar compuesto por partículas microestructuradas con una distribución de partícula caracterizada por tamaños $d_{10}=13,6 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 51,8 \mu\text{m}$ teniendo en cuenta que entre menor sea el tamaño de partícula, mayor será la eficiencia del proceso de fundición y de compactación; sus partículas poseen una morfología irregular no angular generada por la abrasión entre el contacto de las mismas partículas dada su alta resistencia al desgaste.

La utilización de la llama denominada oxidante genera recubrimientos más compactos con espesores promedios de $114,95 \mu\text{m}$ y porcentajes de porosidad iguales a $2,54\%$, debido a la mayor energía térmica de la llama o al mayor tiempo de vuelo de las partículas dentro de la llama lo cual da lugar a una mayor fusión y al mismo tiempo una mayor velocidad de impacto logrando estructuras laminares más delgadas y aplanadas junto con una estructura superficial más compacta, a partir de splats más pequeños que llenan aquellos espacios vacíos generados entre ellos.

Las capas que obtuvieron una menor velocidad de corrosión fueron las oxidantes, alcanzando velocidades de $0,05 \text{ mmpy}$, aproximadamente tres veces menor a los alcanzados con los recubrimientos elaborados por la llama neutra, dado que su estructura es más compacta y con menor cantidad de poros y microgrietas, logrando así generar una capa barrera de mayor calidad evitando el inicio de procesos de corrosión a partir del transporte de iones cloruro hasta la superficie del recubrimiento. Para ambos tipos de llamas la aplicación de estos recubrimientos

mejoró su capacidad protectora con respecto a la que presenta un acero de este tipo sin ningún tipo de recubrimiento, mejorando de esa manera su tiempo de vida útil frente a este medio corrosivo.

Finalmente, la estructura generada por los recubrimientos por llama oxidante presento ángulos de contacto de $64,8^\circ$ los cuales fueron mayores a los de la llama neutra logrando así un menor contacto entre la solución y la superficie debido a una morfología superficial, lo que se vio reflejado en su resistencia a la corrosión.

6. Recomendaciones

Dado que en el presente estudio se evaluaron recubrimientos manteniendo la cantidad de capas depositadas como constante se recomienda elaborar estudios multicapa con el fin de determinar la cantidad de capas más eficiente para mejorar la capacidad protectora de estos recubrimientos, además de la utilización de otro tipo de sustancias corrosivas con el fin de determinar la capacidad protectora de estos recubrimientos frente a otros medios.

Finalmente se recomienda elaborar un procedimiento generalizado para la elaboración de recubrimientos por medio de proyección térmica utilizando diferentes tipos de materiales cerámicos teniendo en cuenta que la preparación superficial del sustrato es una variable de vital importancia dado que esta generara el correcto perfil de anclaje entre el sustrato y el material a depositar.

Referencias Bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2014). ASTM E2109–01: Test Methods of Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. *Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings, 01*(Reapproved 2014), 1–8. <https://doi.org/10.1520/E2109-01R14.2>
- ASTM. (2016). Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings 1. *ASTM International, 03*(Reapproved 2014), 1–5. <https://doi.org/10.1520/E1920-03R14.2>
- ASTM International. (2014). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. *ASTM International, 97*(Reapproved), 1–4. <https://doi.org/10.1520/G0059-97R14.2>
- ASTM International. (2015). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. G106-89 (2015). *ASTM*. <https://doi.org/10.1520/G0106-89R10.2>
- Babu, P. S., Sen, D., Jyothirmayi, A., Krishna, L. R., & Rao, D. S. (2018). Influence of microstructure on the wear and corrosion behavior of detonation sprayed Cr₂O₃-Al₂O₃ and plasma sprayed Cr₂O₃ coatings. *Ceramics International, 44*(2), 2351–2357. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.203>
- Bedoya Lora, F. E. & Calderón Gutiérrez, J. a. (2012). Análisis De Los Parámetros Determinados Por Espectroscopia De Impedancia Electroquímica Para La Evaluación Del Desempeño De Pinturas. *Revista Colombiana de Materiales*, 1–16.
- Cadavid, E., Parra, C., & Vargas-Galvis, F. (2016). Estudio termo-físico de llamas oxiacetilénicas utilizadas en la proyección térmica. *Revista Colombiana de Materiales, 9*(9), 15–26.
- Cuervo Tafur, J., Delgado Lastra, J., Herrera builes, F. J., & Arroyave Posada, C. E. (1998). *Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia* (p. 38). p. 38. Retrieved from <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/cont/article/view/25545/21098>

- Dimate Castellanos, L. M., Olaya Flórez, J. J., & Alfonso Orjuela, J. E. (2017). Corrosion resistance of Cr₂O₃ coatings measured through EIS. *Ingeniería y Desarrollo*, 35(1), 17–37. <https://doi.org/10.14482/inde.35.1.8941>
- Dong, S., Song, B., Hansz, B., Liao, H., & Coddet, C. (2013). Microstructure and properties of Cr₂O₃ coating deposited by plasma spraying and dry-ice blasting. *Surface and Coatings Technology*, 225, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.016>
- Dong, Z., Zhou, T., Liu, J., Zhang, X., Shen, B., Hu, W., & Liu, L. (2019). Effects of pack chromizing on the microstructure and anticorrosion properties of 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 366(March), 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.022>
- Dorfman, M. R. (2018). *Thermal Spray Coatings*. 469–488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00023-X>
- Dwivedi, D., Lepková, K., & Becker, T. (2017). Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. *RSC Advances*, 7(8), 4580–4610. <https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
- Förg, A., Blum, M., Killinger, A., Moreno Nicolás, J. A., & Gadow, R. (2018). Deposition of chromium oxide-chromium carbide coatings via high velocity suspension flame spraying (HVSEFS). *Surface and Coatings Technology*, 351(March), 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.072>
- GALVE, D., & ISALGUÉ, A. (2017). *Técnicas de aplicación y viabilidad de recubrimientos cerámicos anti-desgaste para bombas de impulsión navales*. Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- He, N., Li, H., Ji, L., Liu, X., & Chen, J. (2019). Investigation of metal elements diffusion in Cr₂O₃ film and its effects on mechanical properties. *Ceramics International*, (October). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.173>
- International, A., & Society, T. S. (2004). Handbook of thermal spray technology. In *ASM International and the Thermal Spray Society*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- J.M.Guilemany, J.M.Miguel, & Vizcaíno, S. (2002). Evaluación De Propiedades Mecánicas En Recubrimientos Obtenidos Por Proyección Térmica. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002*, 443–450.
- Jones, D. A. (1972). On the So-Called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates. *CORROSION*, 28(5), 180–181. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.5.180>
- Kafkaslıoğlu Yıldız, B., Yılmaz, H., & Tür, Y. K. (2019). Evaluation of mechanical properties of Al₂O₃–Cr₂O₃ ceramic system prepared in different Cr₂O₃ ratios for ceramic armour components. *Ceramics International*, 45(16), 20575–20582. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.037>
- Meneses, A., Velásquez, E., & Marulanda, J. (2007). Protección contra la corrosión por medio del rociado termico. *Scientia et Technica*, (34), 237–242. Retrieved from <http://www.doaj.org/doaj?func=abstract&id=301903>
- Montoya, J. E., Vargas, F., & J.A. Calderón. (2009). Evaluación de la Capacidad Protectora de Recubrimientos Ni-SiC y Ni-Co-W Depositados por Proyección Térmica. *Dyna*, (160), 200, 202 y 2005.
- Morales, J., Olaya, J., & Rojas, H. F. (2012). Una aproximación a la tecnología de proyección térmica. *AVANCES Investigación En Ingeniería*, 9(2).
- Pierlot, C., Pawlowski, L., Bigan, M., & Chagnon, P. (2008). Design of experiments in thermal spraying: A review. *Surface and Coatings Technology*, 202(18), 4483–4490. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.031>
- Pinzón, A. V., Urrego, K. J., González-Hernández, A., Rincón Ortiz, M., & Vargas Galvis, F. (2018). Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications. *Ceramics International*, 44(17), 21765–21773. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.273>
- Sachit, T. S., Nandish, R. V., & Mallikarjun. (2018). Thermal analysis of Cr₂O₃ coated diesel engine piston using FEA. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 5074–5081. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.086>

- Salinas, Q. C. (2010). Conceptos básicos de la corrosión. *Ingenio Libre*, 202. Retrieved from <http://www.unilibre.edu.co/revistaingeniolibre/revista5/articulos/Conceptos-basicos-de-la-corrosion-2.pdf>
- Tejero-Martin, D., Rezvani Rad, M., McDonald, A., & Hussain, T. (2019). Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings. In *Journal of Thermal Spray Technology* (Vol. 28). <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00857-1>
- Tian, W., Wang, Y., Zhang, T., & Yang, Y. (2009). Sliding wear and electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed nanocomposite Al₂O₃-13%TiO₂ coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 118(1), 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.06.035>
- Vargas, F., Ageorges, H., Fauchais, P., López, M. E., & Calderon, J. A. (2013). Permeation of saline solution in Al₂O₃-13wt.% TiO₂ coatings elaborated by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 220, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.038>
- Yusoff, N. H. N., Ghazali, M. J., Isa, M. C., Daud, A. R., & Muchtar, A. (2013). Effects of powder size and metallic bonding layer on corrosion behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coated mild steel in fresh tropical seawater. *Ceramics International*, 39(3), 2527–2533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.012>

Apéndices

Apéndice A. Imágenes de las muestras de acero recubiertas por proyección térmica.

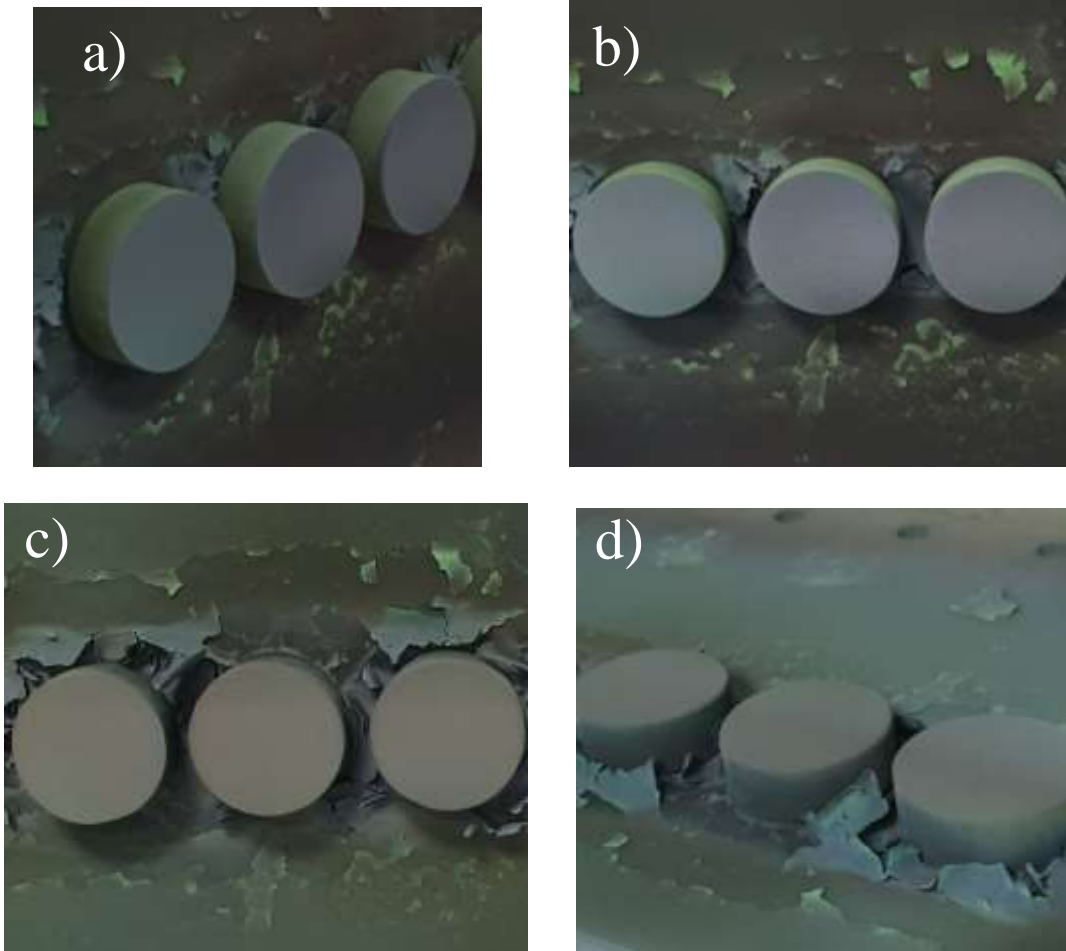


Figura 11. Fotografías de las muestras de acero luego del proceso de proyección térmica por llama con Cr_2O_3 . (a)(b) Probetas recubiertas usando llama oxidante, (c)(d) Probetas recubiertas usando llama neutra.

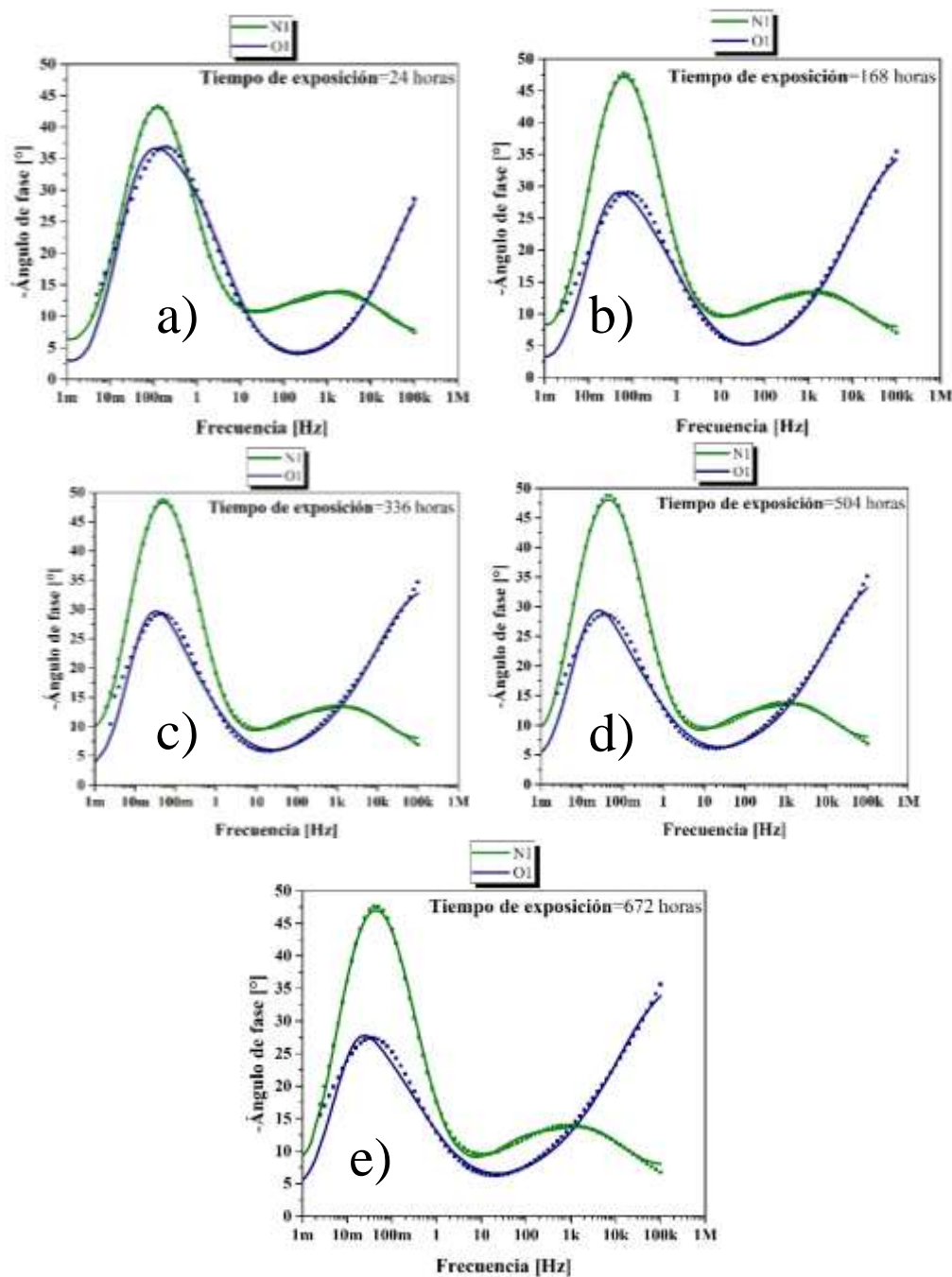
Apéndice B. Pruebas electroquímicas de los recubrimientos de Cr_2O_3 .

Figura 12. Diagramas de Bode de ángulo de fase vs frecuencia generados por las pruebas de EIS de los recubrimiento de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición en una solución de 3,5% en peso de NaCl. (a) 24 horas de exposición, (b) 168 horas de exposición, (c) 336 horas de exposición, (d) 504 horas de exposición y (e) 672 horas de exposición.

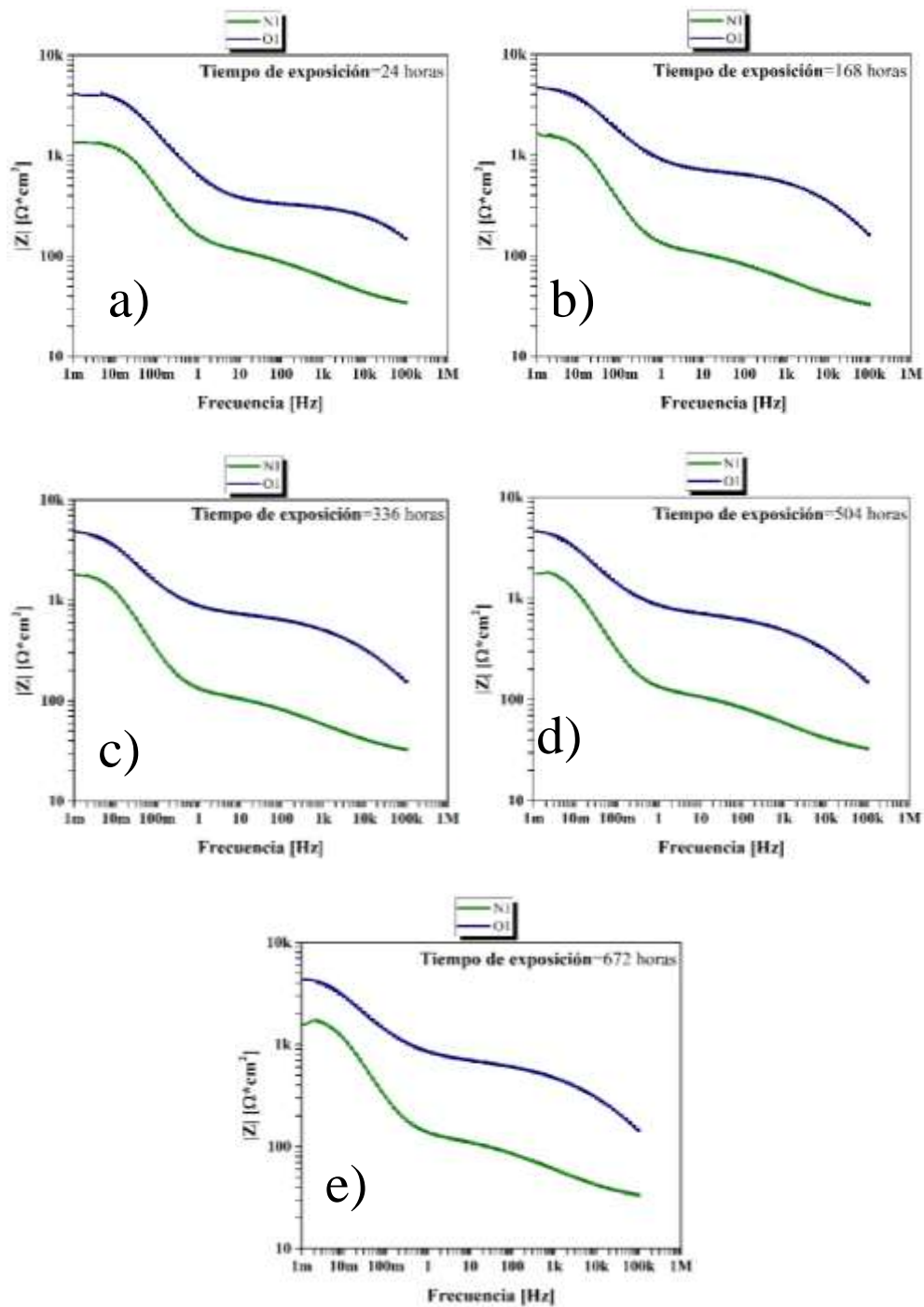


Figura 13. Diagramas de Bode del módulo de impedancia $|Z|$ vs frecuencia generados por las pruebas de EIS de los recubrimiento de Cr_2O_3 a diferentes tiempos de exposición en una solución de 3,5% en peso de NaCl. (a) 24 horas de exposición, (b) 168 horas de exposición, (c) 336 horas de exposición, (d) 504 horas de exposición y (e) 672 horas de exposición.

Apéndice C. Micrografías SEM y análisis EDS de los productos de corrosión.

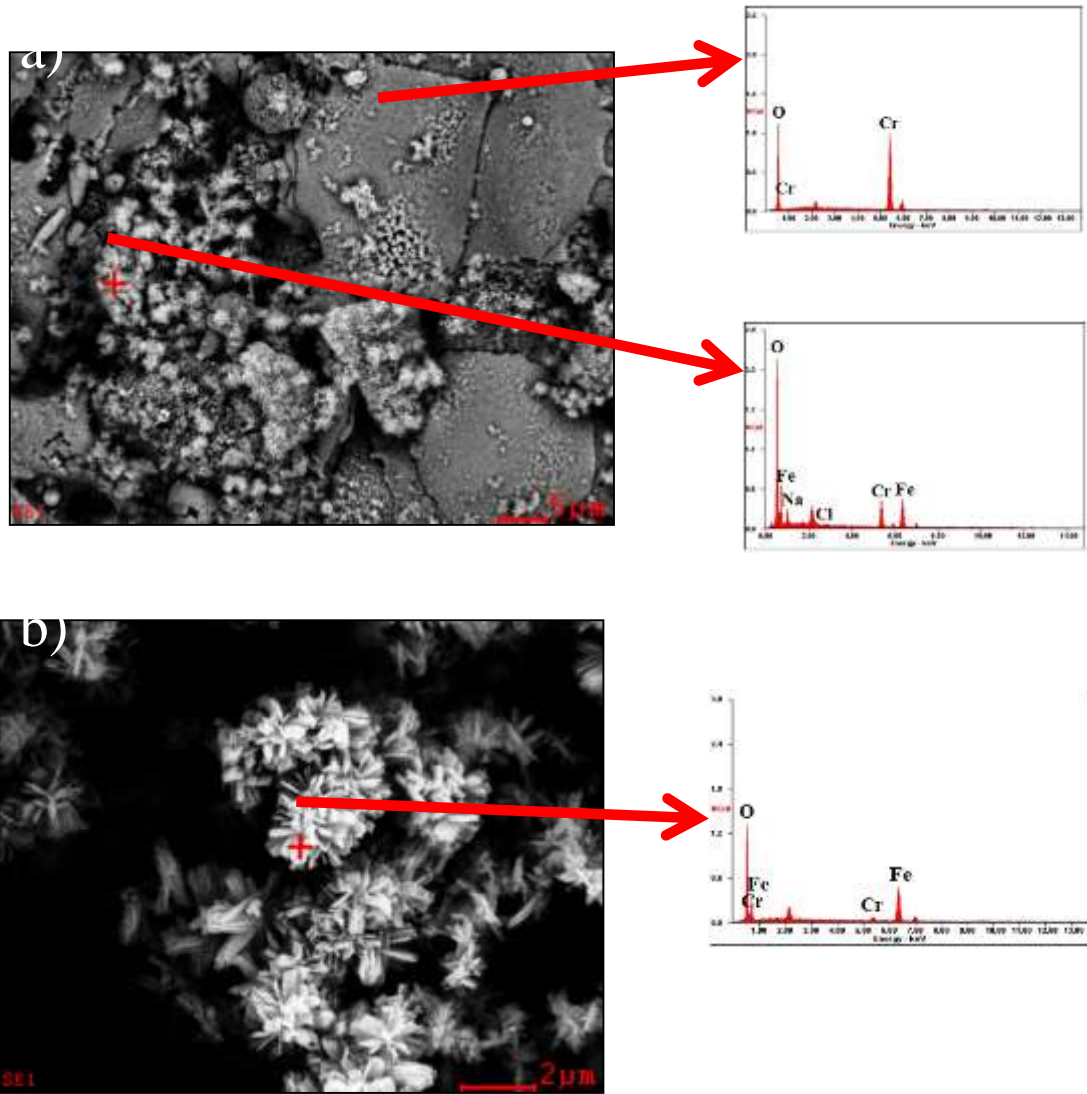


Figura 14. Micrografías por SEM y difractogramas de las muestras recubiertas con Cr_2O_3 con productos de corrosión luego de las pruebas de caracterización electroquímica. (a) Muestra O1 y (b) Muestra N1.